



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA



INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALINE SANTOS DE ALMEIDA

**ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE
COMPOSTOS INORGÂNICOS DE ENXOFRE, NITROGÊNIO
E CLORO
NA ATMOSFERA DE ÁREA DE INFLUÊNCIA
INDUSTRIAL NO RECÔNCAVO BAIANO**

SALVADOR - BAHIA
2012

ALINE SANTOS DE ALMEIDA

**ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE
COMPOSTOS INORGÂNICOS DE ENXOFRE, NITROGÊNIO
E CLORO
NA ATMOSFERA DE ÁREA DE INFLUÊNCIA
INDUSTRIAL NO RECÔNCAVO BAIANO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Vânia
Palmeira Campos

SALVADOR
2012

ALINE SANTOS DE ALMEIDA

**ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE
COMPOSTOS INORGÂNICOS DE ENXOFRE, NITROGÊNIO
E CLORO
NA ATMOSFERA DE ÁREA DE INFLUÊNCIA
INDUSTRIAL NO RECÔNCAVO BAIANO**

Aprovada _____/_____/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof Dr. Mauro Korn

Profª Drª Lícia Passos dos Santos Cruz

Profª Drª Vânia Palmeira Campos

SALVADOR
2012

DEDICATÓRIA

À Deus pela minha criação, por ter me dado amor, saúde, força e sabedoria para alcançar os meus objetivos.

Aos meus Pais Luis e Rita ((in memoriam), por todo amor, dedicação e educação.

Ao meu irmão Alan pelo seu companheirismo.

À Danilo por todo seu amor, companheirismo, paciência e compreensão em todos os momentos que estive ausente.

À todos os meus familiares pelo carinho, amizade e incentivo.

Aos meus sogros (Gisélia e Daniel) pelo apoio constante.

A minha orientadora, Vânia que acreditou no meu trabalho e estudo e me apoiou constantemente permitindo, desta forma, concluir mais uma etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal da Bahia;

Ao Instituto de Química;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química;

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudo;

À Prof^a. Dra. Vânia Palmeira Campos pela orientação, incentivo e apoio para realização deste trabalho;

À Prof. Dra. Lícia por todo apoio e colaboração;

A todos os professores da UFBA que contribuíram para minha formação profissional e pessoal;

À Elizabeth por ter acreditado no meu trabalho (IC) e ter contribuído muito para o meu aprendizado e desenvolvimento profissional e pessoal;

Aos meus amigos do LAQUAM, Jacqueline, Juliana, Joilma, Tadeu, Jomar, Lidiane, Franciele, Diego, Carol, Adriana por todo apoio dado para realização das amostragens e análises.

Ao técnico do LAQUAM Jorge pelo comprometimento, apoio e incentivo para realização das amostragens;

À todos colegas do LAQUAM que participaram e apoiaram este estudo;

À todos amigos da UFBA que fizeram e fazem parte da minha caminhada, muito obrigado a todos;

À Elionara pela sua amizade e incentivo constante para realização deste estudo;

Aos meus familiares por todo carinho, apoio e incentivo constante;

A todos o meu muito obrigado!

"Concedei-me, Senhor, a serenidade necessária para aceitar as coisas que não podemos modificar, coragem para modificar aquelas que podemos e sabedoria para distinguir umas das outras".

Oração da Serenidade.

RESUMO

Este estudo teve como principal objetivo caracterizar a atmosfera da principal área de influência industrial do Recôncavo Baiano, através da análise da especiação dos compostos inorgânicos de S, N e Cl na fase gasosa e particulada < 2 µm. O estudo foi realizado em seis estações de monitoramento: Barra do Jacuípe, Camaçari (Estação Gravatá), Lamarão do Passé, Candeias, São Francisco do Conde e Madre de Deus em outubro de 2010. As amostragens das espécies químicas estudadas foram feitas com: amostradores passivos (AP) para as espécies NO₂ e SO₂, tubos de difusão (denuder) revestidos com solução de ácido cítrico 1,0 x 10⁻² para amônia e 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ NaF para ácidos fortes (HCl, HNO₃ e H₂SO₄), este último em um sistema de termodifusão, também capaz de coletar em um denuder aquecido a 140°C sais de amônio termicamente instáveis (NH₄Cl e NH₄NO₃) e sobre uma membrana de policarbonato, partículas < 2 µm, estável àquela temperatura. A metodologia analítica utilizada para determinação das espécies foi cromatografia iônica (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ como representantes dos compostos de SO₂, dos ácidos fortes, de sais de amônio na fase gasosa e particulada < 2 µm) e espectrofotometria molecular usando o método Griess-Saltzman (λ = 540 nm) e o método Azul de indofenol (λ = 630 nm) para determinação de NO₂ e NH₃, respectivamente. Os dados coletados em 2010 permitiram concluir que as massas de ar vindas do Atlântico (13 nmol m⁻³ HCl, 2,9 nmol m⁻³ HNO₃, 1,6 nmol m⁻³ H₂SO₄, 9,8 nmol m⁻³ SO₂, 16 nmol m⁻³ de NO₂ e 84 nmol m⁻³ NH₃) não são muito enriquecidas na fase gasosa e fase particulada com relação a HNO₃ e H₂SO₄, pelas emissões do complexo industrial. No entanto, o enriquecimento é acentuado no caso de HCl, SO₂, NO₂ e NH₃. Entre os ácidos fortes determinados na atmosfera na área de influência do complexo industrial, ácido clorídrico predomina, como esperado, de acordo com suas emissões locais como um poluente primário. Em relação à fase particulada < 2 µm como produtos de transformações de ácidos fortes na atmosfera, NH₄Cl foi a espécie predominante.

Palavras-chave: Atmosfera; Especiação; Ácidos fortes; Sais de amônio.

ABSTRACT

This study aimed to characterize the atmosphere of the main area of influence of the industrial Recôncavo through the analyses speciation of inorganic S, N and Cl in the gas phase and particulate < 2 μm . The study was conducted at six monitoring stations: Barra do Jacuípe, Camaçari (Gravatá Station), the Lamarão do Passé, Candeias, São Francisco do Conde and Madre de Deus in October 2010. Sampling of chemical species studied were performed using passive samplers (PS) for the species NO_2 and SO_2 diffusion tubes (denuder) coated with citric acid solution $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ for ammonia and $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ NaF to strong acids (HCl , HNO_3 and H_2SO_4), the latter in a system for thermodiffusion, also able to collect in a denuder heated to $140 \text{ }^\circ\text{C}$ thermally unstable ammonium salts (NH_4Cl and NH_4NO_3), and a polycarbonate membrane, particles < 2 μm , stable at that temperature. The analytical methodology for determining the ionic species was ion chromatography (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} representatives of the compounds of SO_2 and of strong acids, ammonium salts in the gas phase and particulate < 2 μm) and molecular spectrophotometry using the Griess - Saltzman ($\lambda = 540 \text{ nm}$) and the blue indophenol method ($\lambda = 630 \text{ nm}$) for determination of NO_2 and NH_3 , respectively. The data collected in 2010 showed that air masses from the Atlantic ($13 \text{ nmol m}^{-3} \text{ HCl}$, $2.9 \text{ nmol m}^{-3} \text{ HNO}_3$, $1.6 \text{ nmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $9.8 \text{ nmol m}^{-3} \text{ SO}_2$, $16 \text{ nmol m}^{-3} \text{ NO}_2$ and $84 \text{ nmol m}^{-3} \text{ NH}_3$) are not enriched in the gas phase and the particulate phase in connection with HNO_3 and H_2SO_4 , respectively, by emissions of the industrial complex. However, it is positive in the case of HCl , SO_2 , NO_2 , and NH_3 . Among the strong acids determined in the atmosphere in the area of influence of the industrial complex, hydrochloric acid predominates, as expected according to their local emissions as a primary pollutant. Regarding to the particulate phase <2 μm and processing products of strong acids in the atmosphere, NH_4Cl is the predominant species.

Keywords: Atmosphere; Speciation; Strong acids; Ammonium salts.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivos específicos.....	22
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 Atmosfera - Estrutura e Composição.....	23
3.1.1 Distribuição de temperatura na atmosfera.....	23
3.1.2 Composição da atmosfera.....	25
3.2 Poluição atmosférica.....	27
3.3 Comportamento dos poluentes na atmosfera.....	33
3.4 Fontes de poluentes atmosféricos.....	41
3.5 Química atmosférica de compostos de enxofre.....	45
3.5.1 Aerossol atmosférico de sulfato.....	50
3.6 Química atmosférica dos compostos de nitrogênio.....	52
3.7 Química atmosférica dos compostos de cloro.....	58
3.7.1 O papel do Cl e do HCl na estratosfera.....	60
3.8 Técnicas de amostragem aplicadas neste trabalho.....	62
3.8.1 Separação por difusão.....	63
3.8.2 Amostragem passiva.....	69
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	71
4.1. Descrição das estações de amostragem e perfil demográfico do Recôncavo Baiano	71
4.2 Caracterização e condições meteorológicas da Área de Influência do Pólo Industrial de Camaçari (AIP).....	74
4.3 Metodologia amostral	77
4.3.1 Metodologia amostral aplicada para ácidos fortes e sais.....	78
4.3.2 Metodologia amostral aplicada para NH ₃	79
4.3.3 Preparação dos Denuders.....	80

4.3.3.1 Eluição das espécies fixadas nas paredes dos tubos denuders.....	82
4.3.4 Metodologia amostral aplicada para SO ₂ e NO ₂	82
4.4 Metodologia analítica.....	84
4.4.1 Metodologia analítica para ácidos fortes e sais amostrados nos tubos denuders.....	85
4.4.2 Metodologia analítica para ácidos fortes e sais amostrados nas membranas usadas no sistema de termodifusão.....	87
4.4.3 Metodologia analítica para NH ₃ amostrada com tubo denuder e NH ₄ ⁺ em membranas no sistema de termodifusão.....	89
4.4.4 Metodologia analítica para SO ₂ e NO ₂ monitorados com Amostradores Passivos.....	93
4.4.4.1 Determinação de SO ₂ por cromatografia iônica.....	93
4.4.4.2 Determinação de NO ₂ por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
6. CONCLUSÕES.....	127
7. REFERÊNCIAS.....	129
ANEXOS.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fatores relacionados com a dispersão de poluentes na atmosfera.....	23
Figura 2: Representação esquemática das camadas da atmosfera, com a respectiva indicação da variação da pressão e da temperatura em função da altitude.....	25
Figura 3: Poluentes primários e secundários na atmosfera.....	33
Figura 4: Emissões atmosféricas, transporte, transformação e deposição de gases traços atmosféricos.....	36
Figuras 5a e b: Fenômeno da Inversão Térmica.....	37
Figura 6: Formação da chuva ácida e seus efeitos no meio ambiente.....	44
Figura 7: Ciclo de enxofre.....	46
Figura 8: Ciclo dos Compostos de Nitrogênio.....	53
Figura 9: Separação de gases e partículas de um fluxo de ar usando combinação de Processos de Difusão e Filtração.....	63
Figura 10: Dependência do coeficiente de difusão D, em função do diâmetro aerodinâmico médio das partículas.....	64
Figura 11: Sistema de termodifusão (ou TERMODENUDEUR).....	68
Figura 12: Esquema de um amostrador passivo por permeação.....	70
Figura 13: Localização das estações de amostragem.....	74
Figura 14: Climatologia dos ventos próximos à superfície (média de 30 anos) em: a) janeiro; b) abril; c) julho; d) outubro, 2009.....	76
Figura 15: Sistema de amostragem montado na estação Lamarão do Passé.....	80
Figura 16: Esquema do amostrador passivo.....	83

Figura 17: Curva de calibração para determinação de cloreto, nitrato e sulfato por cromatografia iônica.....	89
Figura 18: Curva de calibração para determinação de amônia por espectrofotometria de absorção molecular.....	91
Figura 19: Curva de calibração para determinação SO_4^{2-} por cromatografia iônica.....	95
Figura 20: Curva de calibração para determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular UV-Vis.....	98
Figura 21: Distribuição (nmol m^{-3}) de SO_2 e de produtos de sua transformação (H_2SO_4 e outros $\text{SO}_4^{2-} < 2 \mu\text{m}$) na atmosfera do Recôncavo Baiano: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.....	113
Figura 22: Distribuição (nmol m^{-3}) de NH_3 , NO_2 e de seus produtos de transformação (HNO_3 , NH_4NO_3 e outros $\text{NO}_3^- < 2 \mu\text{m}$) na atmosfera do Recôncavo Baiano: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.....	114
Figura 23: Distribuição (nmol m^{-3}) de HCl e seus sais (NH_4Cl e outros cloretos $< 2 \mu\text{m}$) na atmosfera do Recôncavo Baiano: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.....	115
Figura 24: Distribuição percentual de partículas $< 2 \mu\text{m}$ incluindo H_2SO_4 e sais de amônio na atmosfera: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.....	118
Figura 25: Comparação de concentração de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de Gravatá – Camaçari (a) e Lamarão do Passé (b), em dois períodos: 2008 e 2010.....	120
Figura 26: Comparação dos níveis de concentração de partículas $< 2 \mu\text{m}$ produtos de transformações atmosféricas gás – partícula.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Medidas (nmol m^{-3}) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de vários locais no Brasil.....	19
Tabela 2: Medidas (nmol m^{-3}) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de outros locais no mundo.....	19
Tabela 3: Composição química do ar limpo.....	26
Tabela 4: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar - Resolução CONAMA nº 003/90.....	32
Tabela 5: Tempos de residência para algumas espécies na atmosfera.....	40
Tabela 6: Principais fontes de emissão e poluentes atmosféricos.....	42
Tabela 7: Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica.....	43
Tabela 8: Tubos de difusão (denuder) para determinação de gases traços reativos inorgânicos.....	66
Tabela 9: Estações de amostragem e principais fontes de emissões atmosféricas com influência no local.....	73
Tabela 10: Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção.....	85
Tabela 11: Preparação de padrões para curva de calibração e amostras extraídas dos tubos denuders para análise de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica.....	87
Tabela 12: Preparação de padrões para curva de calibração e amostras de filtros para análise de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica.....	88
Tabela 13: Preparação de padrões para a curva de calibração e amostras extraídas dos tubos denuders para determinação de amônio por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vível.....	92

Tabela 14: Preparação de padrões para a curva de calibração e amostras extraídas dos amostradores passivos para determinação de SO_4^{2-} por cromatografia iônica.....	94
Tabela 15: Preparação de padrões para a curva de calibração e amostras extraídas dos amostradores passivos para determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular.....	96
Tabela 16: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Barra do Jacuípe, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.....	100
Tabela 17: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Gravatá – Camaçari, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.....	102
Tabela 18: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Lamarão do Passé, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.....	104
Tabela 19: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de São Francisco do Conde, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.....	106
Tabela 20: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Madre de Deus, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.....	108
Tabela 21: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Candeias, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.....	110
Tabela 22: Concentrações atmosféricas (nmol m^{-3}) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de influência industrial e remota no Recôncavo Baiano e em vários outros locais do Brasil e do mundo.....	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Episódios críticos provocados pela poluição do ar.....	28
Quadro 2: Danos provocados pela poluição do ar em materiais.....	41
Quadro 3: Tipo de solução de revestimento para denuders de acordo com o composto a ser monitorado.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AIP	Área de Influência do Pólo Industrial de Camaçari
BTS	Baía de Todos os Santos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EPA	Environmental Protection Agency
GEMS	Sistema Global de Monitoramento Ambiental
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
IC	Iniciação Científica
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MRC	Material de referência certificado
MP	Material Particulado
PIB	Produto Interno Bruto
PAN	Peroxiacetilnitrato
RLAM	Refinaria Landulfo Alves
RMA	Rede de Monitoramento do Ar
SBQ	Sociedade Brasileira de Química
UV	Ultravioleta
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis
OMS	Organização Mundial de Saúde
WWF	World Wide Fund for Nature

1 INTRODUÇÃO

O Recôncavo Baiano compreende a Baía de Todos os Santos - BTS (a maior do Brasil, com área total de 1.052 Km²) e as terras ao seu redor, situadas entre os paralelos 12°33' - 13°10'S e os meridianos 38°00' – 39°00' W.

Desde a década de 60 o Recôncavo Baiano tem sido cenário de uma grande expansão industrial com a implantação de um expressivo número de indústrias dos mais diversificados segmentos (metalurgia, produtos manufaturados, celulose, cobre, refinaria de petróleo, têxtil, bebidas e serviços), tornando-se assim a maior receptora da carga poluidora atmosférica das atividades antropogênicas do Recôncavo.

As principais emissões das empresas do Pólo Industrial de Camaçari são compostas de SO₂, NO_x (NO e NO₂), CO, hidrocarbonetos, compostos reduzidos de enxofre, amônia, ácidos inorgânicos, compostos orgânicos voláteis e material particulado. O SO₂ é proveniente da queima de óleo combustível em caldeiras, emissões de incineradores de resíduos perigosos e metalurgia de cobre. As emissões de NO_x são provenientes de processos de combustão e produção de matérias primas para fertilizantes. A NH₃ é emitida através de processos de fabricação de fertilizantes. Esses poluentes podem ser depositados ou podem ser influenciados por fatores físicos, químicos, meteorológicos e topográficos e serem transportados e transformados em outros compostos caracterizados como poluentes secundários. Esses últimos podem ainda, ser mais perigosos à saúde humana do que aqueles que lhe deram origem.

A CETREL S.A opera desde 1994, uma Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar (RMA) com nove estações distribuídas nas cidades de Camaçari, Dias D'Ávila, São Sebastião e Lamarão do Passé. A RMA monitora continuamente a concentração de poluentes gasosos (SO_2 , NO_x , O_3 , CO , compostos reduzidos de enxofre, hidrocarbonetos totais e amônia) e parâmetros meteorológicos. Realiza também, periodicamente, o monitoramento de material particulado total (PM_{10}), VOCS (compostos orgânicos voláteis) e metais.

Os dados de monitoramento obtidos nos últimos cinco anos revelaram a ocorrência de episódios de violação dos padrões estabelecidos pela resolução CONAMA 003/90 para o O_3 , SO_2 e NO_2 . Adicionalmente, foi identificado uma tendência de aumento das concentrações médias mensais de SO_2 em algumas estações da Rede de Monitoramento do Ar-RMA, localizadas à jusante do Pólo Industrial de Camaçari-Bahia e operadas pela CETREL S.A. Quanto ao NO_2 ocorreu um aumento das concentrações médias anuais, onde as maiores concentrações foram registradas nas estações localizadas dentro da cidade de Camaçari. Adicionalmente, ocorreram também picos de concentração para o NO_2 e SO_2 em algumas estações da RMA. (COUTO, 2011).

Em relação aos ácidos fortes (H_2SO_4 , HNO_3 e HCl) e sais de amônio já foram realizados monitoramentos na área de influência industrial do Recôncavo Baiano em 1994 e 2008 por pesquisadores do IQ/LAQUAM (UFBA).

As **Tabelas 1 e 2**, dispostas a seguir, apresentam valores de concentração de alguns desses componentes gasosos, além do H_2SO_4 (particulado $< 2 \mu\text{m}$), em vários locais no Brasil e no mundo.

Tabela 1: Medidas (nmol m⁻³) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de vários locais no Brasil.

Locais (períodos)	Espécies Monitoradas					
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	SO ₂	NO ₂	NH ₃
Áreas Industriais						
Bahia-Camaçari-CIBEB (1993-1994) ^a	9,8	0,74	3,19	44,2	Sd	248
Paraná-Araucária (1997) ^a	0,432	4,51	25	40	Sd	1368
São Paulo-Cubatão-Complexo Industrial (1992) ^a	0,96	4,11	10	sd	Sd	893
Bahia-Camaçari-Pólo Industrial (1994) ^b	77,2	5,57	1,9	sd	Sd	126
São Paulo-Cubatão-Centro (2001-2009) ^c	sd	Sd	Sd	203	514	sd
São Paulo-Cubatão- Vila do Mogi (2007-2009) ^c	sd	Sd	Sd	188	659	sd
São Paulo-Cubatão- Vila Parisi (2007-2009) ^c	sd	Sd	Sd	302	826	sd
Áreas Urbanas						
Bahia-São Sebastião do Passé (1993-1994) ^a	10,5	2,22	0,708	35	Sd	386
São Paulo-Congonhas (2007-2009) ^c	sd	Sd	Sd	177	1630	sd
São Paulo-Garulhos (2007-2009) ^c	sd	Sd	Sd	93,8	Sd	sd
Áreas Rurais						
São Paulo-Paulínea-Centro (2007-2009) ^c	sd	Sd	Sd	88,5	500	sd
Bahia-Cachoeira São Félix-Pedra do Cavalo (1993) ^a	18,5	0,784	1,77	44	Sd	12,2
Áreas Remotas						
Bahia-Camaçari-Barra do Jacuípe (1994) ^a	27	2,61	1,51	38	Sd	55,6

sd: sem dados dessa espécie na referência citada

^aCampos (1995)

^bCouto (1996)

^cCetesb (2009)

Tabela 2: Medidas (nmol m⁻³) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de outros locais no mundo.

Locais (períodos)	Espécies Monitoradas					
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	SO ₂	NO ₂	NH ₃
Áreas Urbanas						
Estados Unidos-Pittsburgh-South Fayette (1993) ^a	sd	Sd	sd	450	sd	22,9
Estados Unidos-Pittsburgh-Libertyboro (1993) ^a	sd	Sd	sd	532	sd	86,3
Estados Unidos-Pittsburgh-Flag Plaza (1993) ^a	sd	Sd	sd	491	1308	87,8
Estados Unidos-Pittsburgh- Lawrenceville (1993) ^a	sd	Sd	sd	sd	981	50,5
China-Região Leste-Jiangsu Province (2007-2008) ^c	sd	Sd	sd	sd	898	318

Canadá-Hanilton (1994) ^f	sd	140	sd	140	sd	142
Coréia-Região Norte-Seoul Province (1998-2000) ^h	sd	Sd	sd	245	sd	Sd
Japão-Nara City (1994-1995) ^l	45,5	25,6	sd	68	sd	143
Áreas Rurais						
Estados Unidos-Carolina do Norte-Clinton (2000) ^c	12,1	13	sd	62,3	sd	313
Estados Unidos-Carolina do Norte-Kinston (2000) ^c	6,44	4,76	sd	34,8	sd	145
Estados Unidos-Carolina do Norte-Morehead City (2000) ^c	9,04	3,49	sd	26,6	sd	34,4
Estados Unidos-Carolina do Norte-Região Leste (1997) ^g	20,4	2,44	sd	46,7	sd	616
China-Região Leste-Jiangsu Province (2007-2008) ^c	sd	Sd	sd	Sd	926	241
China-Região Sudoeste-Kalli (2008) ^e	sd	Sd	sd	2530	278	753
China-Região Sudoeste-Meixian(2008) ^e	sd	Sd	sd	225	356	278
Canadá-Região Central-Hegbert (1992-1994) ^f	sd	512	sd	513	sd	506
Coréia-Região Sul-Gyeongnam Province (1998-2000) ⁿ	sd	Sd	sd	136	sd	sd
Coréia-Região Sul-Gyeongnam Province (1998-2000) ⁿ	sd	Sd	sd	136	sd	sd
Áreas Remotas						
Estados Unidos-Carolina do Norte-Mt. Mitchel Park (1988) ^b	sd	18,1	sd	sd	sd	36,5
Estados Unidos-Carolina do Norte-Mt. Mitchel Park (1989) ^b	sd	22,2	sd	sd	sd	86,5
China-Região do Tibet-Waliguan GAW Station (2008) ^e	sd	Sd	sd	28,7	24,5	168

sd: sem dados dessa espécie na referência citada;

^aMcCurdy, T. et al (1999)

^bAneja, V.P et al (1997)

^cWalker, T.J et al (2004)

^dYang, R. et al (2010)

^eMeng, Y. Z et al (2010)

^fBrook, R. J et al (1997)

^gMcCulloch, B. R et al. (1998)

^hNguyen T. H & Kim H-K (2006)

^lMatsumoto M. & Okita T. (1997)

As concentrações mais altas, obtidas para os ácidos fortes (H₂SO₄, HNO₃ e HCl) e NH₃ monitorados em locais do Brasil e outros lugares do mundo, foram em regiões industriais e para os compostos SO₂ e NO₂, além das regiões industriais apresentarem concentrações elevadas para estes compostos, as áreas urbanas também apresentaram altas concentrações. As áreas industriais são regiões que

contribuem com uma grande parcela destes poluentes, devido aos processos de combustão, queima de carvão mineral, óleo diesel, e outros combustíveis para produção de energia e incineradores. As áreas urbanas também contribuem com emissões de poluentes para a atmosfera, oriundos, na sua maioria, dos veículos.

2 OBJETIVOS

Caracterizar os ácidos fortes e sais de amônio na atmosfera da área de influência industrial no Recôncavo Baiano, visando colaborar no entendimento da situação da qualidade do ar da região.

2.1 Objetivos específicos

Caracterizar as fases gasosa e particulada $< 2 \mu\text{m}$ da atmosfera do Recôncavo em relação aos compostos inorgânicos de S, N e Cl;

Descrever o comportamento dos compostos inorgânicos de S, N e Cl na atmosfera do Recôncavo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Atmosfera – Estrutura e Composição

Os poluentes lançados na atmosfera são fortemente afetados pelas condições atmosféricas específicas. A movimentação do ar pode afetar o clima e processos de mistura importantes para a poluição do ar. Os episódios de poluição atmosférica coincidem geralmente com condições atmosféricas desfavoráveis para a dispersão dos poluentes. A **Figura 1** apresenta os fatores relacionados com a dispersão dos poluentes na atmosfera.

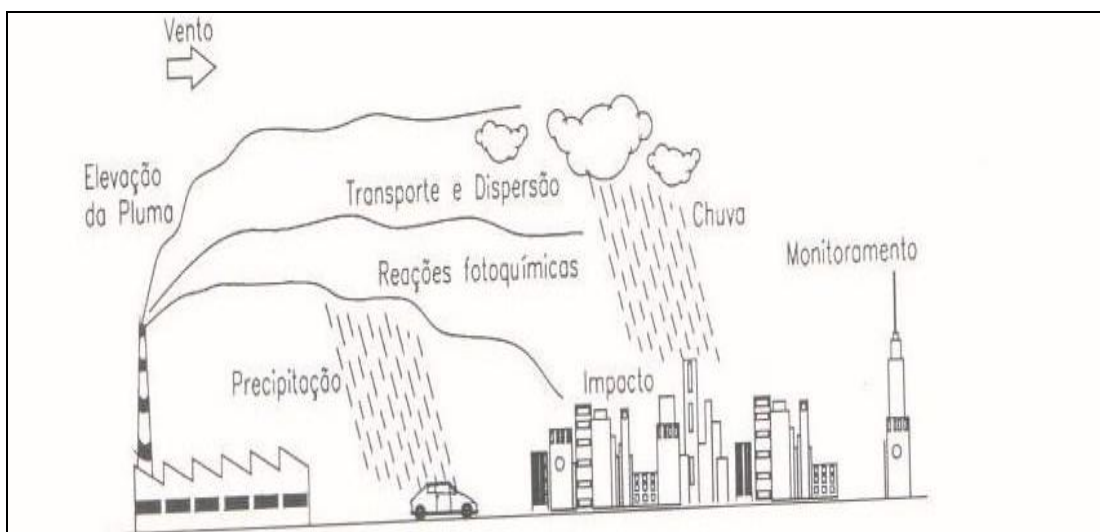


Figura 1: Fatores relacionados com a dispersão de poluentes na atmosfera.

Fonte: LORA, 2002.

3.1.1 Distribuição de temperatura na atmosfera

Considerando a temperatura, a atmosfera pode ser dividida nas seguintes camadas, mostradas na **Figura 2**:

Troposfera, possui uma altura de 15 km sobre o Equador, a temperatura diminui com a altura a uma velocidade de $6,5^{\circ}\text{C}/\text{km}$. Esta camada possui 80 - 85% da massa atmosférica e é dinamicamente estável com rápidas trocas verticais de energia e massa associadas aos movimentos convectivos. Existe uma subcamada na troposfera denominada camada limite planetária (CLP), esta se estende desde o solo até 1 km de extensão vertical, se caracteriza por ser fortemente influenciada pela superfície terrestre, em relação a movimentos de massas de ar e temperatura. É nesta camada que acontece a maior parte das reações químicas envolvendo as espécies presentes na atmosfera, bem como nela atuam os principais mecanismos de remoção de substâncias e processos climáticos e meteorológicos. A troca de compostos químicos entre a superfície terrestre e a troposfera livre é diretamente dependente da estabilidade da camada limite.

Estratosfera: Vai desde a tropopausa (limite superior da troposfera) até uma altura de 50 km, a temperatura do ar pode ser constante, na baixa estratosfera, e logo aumenta com a altura e no limite superior da estratosfera (estratopausa) a temperatura do ar é de aproximadamente 270 K, devido à absorção da radiação solar UV pelo O_3 e O_2 . Cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera está na estratosfera, sendo este ozônio responsável pela filtração da radiação ultravioleta de alta energia, proveniente da luz solar. Nesta camada a atmosfera é mais estável, devido à falta de circulação vertical do ar, o que resulta na longa permanência dos poluentes. A troposfera e a estratosfera são as regiões mais importantes em termos de clima e vida na terra, e são afetadas pelas emissões naturais e antrópicas.

Mesosfera: Vai desde 50 km de altura até 85 km, a temperatura do ar diminui com a altura até atingir 175 K, sendo este o ponto mais frio da atmosfera.

Termosfera: É a camada superior da atmosfera, caracterizada por altas temperaturas.

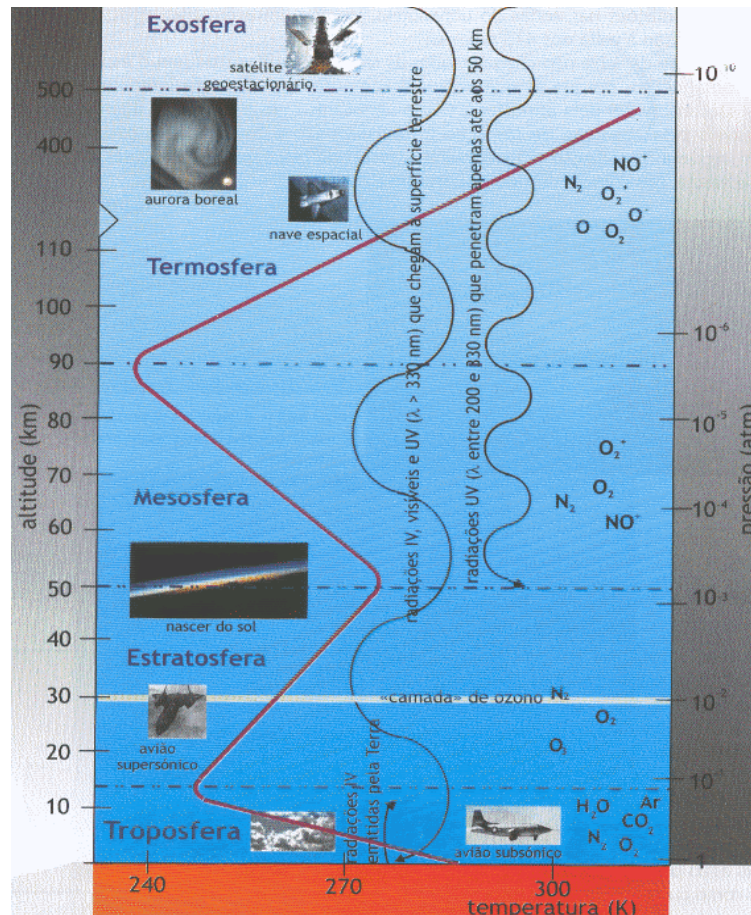


Figura 2: Representação esquemática das camadas da atmosfera, com a respectiva indicação da variação da pressão e da temperatura em função da altitude.

Fonte: http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CFQ/Atmosfera/Composio_Atmosfera.htmlp.

3.1.2 Composição da atmosfera

Os principais componentes da atmosfera, apresentados na **Tabela 3**, considerando esta não poluída, são nitrogênio (N_2 , cerca de 78%), oxigênio (O_2 , cerca de 21%), argônio (Ar , cerca de 1%), e dióxido de carbono (CO_2 , cerca de 0.04%) em v/v, com pequenas variações nas concentrações dos componentes traços. A atmosfera também é composta por material particulado e água, sendo que a quantidade de

ambos é bastante variável: vapor de água na troposfera varia de 0,02 – 6% e depende da localização geográfica, proximidade de corpos d'água, direção dos ventos e temperatura do ar; e o material particulado depende de fontes naturais (vulcânica, spray marinho, etc) ou antrópicas (BAIRD, 2002; SEINFELD, 1998).

Tabela 3: Composição química do ar limpo.

Gás	Concentração Média (%)	Tempo de residência	Ciclo
Ar	0,934	-	
Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	-	
Kr	$1,1 \times 10^{-4}$	-	
Xe	9×10^{-6}	-	
N ₂	78,08	10 ⁶ anos	Biológico e microbiológico
O ₂	20,95	10 anos	
CH ₄	$1,65 \times 10^{-4}$	7 anos	Biogênico e químico
H ₂	$5,8 \times 10^{-5}$	10 anos	
N ₂ O	$3,3 \times 10^{-5}$	10 anos	
NH ₃	10^{-8} - 10^{-7}	20 dias	
CO ₂	$3,32 \times 10^{-2}$	15 anos	Antrópico e químico
CO	$0,05$ - $0,2 \times 10^{-4}$	65 dias	
SO ₂	10^{-9} - 10^{-8}	40 dias	
NO + NO ₂	10^{-10} - 10^{-6}	1 dia	Antrópico, químico, natural (relâmpago)
O ₃	10^{-6} - 10^{-5}	-	Químico
HNO ₃	10^{-9} - 10^{-7}	1 dia	
H ₂ O	Variável	10 dias	Físico-químico
He	$5,2 \times 10^{-4}$	10 anos	

Fonte: SEINFELD, 1998.

3.2 Poluição atmosférica

O descobrimento do fogo e a conseqüente poluição do ar, assim como a salinização e o esgotamento de terras agrícolas foram às causas dos primeiros impactos negativos do homem sobre o meio ambiente. O domínio do uso do fogo a meio milhão de anos criou a primeira fonte significativa de poluição do ar.

Comparando com outras necessidades da vida, o homem deve ter condições dignas para viver de maneira satisfatória, incluindo um ambiente ecologicamente equilibrado e essencial para uma sadia qualidade de vida.

Segundo (Derísio, 2007), os efeitos que a poluição pode causar a saúde são:

- Doenças agudas ou morte;
- Doenças crônicas;
- Encurtamento da vida;
- Dano ao crescimento;
- Alteração de funções fisiológicas (ventilação no pulmão, transporte de oxigênio pela hemoglobina, adaptação ao escuro);
- Disfunções do sistema nervoso;
- Sintomas adversos (irritação sensorial e etc.);
- Mutações genéticas.

O **Quadro 1** apresenta casos conhecidos de episódios críticos de poluição do ar ocorridos em diferentes locais do mundo.

Quadro 1: Episódios críticos provocados pela poluição do ar.

Ano	Local	Histórico	Nº de mortes
1930	Bélgica - Vale do Rio Meuse	Região de numerosas indústrias onde ocorreu evento de poluição agravado por inversão de temperatura, provocando congestão das vias respiratórias especialmente em crianças e pessoas idosas.	60

1948	Estados Unidos - Donora	Região de indústrias metalúrgicas onde ocorreu evento de poluição agravado por inversão de temperatura, provocando congestão das vias respiratórias.	17
1950	México - Poza Rica	Compostos de enxofre emitidos por uma indústria, provocou a internação de 320 pessoas acometidas de problemas respiratórios e nervosos durante um episódio de inversão de temperatura.	32
1952	Brasil - Baurú	Doenças respiratórias agudas em 150 pessoas provocadas por alergia ao pó de semente de mamona, usada na fabricação de óleo.	9
1957	Inglaterra	<i>Smog</i> *	1000
1960	Inglaterra	<i>Smog</i>	800
1962	Inglaterra	<i>Smog</i>	700

* Mistura de Smoke e Fog = fumaça e neblina

Fonte: DERISIO, 2007.

As áreas urbanas contribuem com emissões de poluentes para a atmosfera oriunda, na sua maioria, dos veículos. O estado de São Paulo é considerado um exemplo ilustrativo nesse caso, onde nos grandes centros a poluição atmosférica (principalmente atrelada às emissões de NO_x, CO e MP) pode provocar danos ao meio ambiente (solo, vegetação, recursos hídricos, entre outros) e à saúde humana.

Segundo CETESB (2011), no século passado a partir da metade da década de 70 foram detectados altos níveis de CO na área central do município de São Paulo. Ficou diagnosticado que o tipo de fonte possuía como contribuição significativa, as emissões oriundas dos veículos automotores.

Em Londres, episódios caracterizados por neblinas pesadas e por baixos níveis de inversão térmica, concentravam os poluentes (SO₂, devido ao uso de combustível com alto teor de S e partículas em altas concentrações) em um volume relativamente pequeno (gotículas de neblina), ocorrendo dramáticos recordes em termos de efeitos sobre a saúde, como em 1952. Trata-se do chamado *Smog* de

Londres ou *Smog* sulfuroso, pelo fato das condições químicas e meteorológicas favorecerem à formação de H_2SO_4 , uma vez que partículas de metais pesados e ferrugem, emitidas pela queima de carvão, catalisavam a produção daquele ácido na atmosfera.

Na Checoslováquia estudos mostraram aumento do número de células vermelhas e redução na relação hemoglobina e número de células vermelhas em crianças vivendo em áreas altamente poluídas. E no Japão foi constatado diminuição da função pulmonar em crianças que vivem em áreas poluídas (DERISIO, 2007).

A chuva ácida, resultante de emissões atmosféricas de óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$) e de enxofre na forma de SO_2 , é agravada pela presença de oxidantes atmosféricos, tais como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 2000).

Nos últimos 40 anos, os problemas ambientais adquiriram uma nova dimensão, pois uma série de acidentes industriais graves, além da intensificação dos problemas globais, como o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio estratosférico.

Segundo uma avaliação do GEMS (Sistema Global de Monitoramento Ambiental-EUA), mais de 1,3 bilhões de pessoas moram em cidades onde a concentração de particulados ultrapassa os limites estabelecidos nos padrões da Organização Mundial de Saúde – OMS. Para os SO_x ($SO_2 + SO_3$), é de 1,2 bilhões de pessoas. Dados mais recentes revelam que 1,6 bilhões de pessoas correm risco de saúde em consequência da poluição do ar (LORA, 2002).

Apesar de já existirem vários tipos de controle na fonte, substituição de combustíveis, ações de avaliação, controle e prevenção da poluição atmosférica, esta ainda continua sendo um dos maiores problemas da atualidade.

A poluição atmosférica pode ser classificada em função do tipo de poluente como poluição física, poluição química ou biológica. A perda de visibilidade devido a grandes concentrações de material particulado e o aumento de temperatura média do planeta, conhecido como o desequilíbrio do efeito estufa, são exemplos de poluição física. A deterioração, por exemplo, de materiais expostos à atmosfera ácida, ou seja, com alta concentração dos compostos SO_x e NO_x , são considerados como efeito químico da poluição. Os efeitos biológicos diretos da contaminação atmosférica podem ser observados em plantas, animais e seres humanos (doenças respiratórias) [ÁLVARES JR, *et al* 2002].

As plantas podem ser afetadas pelos poluentes atmosféricos através dos seguintes mecanismos: redução da penetração da luz (redução da capacidade de fotossíntese), por ação da sedimentação de partículas nas folhas; deposição de poluentes no solo; penetração dos poluentes pelos estômatos das folhas. (DERISIO, 2007).

A Lei nº6.938 de 31 de julho de 1981, alterada pela Lei nº 7.804 de 18 de julho de 1989, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, define a poluição como sendo “A degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população, criem condições adversas às atividades sócio-econômicas, afetem desfavoravelmente a biota, afetem condições estéticas ou sanitárias do meio

ambiente e lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Segundo a Resolução CONAMA N° 003 de 28 de junho de 1990, poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II - inconveniente ao bem-estar público;

III - danoso aos materiais, à fauna e flora;

IV - prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A Resolução CONAMA 003/90, estabelece padrões de qualidade do ar e amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle.

Devido aos efeitos prejudiciais dos poluentes, foram definidos os padrões de qualidade do ar. Os padrões para cada poluente determinam limites mínimos e máximos ao qual a população pode ficar exposta, de forma a proteção da sua salubridade e bem estar, baseados em estudos de caracterização de poluentes e nos efeitos que causam à saúde.

A **Tabela 4** apresenta os padrões nacionais de qualidade do ar legislados pela Resolução CONAMA 003/90:

Tabela 4: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar - Resolução CONAMA nº 003/90.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas MGA (1)	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Dióxido de enxofre	24 horas MAA (2)	365 80	100 40	Pararrosanilina
Monóxido de Carbono	1 hora 8 horas	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 hora	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas MAA (2)	150 60	100 40	Refletância
Partículas Inaláveis	24 horas MAA (2)	150 50	150 50	Separação Inercial/filtração
Dióxido de Nitrogênio	1 hora MAA (2)	320 110	190 100	Quimiluminescência

(1) MGA – Média Geométrica Anual

(2) MAA – Média Aritmética Anual

3.3 Comportamento dos poluentes na atmosfera

O tamanho e a composição química das partículas atmosféricas são parâmetros importantes em vários processos que acontecem na atmosfera. Por exemplo, redução de visibilidade, formação de nuvem e névoa, interações gás-partícula, são afetadas pelo tamanho e/ou composição da partícula (PAKKANEN *et al.*, 2001).

Os poluentes atmosféricos podem se encontrar na forma de gases ou partículas líquidas, sólidas ou heterogêneas (com diâmetro entre 0,002 e 100 μm) e, geralmente, são divididos em dois grupos distintos: a) poluentes primários, gases ou partículas emitidos diretamente de suas fontes para a atmosfera, como o SO_2 , NO_x , CO, material particulado, NH_3 ; b) poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera através de transformações químicas e físicas (por ex. O_3 , H_2SO_4 , HNO_3 ,

HCl, PAN) [SEINFELD, 1998, ÁLVARES, 2002]. A **Figura 3** ilustra essa classificação de poluentes.



Figura 3: Poluentes primários e secundários na atmosfera.

Fonte: http://campus.fct.unl.pt/afr/ipa_0203/g02_terraebulicao/outros_gases.htm.

As espécies atmosféricas são transferidas aos ecossistemas terrestres e aquáticos por deposições seca e úmida. Deposição seca é a transferência de gases e partículas da atmosfera por turbulência atmosférica e difusão sem a intervenção da precipitação. A deposição seca ocorre quando o transporte turbulento ou a sedimentação apresenta gases ou partículas na camada laminar circunvizinha às superfícies de deposição. Os gases e partículas são transportados por esta camada por convecção, difusão, ou processos inerciais até captura física ou química dos poluentes pela superfície. Em outras palavras, o processo de deposição seca pode ser conceitualizado através de:

- (1) o gás ou partícula é orientado à superfície de modo térmico ou mecânico;
- (2) é transferido por difusão para uma camada próximo da superfície onde não há turbulência;
- e (3) o gás ou partícula é capturado pela superfície. Portanto, a

deposição seca varia em importância de lugar para lugar e também a depender das espécies atmosféricas.

Na deposição úmida, os poluentes gasosos e particulados podem ser removidos do ar através da precipitação, tanto pela chuva ou neve, como durante a formação da chuva (dentro da nuvem) e durante eventos de arraste (debaixo da nuvem).

O comportamento dos poluentes na atmosfera é função dos fatores físicos, umidade relativa, temperatura, luz solar, velocidade do ar, químicos, meteorológicos e topográficos. Quando uma espécie é emitida para a atmosfera está sujeita a dispersão, transporte, reações químicas e transformações físicas de mudança de fase entre gasosa e particulada.

Alguns gases e partículas pouco dispersos, podem por deposição seca, ser depositados no mesmo local, enquanto outros, dispersos mais amplamente são depositados em regiões mais afastadas. O transporte dos poluentes é determinado por fatores físicos, umidade relativa, temperatura, luz solar, velocidade do ar, químicos, meteorológicos, topográficos, altura da fonte de emissão, estabilidade atmosférica e reatividade. A amônia, por exemplo, emitida por atividades agrícolas é em grande parte depositada no mesmo local, enquanto o íon amônio, originado da amônia, é transportado a distâncias mais longas e então depositado. Componentes naturais do aerossol atmosférico como, spray marinho e poeira do solo são trazidos para a atmosfera pelo vento e então depositados, principalmente a curtas distâncias. Poluentes do ar como, dióxido de enxofre e o dióxido de nitrogênio são transportados, freqüentemente, a distâncias longas. Durante o transporte, ocorrem transformações e poluentes secundários são formados, e, como gases ou partículas podem ser incorporados em gotículas de nuvens (Andersen e Hovmand, 1999; Pryor

e Barthelmie, 2000). A **Figura 4** representa o comportamento de poluentes / contaminantes na atmosfera, desde a sua emissão.

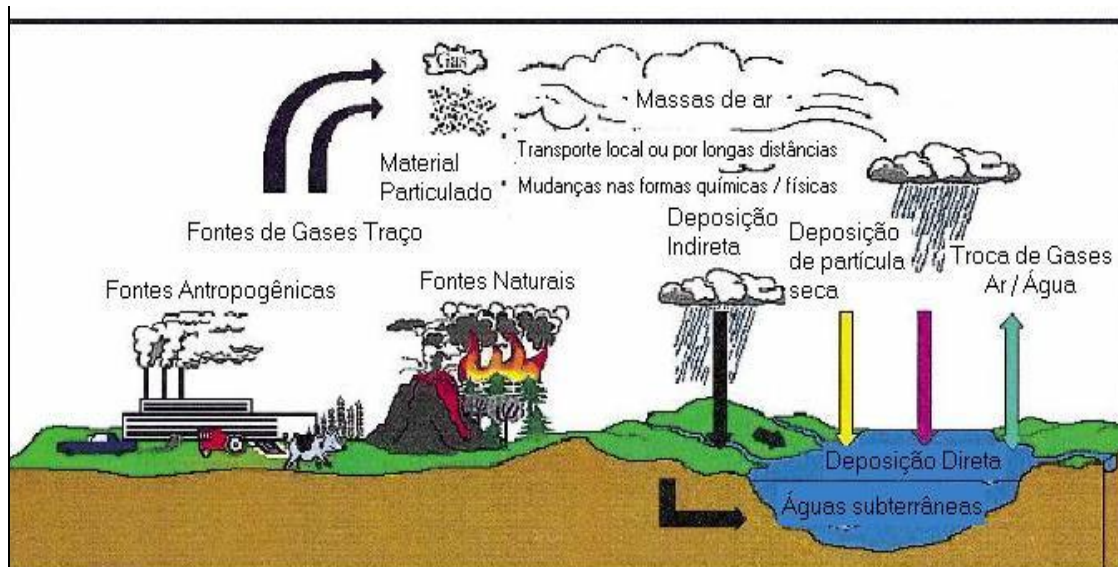
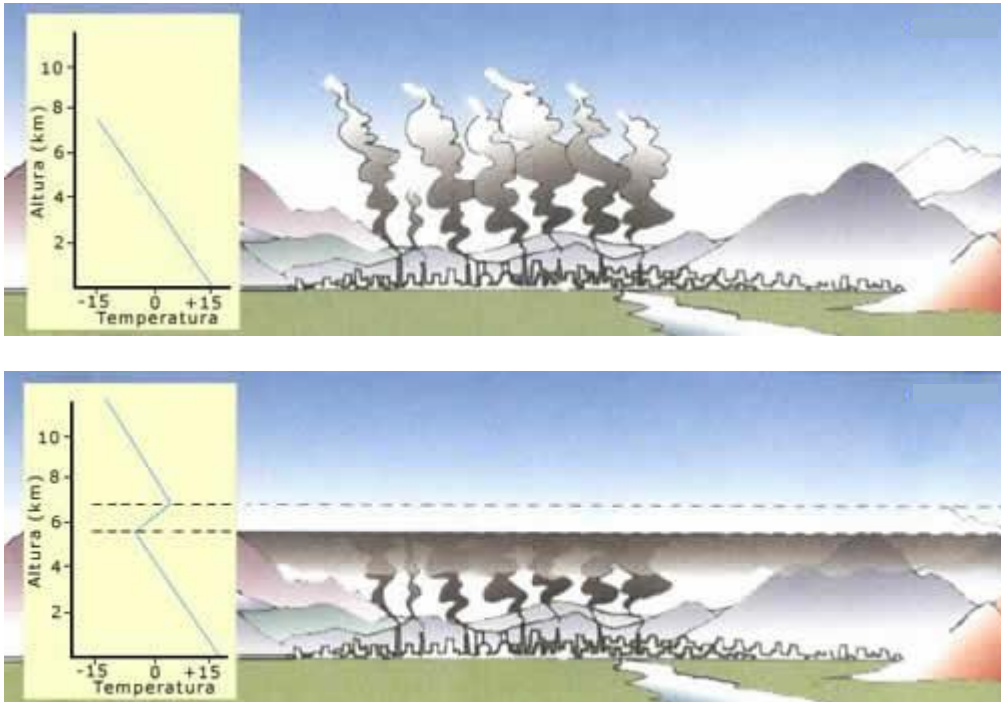


Figura 4: Emissões atmosféricas, transporte, transformação e deposição de gases traço atmosféricos.

Fonte: ANEJA, 2001.

Inversões Térmicas

Nos primeiros 10 quilômetros da atmosfera, normalmente, o ar vai se resfriando à medida que nos distanciamos da superfície da terra. Assim o ar mais próximo à superfície, que é mais quente, portanto mais leve, pode ascender, favorecendo a dispersão dos poluentes emitidos pelas fontes, conforme se verifica na **Figura 5**.



Figuras 5a e b: Fenômeno da Inversão Térmica.

Fonte: <http://www.agracadaquimica.com.br/index.php?acao=quimica/ms2&i=5&id=124>.

A inversão térmica é uma condição meteorológica que ocorre quando uma camada de ar quente se sobrepõe a uma camada de ar frio, impedindo o movimento ascendente do ar, uma vez que, o ar abaixo dessa camada fica mais frio, portanto, mais pesado, fazendo com os poluentes se mantenham próximos da superfície, como pode ser observado na Figura 6. Este fenômeno meteorológico ocorre durante todo o ano, sendo que, no inverno elas são mais baixas, principalmente no período noturno. Em um ambiente com um grande número de indústrias e de circulação de veículos, como o das cidades e de zonas industriais, a inversão térmica pode levar a altas concentrações de poluentes, podendo ocasionar problemas de saúde. (CETESB, 2011).

Esse fenômeno ocorre freqüentemente no período noturno, quando a irradiação acontece ao esfriar o solo, impedindo a dispersão dos poluentes emitidos para a

atmosfera à noite. Por esse motivo, é comum enxergarmos uma camada escura semelhante a fumaça no período da manhã, antes da ocorrência do aquecimento do solo. No inverno, o declínio da temperatura faz com que esse fenômeno seja mais susceptível, uma vez que ocorre um maior esfriamento do solo. (DERISIO, 2003).

Em relação à reatividade química na atmosfera, os poluentes atmosféricos podem ser divididos em três grupos: o primeiro grupo é o de poluentes poucos reativos, que são aqueles que permanecem durante muito tempo na atmosfera, com a mesma forma química em que são emitidos. Por exemplo, os metais emitidos por metalurgias, incineradores e queima de combustível fóssil, dioxinas emitidas por incineradores urbanos e industriais, fluorclorocarbonos, utilizados em sistemas de refrigeração e indústrias, dióxido de carbono, emitido pela queima de biomassa (como florestas, pastos, campos de cana-de-açúcar) e combustíveis fósseis, óxido nitroso, proveniente da fertilização de solos, etc. Desses poluentes, alguns são acumulados na atmosfera, como é o caso do dióxido de carbono e do óxido nitroso, que são gases causadores do “efeito estufa”. Outros, são depositados na superfície terrestre e acumulados na geo e biosfera, como é o caso dos metais tóxicos e da dioxina.

O segundo grupo de poluentes atmosféricos classificados em função da reatividade é o dos poluentes reativos na atmosfera. Estes são os poluentes aéreos que principalmente sob o efeito da luz solar e na presença de outras substâncias, se transformam quimicamente na atmosfera em outras substâncias gasosas ou particuladas, ou seja, em poluentes secundários. Entre os poluentes primários deste grupo, os mais frequentes e mais estudados são SO_2 , NO_x , hidrocarbonetos

alifáticos e aromáticos, todos estes emitidos pela queima de combustíveis fósseis e por processos industriais específicos.

O último grupo pertence aos poluentes mediados bioquimicamente, ou seja, reativos através da biosfera. Estes são poluentes que independente de reagirem ou não na atmosfera, ao interagirem com a biota, são metabolizados a outras espécies químicas, geralmente orgânicas. É o caso do arsênio e do SO_2 . O arsênio inorgânico, proveniente de emissões diretas na atmosfera, pode ser depositado no solo, onde, sob ação de certos microorganismos, transforma-se em arsênio metilado e é introduzido, via radicular na flora terrestre, podendo retornar à atmosfera. As plantas também assimilam o arsênio gasoso atmosférico, via respiração. O arsênio total da flora, assimilado através de ambas as vias, é transformado em alquilarsina e possivelmente até em compostos alquilados mais complexos.

Com o SO_2 , a situação é semelhante. As plantas assimilam este gás, transformando-o em gás sulfídrico (H_2S), sulfetos de carbonila (COS), dissulfetos de carbono (CS_2) e mercaptanas, eliminando-os pelas vias respiratórias, como forma de sua própria desintoxicação (CAMPOS, 1995).

Quando se investiga a massa, a distribuição espacial e temporal de constituintes traços na atmosfera, o conceito de tempo de residência desempenha um papel importante. Tempo de residência é o tempo médio em que uma molécula ou aerossol permanece na atmosfera, após ela ser emitida ou gerada. Para compostos com fontes e taxas de emissão bem definidas, ele é estimado pela razão entre a concentração global média e sua taxa de produção numa escala global e é uma função não somente de taxas de produção, mas também das taxas de perdas por processos de remoção físicos e químicos (CALVERT, 1994 *apud* CAMPOS, 1995).

O tempo de residência de algumas espécies químicas na atmosfera é apresentado na **Tabela 5**.

Tabela 5: Tempos de residência para algumas espécies na atmosfera.

Espécies	Faixa de Tempo de Residência
SO ₂	1 - 2 dias
NO _x	algumas horas - 2 dias
HNO ₃	algumas horas
HCl	
NH ₃	algumas horas - 1 dia
O ₃	~1 semana
NMHC ⁽¹⁾	1 hora - 1 mês

(1)NMHC = Hidrocarbonetos (não metano). Todos os hidrocarbonetos exceto metano, classificados assim devido à baixa reatividade do metano em relação aos outros.

Fonte: FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000.

O **Quadro 2** apresenta alguns exemplos de danos provocados pela poluição do ar a diversos materiais.

Quadro 2: Danos provocados pela poluição do ar em materiais.

Tipo de material	Manifestação típica do dano	Poluente	Fator ambiente
Vidros	Alteração da aparência	H ₂ SO ₄ HNO ₃	Umidade, temperatura, luz solar
Metais	Dano à superfície, perda do metal		
Materiais de construção	Descoloração		
Pintura	Descoloração		
Couro	Desintegração da superfície		
Papel	Torna-se quebradiço		

Tecidos	Redução de resistência a tensão; formação de manchas		
Borracha	Redução de resistência a tensão		

Fonte: DERÍSIO, 2007.

3.4 Fontes de poluentes atmosféricos

As fontes de emissão podem ser classificadas de acordo com a origem. Esta pode ser natural, como as emissões provenientes dos ventos, furacões, vulcões, de plantas (emissões biogênicas), relâmpagos ou de origem antrópica, resultante das inúmeras atividades humanas. Como sub-divisão das fontes antrópicas, existem as fontes estacionárias ou fixas que incluem os processos industriais, queima de combustíveis em caldeiras, fornos, incineradores, vents dos tanques de armazenamento, padarias, pizzarias, queimadas; e as fontes móveis que agrupam todos os meios de transporte terrestre, aéreo e marítimo que utilizam combustíveis como fonte de energia. A **Tabela 6** mostra de forma resumida os principais poluentes atmosféricos emitidos por diversas fontes. .

Tabela 6: Principais fontes de emissão e poluentes atmosféricos.

Tipos de fontes		Origem de emissões		Principais poluentes
A N T R Ó P I C A S	F I X A S	Processos Industriais		MP, SO ₂ , NO _x , CO, HC, H ₂ S
		Caldeiras, Fornos, Aquecedores		MP, SO ₂ , NO _x , CO, HC
		Queima de resíduos sólidos e Queimadas		MP, fumaça, SO ₂ , NO _x , CO, HC
		Construção Civil		MP
	M Ó V	Tipo de Veículo / Fonte	Tipo de Combustíveis	Poluentes
	Aviões	Gasolina de aviação e/ou querosene	NO _x , HC, MP	

E I S	Navios e barcos	Diesel / Óleo combustível	NO _x , HC, MP, SO ₂ , CO
	Caminhão, Ônibus	Diesel	NO _x , HC, MP, SO ₂ , CO
	Automóveis e Motos	Gasolina / Álcool	NO _x , MP, CO, HC, SO ₂ Aldeídos
	Vulcões		MP, SO ₂ , H ₂ S
NATURAIS	Decomposição biológica		N ₂ O, HC, SO ₂ , H ₂ S
	Descarga elétrica na atmosfera		NO _x
	Solo, fragmentos de rochas, <i>spray</i> marinho		MP

MP – Material Particulado; HC – Hidrocarbonetos; NO_x – Óxidos de nitrogênio

Fonte: DERÍSIO, 2007.

A quantidade global de combustível fóssil usado por pessoa ficou aproximadamente 6 vezes maior nos últimos 75 anos. Do mesmo modo, as indústrias têm sintetizado cada vez mais fertilizantes baseados em nitrogênio amoniacal, visando atender o desenvolvimento e, produção máxima da agricultura nas terras agriculturáveis, que não tem mais como se expandir no planeta. Como a vegetação consegue reter apenas parte do material incorporado ao solo, o restante é perdido para o ambiente por processos de erosão, ou através de emissão para a atmosfera, criando-se um sistema aberto que requer freqüente adição de material. Estimativas das fontes de emissão e destino da amônia atmosférica estão ilustradas na **Tabela 7** e mostram que a queima da biomassa, a volatilização de substâncias provenientes da degradação de animais também constituem importantes fontes de amônia (FELIX; CARDOSO, 2003).

Tabela 7: Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica.

Fontes e sorvedouros	Quantidade de amônia (Tg N ano ⁻¹)*
Queima de combustíveis fósseis	2
Queima de biomassa	5
Superfície marinha	13
Resíduo de animal doméstico	32
Excremento humano	4
Emissões do solo	19

Deposição úmida	46
Deposição seca	10
Oxidação pelo radical ·OH	1

* 1 Tg = 10¹² g

Fonte: FELIX, 2003.

A interação entre as fontes e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores, que podem ser o homem, os animais, os materiais e as plantas.

A chuva ácida é um dos impactos ambientais decorrente das emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e poluentes industriais. Estes emitem dióxido de enxofre e de nitrogênio na atmosfera. Esses gases se combinam com vapor de água presente na atmosfera e o resultado é a geração de chuva ácida, assim como a geada, neve e neblina, que também ficam carregadas de ácido sulfúrico ou ácido nítrico. A chuva ácida polui rios e lagos, causando danos à flora e fauna aquáticas e à vegetação. A maioria dos lagos de água doce, lagoas e rios possuem pH natural na faixa de 6-8 e os organismos estão adaptados neste ambiente. Quando os níveis de pH alcançam valores abaixo de 5, poucas espécies conseguem sobreviver e reproduzir. Isto acontece, porque a deposição ácida pode lixiviar das margens alumínio e vários metais pesados, como Cd, Pb e Hg, que penetram nas águas. Normalmente, a presença desses elementos não implica em problemas porque eles estão presentes em compostos minerais insolúveis e, portanto, não são absorvidos pelos organismos. Contudo, com a diminuição do pH das águas, estes compostos são solubilizados e os metais são liberados. Quando absorvidos,

estes metais são altamente tóxicos para plantas e animais. Além disso, destroem florestas e lavouras, atacam estruturas metálicas, monumentos e edificações.

A **Figura 6** ilustra a formação da chuva ácida e seus efeitos no ambiente.

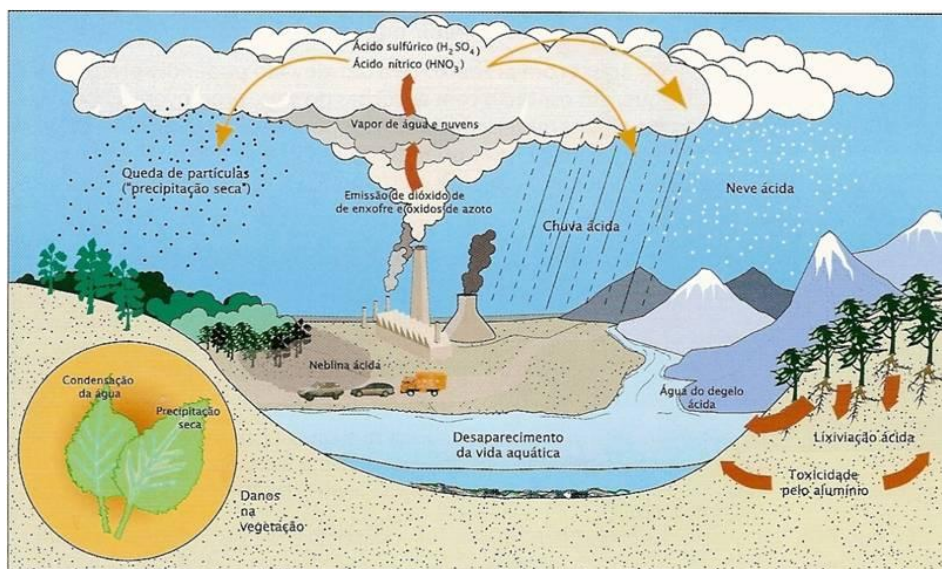


Figura 6: Formação da chuva ácida e seus efeitos no meio ambiente.

Fonte: <http://www.mundoeducacao.com.br/geografia/chuvas-acidas.htm>.

Segundo o Fundo Mundial para a Natureza, cerca de 35% dos ecossistemas europeus já estão seriamente alterados e cerca de 50% das florestas da Alemanha e da Holanda estão destruídas pela acidez da chuva. Na costa do Atlântico Norte, a água do mar está entre 10% e 30% mais ácida que a vinte anos atrás. Nos EUA, onde as usinas termoelétricas são responsáveis por quase 65% do dióxido de enxofre lançado na atmosfera, o solo dos montes Apalaches também está alterado: tem uma acidez dez vezes maior que a das áreas vizinhas, de menor altitude e cem vezes maior que a das regiões onde não há esse tipo de poluição. Monumentos históricos também estão sendo corroídos: a Acrópole, em Atenas; o Coliseu, em Roma; o Taj Mahal, na Índia; e de Colônia, na Alemanha. Em Cubatão, São Paulo,

as chuvas ácidas contribuem para a destruição da Mata Atlântica e desabamentos de encostas. Em Bagé, no Rio Grande do Sul, a usina termoelétrica de Candiota, provoca a formação de chuvas ácidas no Uruguai. (MORAIS e *at al*, 2011).

3.5 Química atmosférica de compostos de enxofre

Entre as substâncias envolvidas na formação da precipitação seca e úmida, desempenham importante papel compostos de enxofre, alguns dos quais serão referidos neste tópico quanto à química de suas transformações na atmosfera.

Grandes quantidades de dióxido de enxofre entram na atmosfera cada ano, por fontes antropogênicas, principalmente queima de combustíveis fósseis e metalurgias. Entre as fontes naturais de enxofre, os processos mais conhecidos são os de emissões vulcânicas de SO₂ (e também H₂S), geração de sulfato particulado (por exemplo, na forma de spray marinho) e emissão de compostos reduzidos da biosfera, cujo representante clássico é o H₂S, que é produzido anaerobicamente em pântanos e estuários.

Compostos de enxofre dispersos na atmosfera eventualmente retornam ao nível do solo e oceanos, não transformados ou convertidos a sulfatos. A **Figura 7** mostra uma representação do ciclo do enxofre, com fontes e depleção dos compostos atmosféricos. Adições a este ciclo devido a atividades antropogênicas são possíveis em cada estágio, embora a maior contribuição esteja sob a forma de SO₂ (ANEJA, 2001).

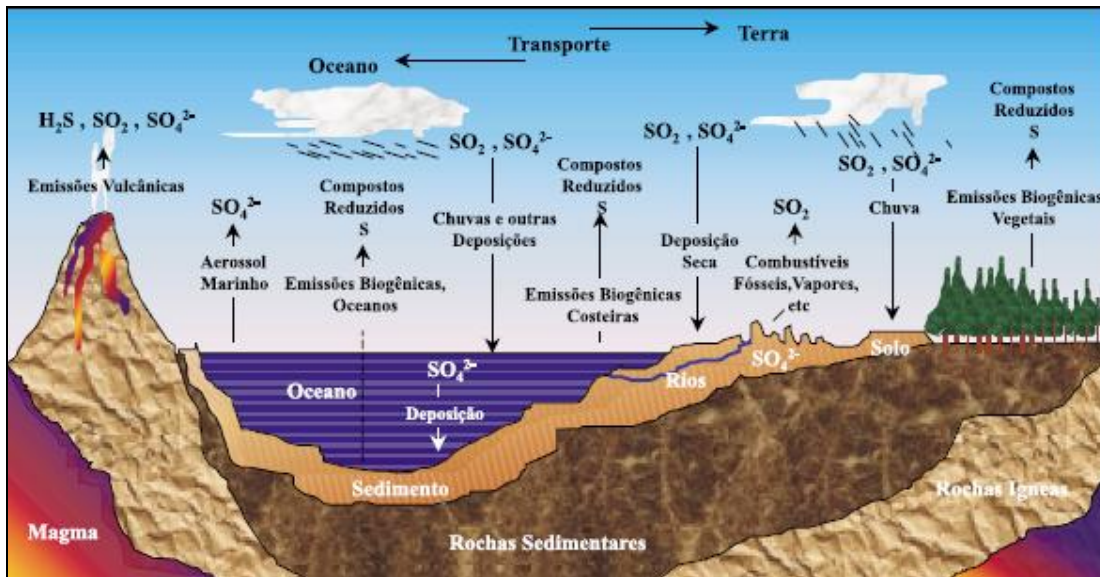
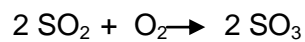


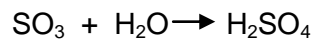
Figura 7: Ciclo de enxofre.

Fonte: CULLIS, 1980.

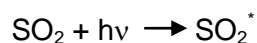
Do ponto de vista termodinâmico, SO_2 tem uma forte tendência a reagir com o oxigênio do ar,



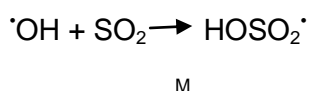
Entretanto, a velocidade da reação é tão lenta sem ter sido catalisada, em fase gasosa, que pode ser totalmente negligenciada como uma fonte de SO_3 . Se formado, SO_3 reage rapidamente com vapor de água para formar ácido sulfúrico:



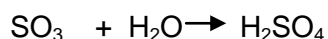
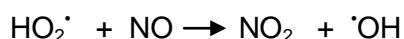
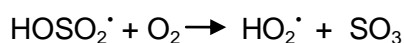
Para explicar a oxidação atmosférica de SO_2 observada, deve-se pensar em outras reações que não a oxidação direta não catalisada. SO_2 absorve luz na região UV da radiação solar incidente na troposfera, tornando-se uma molécula excitada (CALVERT, 1994).



Somente quanta de luz a comprimentos de onda abaixo de 218 nm, os quais não penetram na troposfera, poderiam fornecer suficiente energia para ocorrer fotodissociação de SO₂. Se todas as moléculas de SO₂ fotoexcitadas fossem oxidadas por O₂ ou outras espécies, o tempo de residência do SO₂ na troposfera, com intensidade solar, seria de 52 minutos (Seinfeld, 1998). Sabe-se, entretanto que o tempo de residência de SO₂ é muito maior do que isso. As reações de moléculas excitadas de SO₂ com outras espécies atmosféricas foram estudadas extensivamente por Calvert, et al (1994) e o processo dominante que afeta as moléculas de SO₂* é “quenching”(*) por gases atmosféricos. Assim, conclui-se que a fotoxidação de SO₂ não é um caminho importante para a oxidação do SO₂. Esses caminhos envolvem reações com outras espécies atmosféricas, como por exemplo, O₂ eletronicamente excitado, O₃, radicais livres como •OH e HO₂•, sendo a mais importante:



Cujo radical formado leva à formação de H₂SO₄ (Calvert, 1994), através do seguinte mecanismo:

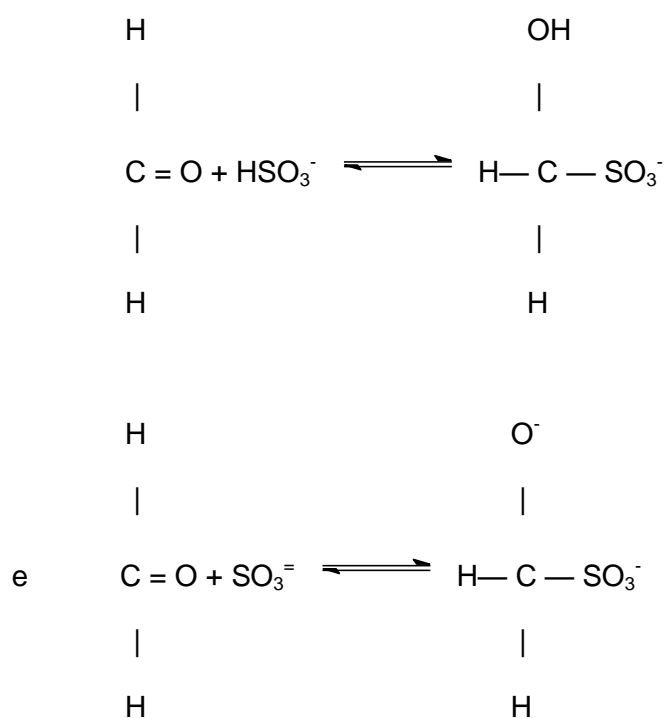


(*) “Quenching”- Redução da fluorescência por um processo desativante, resultante da interação específica com uma substância presente no sistema.

As reações de oxidação do SO₂ na atmosfera ocorrem em fase gasosa, em gotículas de neblina e nuvens e sobre a superfície de partículas de aerossol.

Na presença de nuvens e neblina, SO₂ dissolve na água, formando HSO₃⁻ e SO₃²⁻. Estes íons estão sujeitos à oxidação por oxigênio, ozônio e radicais peroxilas. A reação direta com oxigênio é lenta, mas pode ser catalisada por íons metálicos, tais como ferro e manganês, os quais estão nas gotículas de nuvens e neblina como a fração mineral das partículas de aerossol que serviram como núcleos de condensação (CALVERT, 1994).

Gotículas de água na atmosfera, especialmente em atmosfera urbana e em sua proximidade, contêm espécies como aldeídos, por exemplo, os quais formam complexos em solução com íons sulfito e bissulfito. De particular interesse são os hidroximetano sulfonatos formados pelas reações de formaldeído com aqueles íons (BOYCE E HOFFMANN, 1984):



Esta formação de complexos (e reações correspondentes com aldeídos maiores) é no mínimo responsável parcialmente pelas altas concentrações de S (IV) observadas em neblina e gotículas de nuvens, em cuja faixa típica de valores de pH aqueles íons são ácidos fracos e participam dos equilíbrios ácido-base. A cinética da formação de HCOH-S(IV) e dissociação na faixa de pH de 0 - 3,5 se mostra relativamente lenta e embora estes sejam estáveis com relação à oxidação, outros processos de oxidação de HSO_3^- ou SO_3^{2-} são muito mais rápidos em condições típicas de neblina e nuvem do que a formação do composto HCOH-S(IV). Assim, ambos os processos podem ocorrer em paralelo, uma vez que S (IV) é continuamente abastecido na fase gasosa (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

Uma reação de SO_2 em fase gasosa que pode ser de importância ocorre em condições de altas concentrações de olefinas e ozônio. A reação entre estas espécies produz intermediários reativos capazes de oxidar rapidamente SO_2 . Estas reações podem produzir significantes quantidades de H_2SO_4 em áreas onde grandes concentrações particularmente de olefinas reativas naturais, tais como isopreno e terpenos estão presentes, além de ozônio em altas concentrações (CALVERT, 1994).

3.5.1 Aerossol atmosférico de sulfato

As razões do principal interesse em compostos de sulfato e não outras formas de S no aerossol atmosférico, a qual os inclui na lista de substâncias monitoradas em

programas de amostragem, tanto do material particulado quanto na precipitação, podem ser:

- a) o simples fato das análises de SO_4^{2-} de amostras coletadas serem mais fáceis do que análises moleculares de enxofre como sulfito, piro-sulfito ou ditionato;
- b) a presença ambígua de uma forma ou outra devido em parte à estabilidade de SO_4^{2-} oxidado totalmente (S IV);
- c) os estudos de transformações químicas atmosféricas, onde espera-se que ocorram sais de sulfato mais comumente do que H_2SO_4 , decorrente da oxidação do SO_2 ou neutralização do H_2SO_4 quando NH_3 está presente em quantidade suficiente, ou ainda, diretamente pela oxidação de SO_2 em gotículas de chuva intensificada por NH_3 ;

Entre os compostos de enxofre normalmente reconhecidos como existentes ou esperados no aerossol atmosférico, encontram-se:

H_2SO_4 , ácido forte mais comumente encontrado na atmosfera, o qual contribui para a acidez da precipitação. Identificado como um constituinte do aerossol atmosférico submicrométrico (principalmente na moda de acumulação, de 0,1 a 1 μm de diâmetro), junto com os produtos de sua neutralização por NH_3 , é produzido tanto na fonte(*) como na atmosfera pela oxidação de SO_2 . A combinação das temperaturas troposféricas ($-20^\circ\text{C} \leq T \leq 40^\circ\text{C}$) e umidades ($20 \leq \text{UR.} \leq 100\%$), além das suas propriedades higroscópicas, fazem com que o H_2SO_4 se encontre altamente hidratado e normalmente líquido.

(*) Produto da oxidação direta na pluma da chaminé ou exaustão de automóveis, onde NH_3 é quase completamente captada pelo excesso de ácido livre.

- NH_4HSO_4 é outra forma de sulfato ácido que existe na atmosfera. Deliquescente acima de umidades relativas menores do que 30-40%, existe geralmente sob forma de partículas líquidas no aerossol e também contribui para a acidez da chuva.
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que é o sal do H_2SO_4 totalmente neutralizado, deliquesce à umidade relativa de 80% e é o mais estável dos produtos da neutralização do H_2SO_4 , até ser removido da atmosfera.

Outros sulfatos, de metais, ainda podem estar incluídos no aerossol: MgSO_4 (5,7% no spray marinho), CaSO_4 (partículas > 1-2 μm), produzido por erosão de montanhas de gipsita ou por atividade industrial (processamento de gipsita ou “armadilhas” de SO_2 com CaCO_3); Na_2SO_4 , produzidos por incineradores de rejeitos de alguns tipos de fábrica de papel e ZnSO_4 , emitido por certas indústrias metalúrgicas (CAMPOS, 1995).

3.6 Química atmosférica dos compostos de nitrogênio

Os chamados compostos ativos de nitrogênio, NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_2 e HNO_3 desempenham um papel central na química troposférica. Esses compostos são produzidos inicialmente na forma de NO e NO_2 por processos no solo e nos oceanos, por combustão e relâmpagos. Durante os últimos anos verificou-se que o HNO_3 é um outro (além do H_2SO_4) importante contribuinte da acidez transportada pelo ar e precipitada. Entre outros importantes compostos de nitrogênio na atmosfera destaca-se amônia, que é o principal gás básico aí e é originado de solos,

liberado de fertilizantes e emissões industriais, além da importante contribuição de dejetos animais. A **Figura 8** apresenta um diagrama esquemático de processos considerados importantes para o ciclo atmosférico de compostos de nitrogênio.

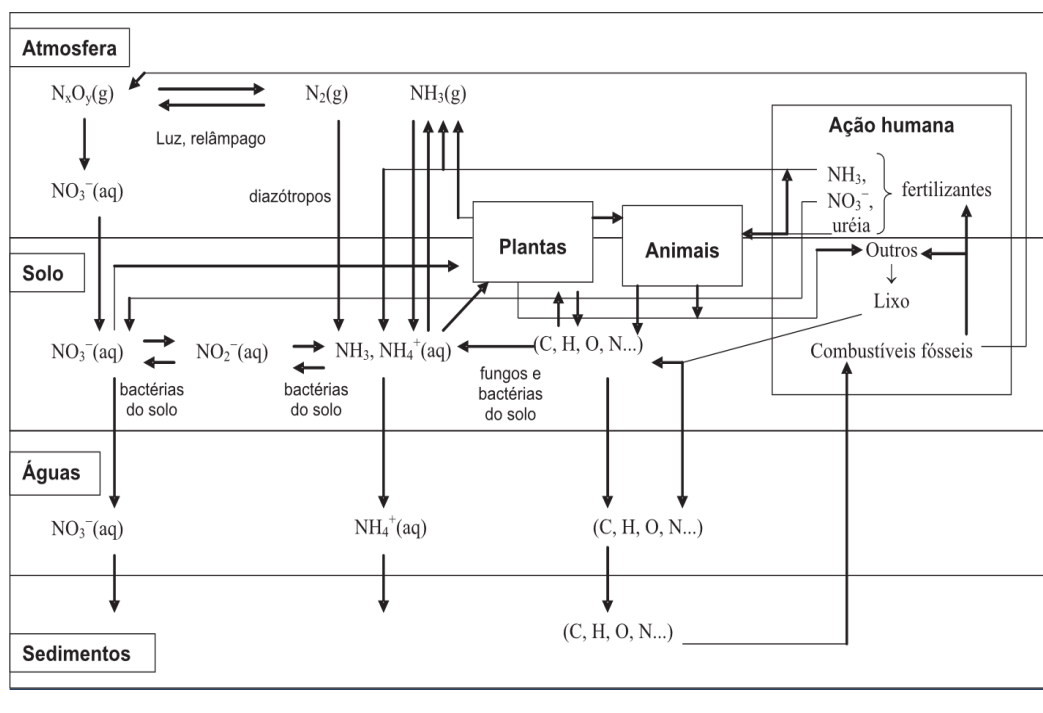
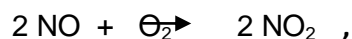


Figura 8: Ciclo dos compostos de nitrogênio.

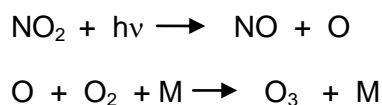
Fonte: <http://qnint.s bq.org.br>

Do NO_x formado por combustão a maior parte é NO . Entretanto, NO_2 é formado por NO emitido por gases de exaustão através da reação:



sendo uma pequena quantidade de NO_2 na atmosfera suficiente para desencadear uma série de reações envolvendo compostos orgânicos, levando ao smog fotoquímico, (se as outras condições para tanto são favoráveis); isso constitui a importância da fotólise do NO_2 na química da poluição do ar.

Quando NO e NO₂ estão presentes sob atividade solar, ocorre formação de ozônio através da fotólise do NO₂:

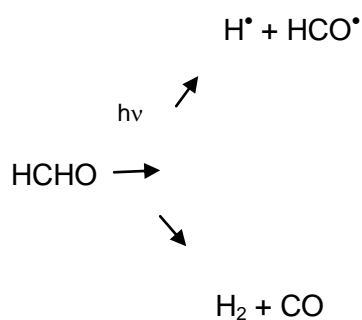


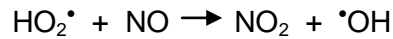
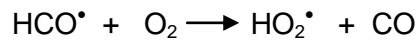
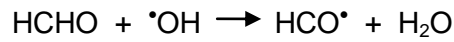
onde M representa N₂ ou O₂ ou outra molécula que absorve o excesso de energia vibracional, estabilizando assim a molécula de O₃ formada.

Uma vez formado, O₃ reage com NO, regenerando NO₂:

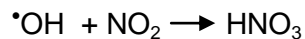


A presença de formaldeído (poluente primário e também produto de oxidação de hidrocarbonetos) na atmosfera, também é de grande importância para a química do NO₂, se constituindo de uma fonte adicional deste poluente: formaldeído sofre fotodissociação (além de reagir com radical hidroxila), formando o radical formila. Este rapidamente reage com O₂, tendo como produto o radical peroxila, que por sua vez reage com NO, produzindo NO₂.

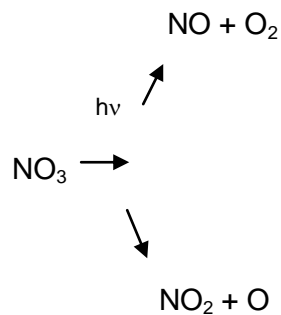




Por outro lado os radicais $\cdot\text{OH}$ são disputados por formaldeído e NO_2 (entre muitas outras espécies na atmosfera) para mais uma importante reação:



NO_3^- pode ser formado por reação do NO_2 com O , ou principalmente com O_3 , e pode reagir com NO ou fotolizar, regenerando NO_2 , ou ainda reagir com mais NO_2 e formar N_2O_5 . Este último, embora possa decompor termicamente, acredita-se que parte dele reage com H_2O , formando HNO_3 . Os caminhos químicos de transformações de NO_2 em HNO_3 são diferentes durante o dia e a noite. Durante o dia, o processo dominante de perda de NO_3^- é a fotólise:



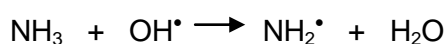
Durante a noite, o caminho dominante é de NO_2 a NO_3^- , seguindo para N_2O_5 e daí para HNO_3 (RUSSEL *et al.*, 1985; CALVERT, 1994).

Outro composto de nitrogênio que desempenha importante papel na atmosfera é a amônia, uma vez que se trata da única base comum solúvel e do único gás traço

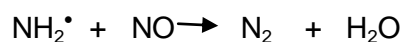
capaz de neutralizar os ácidos produzidos por oxidação de SO₂ e NO₂; os sais de amônio de ácido sulfúrico e nítrico então formados, tornam-se parte do aerossol atmosférico.

O destino predominante de NH₃ na atmosfera é a conversão a NH₄⁺ e seu retorno à superfície do solo por precipitação úmida. O íon NH₄⁺ é um importante componente do aerossol troposférico continental e como NH₃ é rapidamente absorvida por superfícies como a água e solo, seu tempo de residência na baixa troposfera pode ser bastante curto. Deposição seca e úmida de NH₃ é provavelmente o seu principal mecanismo de remoção da atmosfera, uma vez que NH₃ não é fotolisada por radiação UV e suas reações com o radical [•]OH tem velocidade baixa, conferindo-lhes um tempo de residência na atmosfera de 72 dias. A deposição de NH₃ e NH₄⁺ pode lhes conferir um papel como nutriente para a biosfera em algumas áreas (SEINFELD, 1998).

A equação abaixo mostra a reação de NH₃ em fase gasosa mais importante na atmosfera:

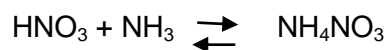


A reação:



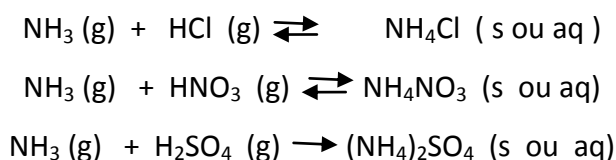
é bem conhecida e significa um processo de depleção tanto de NO_x como de NH₃ atmosféricos (WARNECK, 1996).

Quando HNO₃ reage com NH₃, estabelece-se o equilíbrio:



O NH_4NO_3 existe como um sólido se a umidade relativa é menor do que a da deliquescência (62%); se a umidade relativa é maior, ele existe na fase aquosa. A temperaturas maiores do que 35°C , deve-se encontrar pouco NH_4NO_3 sob condições típicas ambientais, devido ao equilíbrio dinâmico entre HNO_3 , NH_3 e NH_4NO_3 , segundo o qual ácido nítrico pode revolatizar. Isso pode ocorrer com o NH_4NO_3 tanto como sólido, como em solução (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

Amônio é um componente comum de partículas no aerossol atmosférico. A volatilidade das partículas de amônio, especialmente o cloreto de amônio e o nitrato de amônio, têm sido tema de interesse para os cientistas.



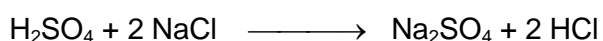
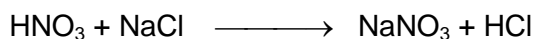
A constante de dissociação do nitrato de amônia (aq) decresce quando sulfato de amônio coexiste na solução. Essa coexistência pode reduzir a quantidade de ácido nítrico na fase gasosa (MATSUMOTO E TANAKA, 1996).

Warneck (1988), mostra que NH_4^+ é o principal cátion associado ao sulfato no aerossol continental. A distribuição de tamanho observada, segundo ele, não deixa dúvidas quanto à formação do íon NH_4^+ , assegurando processos de conversão gás-partícula, a saber, a neutralização de ácido sulfúrico por amônia gasosa. O grau de

neutralização alcançado depende da quantidade de NH_3 em relação à formação de H_2SO_4 e razões molares de $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ entre 1 e 2 devem corresponder a uma composição imediata entre NH_4HSO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3.7 Química atmosférica dos compostos de cloro

Em 1956, Junge, observou que a razão $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ no aerossol da costa da Flórida era mais alta quando o vento vinha do continente e mais baixa quando o vento vinha do oceano, presumindo que a brisa da terra continha poluentes antropogênicos que reagiriam com as partículas. Desde então, muitos autores têm observado uma deficiência de íon cloreto no aerossol relativo à concentração do íon sódio, sendo a observação atribuída a reações de ácidos, como o ácido sulfúrico e ácido nítrico com NaCl no aerossol marinho, produzindo HCl gasoso:

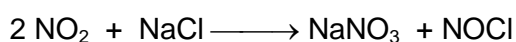


Martens et al., 1980, calcularam a perda de Cl^- no aerossol marinho em Porto Rico e esta representava 7 - 25% (12% em média). Eles observaram que a perda de Cl^- aumentava com a diminuição do tamanho das partículas. Os autores encontraram uma correlação entre concentração de NO_2 e perda total de Cl^- e concluíram que a perda é controlada pela afinidade de HNO_3 com as gotículas de spray marinho, ocorrendo uma diminuição do seu pH e liberação de HCl para a atmosfera. Foi observado também que 90% de perda de Cl^- nas partículas de raio entre 0,2 e 0,4 μm e menos do que 10% nas partículas, $> 5 \mu\text{m}$. Foi verificado ausência de Cl^-

particulado na faixa de tamanho de 0,1 - 0,5 μm . Hitchcock, 1980, observou forte associação entre o excesso de sulfato no material particulado atmosférico em áreas costeiras dos USA com a perda de Cl^- nas partículas do sal marinho.

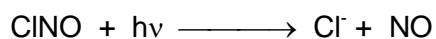
Clegg e Brimblecombe, 1985, estudaram as condições sob as quais o HCl formado nas gotículas de NaCl acidificadas poderia entrar na fase gasosa. HCl na atmosfera também pode ser produzido por hidrólise de haletos de chumbo (por exemplo, PbBrCl) emitidos por exaustão de veículos(*) e por incineradores (FINLAYSON – PITTS & PITTS, 2000).

Em 1974, Shroeder e Urone propuseram a reação direta de NO_2 com aerossol de NaCl produzindo cloreto de nitrosila, o qual eles observaram usando espectroscopia de infravermelho:



Embora não se saiba se esta é uma reação rápida, nem como é afetada pela presença de vapor d'água e co-poluente, ela e/ou a reação de ácidos com NaCl mostram explicar a produção de cloro em fase gasosa na atmosfera; se ele é inicialmente produzido como HCl ou NOCl (ou ambos) ainda não está totalmente claro. O espectro de absorção de ClNO na região actínica é mostrado por Finlayson Pitts e Pitts (2000), (absorção máxima a $\sim 350 \text{ nm}$), sendo também apresentadas as seções de absorção, as quais, são suficientemente grandes para garantir sua fotólise bastante rápida, produzindo $\text{Cl}^- + \text{NO}$, com um rendimento quântico igual a unidade:

(*) Não mais emitido no Brasil, uma vez que desde 1985 não se usa mais na gasolina compostos que gerariam tais haletos.

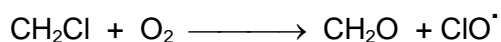
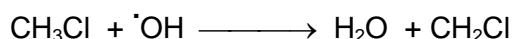


Sendo assim, pode-se admitir que mesmo que ClNO seja produzido (como o HCl), através daquelas reações com spray marinho, dificilmente estaria disponível na atmosfera, ou seja, seu tempo de residência deve ser muito pequeno, devido à sua fotodissociação.

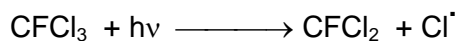
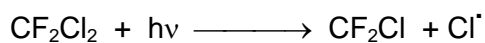
3.7.1 O papel do Cl e do HCl na estratosfera

Acredita-se que a maior fonte de cloro livre na estratosfera é a fotólise dos clorofluorometanos (CFC's): F-11 (CFCl₃) e F-12 (CF₂Cl₂). Estas são espécies estáveis, liberadas na troposfera antropogenicamente e que difundem lentamente a altitudes onde podem fotolizar absorvendo radiação solar UV. Existem outras fontes de cloro estratosférico: cloreto de metila produzido naturalmente e tetracloreto de carbono e metilclorofórmio produzidos antropogenicamente (MARKIN E COFFEY, 1983).

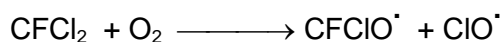
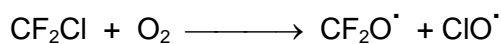
Além das injeções vulcânicas, a única fonte natural de cloro na estratosfera é a decomposição local de cloreto de metila através das reações:



Os CFC's emitidos na troposfera contribuem para a maior parte do cloro estratosférico através das reações:

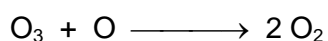
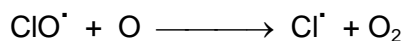
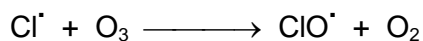


Os radicais produzidos reagem rapidamente com O_2 :

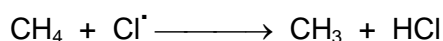


Os radicais $\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ e CFCIO^\bullet , ainda fotolizam, formando mais Cl^\bullet (provavelmente como ClO^\bullet) e eventualmente fluor livre.

O principal ciclo catalítico da destruição do ozônio contendo cloro é a série de reações:

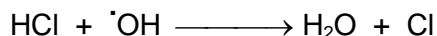


A principal reação na estratosfera que remove Cl do seu papel de destruidor catalítico do ozônio é com o metano:



Segundo Finlayson Pitts e Pitts (2000), pequena quantidade do metano (~ < 15%) liberado da superfície da terra difunde na estratosfera.

Embora o HCl possa regenerar átomos de Cl através da reação com $\cdot\text{OH}$,



parte dele pode difundir através da tropopausa, podendo ser captado por gotículas de nuvens, devendo esta, ser uma fonte permanente de depleção de átomos de Cl. Assim, o observado aumento de metano na troposfera pode portanto resultar em diminuição das concentrações dos átomos de cloro estratosféricos, diminuindo a destruição de ozônio e produzindo HCl, o qual atua como um reservatório temporário de cloro estratosférico.

3.8 Técnicas de amostragem aplicadas nesse trabalho

A amostragem de poluentes atmosféricos é um desafio contínuo, pois sendo o ar um sistema heterogêneo de gases, partículas líquidas e sólidas torna-se uma matriz muito complexa.

Os poluentes atmosféricos geralmente encontram-se em concentrações muito baixas devido a diluição e dispersão no ar, de modo que o método de amostragem deve ser o mais eficiente possível. Um sistema ideal de monitoramento do ar deve atender aos seguintes requisitos:

- 1) O ar amostrado deve ser representativo da matriz;

- 2) Um procedimento simples, de modo a poder ser utilizado em qualquer região (mesmo em áreas remotas onde não há energia elétrica);
- 3) Não devem ocorrer perdas e/ou degradação da amostra durante a amostragem nem durante o tempo decorrido entre a amostragem e a análise.

3.8.1 Separação por difusão

A coleta seletiva de gases traços reativos e partículas durante o processo de amostragem pode ser feita com eficiência através da separação por difusão. A **Figura 9** mostra um esquema de combinação do processo de difusão seguido por filtração, usado para separar gases e partículas no mesmo fluxo de ar. O ar é aspirado através de um tubo (chamado denuder) cujas paredes internas são revestidas com um agente fixador adequado para gases traços. Sob condições adequadas de fluxos e dimensões do tubo, as moléculas do gás difundem para as paredes do tubo e podem ser fixadas aí completamente por um reagente ou adsorvente, enquanto as partículas que apresentam velocidade de difusão bem inferior, passam através do tubo, podendo ser coletados sobre um filtro.

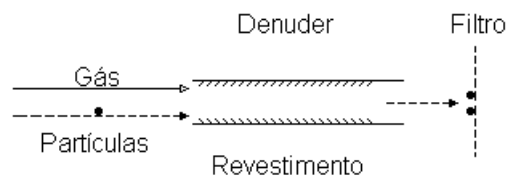


Figura 9 - Separação de Gases e Partículas de um Fluxo de Ar usando combinação de Processos de Difusão e Filtração.

Fonte: CAMPOS, 1995.

A dependência do coeficiente de difusão em função do tamanho das partículas é vista na **Figura 10**. Apenas pequena alteração no tamanho destas, representa para as menores partículas uma grande mudança no coeficiente de difusão, enquanto esta diferença é pouco sensível para as partículas maiores.

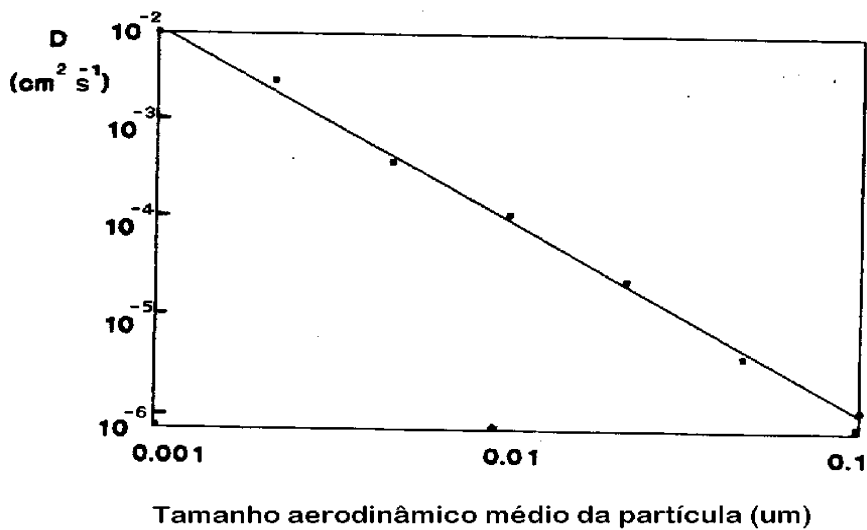


Figura 10: Dependência do coeficiente de difusão D, em função do diâmetro aerodinâmico médio das partículas.

Fonte: NATANSON (1964) *apud* CAMPOS, 1995.

O tratamento matemático que caracteriza a razão das concentrações na entrada e na saída do tubo foi apresentado por Gormley e Kennedy (1949) sob a seguinte forma:

$$\frac{C}{C_0} = 0,819 e^{(-14,63\Delta)} + 0,0976 e^{(-89,22\Delta)} + 0,01896 e^{(-212\Delta)}$$

$$\text{onde, } \Delta = \frac{DL}{\eta \cdot \text{Re} \cdot d} = \frac{DL}{d^2 \cdot v} = \frac{\pi \cdot DL}{4F}$$

$$\text{Sendo } \text{Re} = \frac{v \cdot d}{\eta}$$

C_0 = Concentração do gás na entrada do tubo [cm⁻³]

C = Concentração média do gás saindo do tubo [cm⁻³]

Δ = Parâmetro de deposição (adimensional)

D = Coeficiente de Difusão [cm²/s]

Re = Número de Reynolds (adimensional)

η = Viscosidade cinemática do gás de arraste [cm²/s]

d = Diâmetro interno do tubo [cm]

L = Comprimento do tubo [cm]

F = Vazão do gás [cm³/s]

v = Velocidade média linear do gás [cm/s]

Para $\Delta \geq 0,05$, somente o primeiro termo da equação é significativa e ela pode ser

aproximada para: $\frac{C}{C_o} = 0,819 e^{-14,63\Delta}$

Para um tubo denuder ter bom funcionamento, uma série de critérios precisam ser seguidos (Ali et al., 1989), entre eles, o fluxo de gás deve ser laminar(*) , para garantir que ocorram somente processos baseados na difusão (geralmente usa-se uma ponteira de teflon na entrada do tubo). Além deste, o fluxo do gás deve ser estável, a viscosidade e distribuição de temperatura nele devem ser homogêneas e as espécies sorvidas não podem ser criadas nem destruídas na fase gasosa dentro do tubo denuder.

A **Tabela 8** lista exemplos de aplicações de tubos denuder para amostragem de gases traços reativos inorgânicos. O uso desta técnica, evita as indesejáveis

(*) O fluxo laminar é obtido quando $l > 0,05 d Re$, sendo $Re < 2000$ e l a distância do tubo necessária para criar o fluxo laminar.

interações gás-partícula e gás-filtro, referidas no item anterior, conhecidas como geradoras de artefatos de amostragem.

Tabela 8: Tubos de difusão (denuder) para determinação de gases traços reativos inorgânicos.

Gás Traço	Revestimento interno do tubo	Referência
HCl	Na_2CO_3	Bari et al., (2003)
		Bailey & Wightman (1976)
	K_2CO_3	Matsumoto & Okita (1998)
		Tang et al., (2009)
	KBr/KBrO_3	Gregory & Mayer (1977)
	Silica Gel	Bachman et al., (1982)
	NaF	Couto, 2011
		Ianniello et al., (2007)
		Campos, 1995;
		Niebner & Klockow (1982);
NH₃	Ácido Oxálico	Matsumoto & Okita (1998)
		Ferm (1997)
	H_3PO_4	Stevens et al., (1978); Slanina et al., (1981)
	Ácido Cítrico	Couto, 2011
		Campos, 1995;
		Tang et al., (2009)
		Bari et al., (2003)
Bos (1980)		
WO_3	Braman et al., (1982); McClenny et al., (1982)	
HNO₃	NaF	Ianniello et al., (2007)
		Campos, 1995;
		Couto, 2011
		Niebner & Klockow (1982); Slanina et al., (1981)

	K ₂ CO ₃ /Glicerol	Tang et al., (2009)
	NaCl / Metanol	Bai et al., (2003)
		Matsumoto & Okita (1998)
	WO ₃	Braman et al., (1982); McClenny et al., (1982)
	Na ₂ CO ₃	Spicer et al., (1982)
	MgO	Spicer et al., (1982); Shaw et al., (1982)
	Al ₂ (SO ₄) ₃	Lindquist (1985)
	Quimicamente imobilizado (reação de silanização)	Solci Palhares (1992)
H₂SO₄	NaF	Ianniello et al., (2007)
		Campos, 1995;
		Couto, 2011
	CuO	Jakob Slanina, et al. (1985)

A maioria das técnicas propostas para a determinação seletiva de H₂SO₄ no ar, usavam filtros isolados (Klockow et al., 1980) ou impactadores (Scaringelli e Rehme, 1969). É sabido que tais procedimentos podem levar à formação de artefatos durante a amostragem de constituintes traços atmosféricos reativos. Visando contorná-los, Niessner e Klockow, 1980, idealizaram um sistema de amostragem chamado termodenuder, que combina separação de gases por difusão, tratamento térmico do aerossol e filtração. Em 1981, Niessner, aperfeiçoou o sistema posicionando um impactador virtual na entrada do ar, como um pré-separador, **Figura 11.**

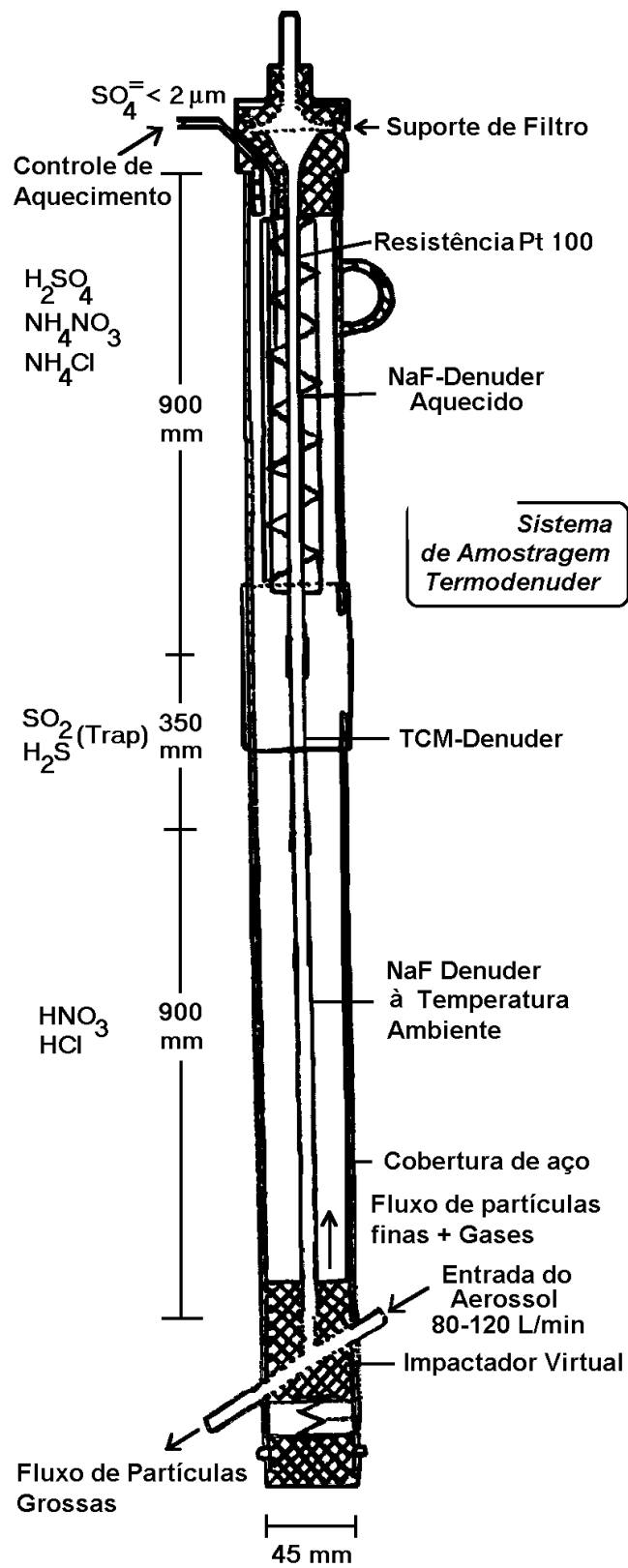


Figura 11: Sistema de termodifusão (ou TERMODENUDEUR).

Fonte: NIESSNER & KLOCKOW (1980) *apud* CAMPOS, 1995.

3.8.2 Amostragem passiva

Amostradores passivos são dispositivos simples, capazes de fixar poluentes atmosféricos sem envolver o bombeamento artificial do ar. Estes amostradores apresentam várias vantagens quando comparados com as técnicas ativas convencionais: não necessitam de bombeamento artificial, são pequenos, simples e baratos, podendo ser expostos ao ar que se deseja monitorar por um determinado período de tempo, ao fim do qual o poluente de interesse fixado no dispositivo é analisado.

Nos amostradores por permeação a barreira de permeação é uma membrana porosa; assim, a seleção de um material da membrana, que seja altamente permeável ao analito de interesse e impermeável à maioria dos outros analitos, constitui uma etapa importante no desenvolvimento de um procedimento analítico. O material da membrana deve ser hidrofóbico pois, em alguns casos, a concentração de água no ar é maior que a concentração do poluente que se quer determinar, sobretudo nos trópicos. Além disso, a água geralmente desativa os adsorventes sólidos mais usados em amostradores passivos para orgânicos.

Um critério básico para avaliação do material de uma membrana é a velocidade de amostragem para um dado poluente. Velocidades de amostragem pequenas resultam em baixa sensibilidade e exigem tempos de exposição maiores.

Um esquema de um amostrador passivo por permeação é mostrado na **Figura 12**.

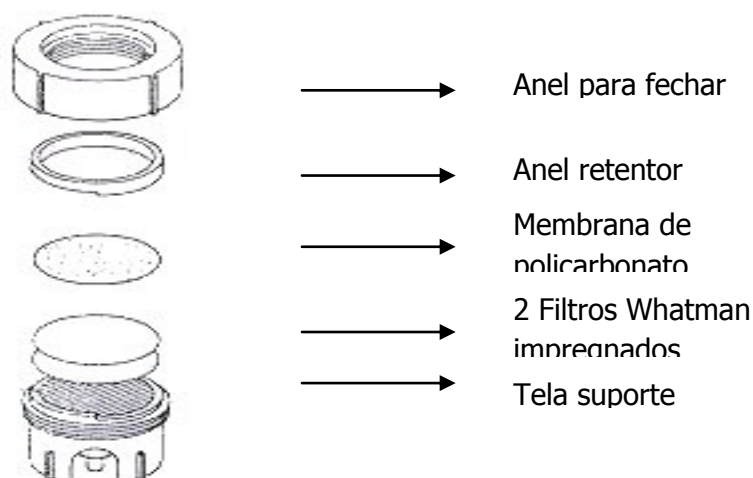


Figura 12: Esquema de um amostrador passivo por permeação.

Fonte: CRUZ, 2007.

Nos processos de permeação, a membrana funciona como barreira e o poluente entra em contato com a mesma e se dissolve, sofre permeação e é transportado para a camada de ar estático antes do meio de coleta. A amostragem depende da constante de permeação para o contaminante na membrana utilizada.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Descrição das estações de amostragem e perfil demográfico do Recôncavo Baiano

Os pontos amostrais estabelecidos para o estudo foram inseridos dentro da área do Recôncavo Baiano, sendo 2 estações da RMA da AIP aos quais são operadas pela CETREL, estabelecidas através de estudos de dispersão atmosférica, localizadas em Lamarão do Passé e Gravatá (Camaçari). Outros 4 pontos foram localizados em Madre de Deus, Candeias, São Francisco do Conde e Barra do Jacuípe (estação controle).

A localização dessas estações foi estabelecida visando o monitoramento específico dos compostos, cujo comportamento atmosférico é objeto deste estudo.

O município de Candeias tem o sexto maior PIB do estado da Bahia. Esta concentra suas atividades econômicas em torno de um consolidado parque industrial, um dos mais importantes portos do Brasil, o Porto de Aratu, além de fazer parte do Centro Industrial de Aratu, e estar próxima a segunda maior refinaria do país, a Refinaria Landolfo Alves – RLAM em Mataripe. Sua população segundo censo do IBGE de 2010 era de 83.077 habitantes distribuídos em uma área de 265.555 km² situada a beira da BR-324 e se liga com a mesma pela BA-522. Principais fontes em potencial de poluentes atmosféricos: atividades da RLAM, em menor escala Pólo Petroquímico de Camaçari (vento leste).

Madre de Deus município com uma população de 17.384 habitantes segundo o censo de 2010 distribuídos em uma área de 11.141 km² localizado numa ilha na

Região Metropolitana de Salvador. Tem ligação com o continente através dos municípios de Candeias e São Francisco do Conde por meio de uma ponte criada no fim dos anos 50, com a criação do terminal marítimo da Petrobrás. Além deste, outras atividades são a pesca artesanal e turismo, pois se trata da praia mais próxima da região. É uma região marcada por fortes agressões ecológicas provenientes da indústria petrolífera que deixou marcas na história do município com os derramamentos de petróleo de 1992 e 1999. Principais fontes em potencial de poluentes atmosféricos: fábrica de asfalto, RLAM, atividades urbanas, evaporação de derrames (inclusive portuários).

Lamarão do Passé é um distrito do município de São Sebastião do Passé e está localizado a cerca de quatro quilômetros da maior metalurgia de cobre do país, Caraíba Metais (150.000 ton/ano), na direção dos ventos predominantes. O distrito localizado próximo aos municípios de Dias D'Ávila, Simões Filho e Camaçari dista cerca de 60 quilômetros da capital Salvador e 10 quilômetros do Pólo Industrial de Camaçari, que é sua principal fonte em potencial de poluentes atmosféricos.

Camaçari está localizada a uma latitude 12°41'51" S e a uma longitude 38°19'27" W, estando a uma altitude de 36 metros. Com área territorial de 762,745 km², dista cerca de 41 km da capital Salvador, limitando-se ao norte com Mata de São João, ao sul com Lauro de Freitas, ao sudoeste com Simões Filho, a oeste com Dias D'Ávila e leste com o Oceano Atlântico.

São Francisco do Conde é um município da região metropolitana de Salvador, distante 67 km da capital, com 33.172 habitantes que ocupam uma área de 266.631 km². Principais fontes em potencial de poluentes atmosféricos: atividades da RLAM, fábrica de asfalto, atividades da Petrobrás em Candeias.

Barra do Jacuípe originalmente uma vila de pescadores, está situada a 33 km de Salvador, logo no início da costa dos coqueiros, no litoral norte da Bahia. O local foi selecionado como referência por receber massas de ar de longa trajetória vindas do Atlântico em pelo menos 66% do tempo.

As informações adicionais sobre as estações e os respectivos períodos de amostragem estão descritos na **Tabela 9**. A **Figura 13** mostra o mapa dos locais amostrados evidenciando a localização das estações de amostragem e sua localização em relação à cidade de Salvador.

Tabela 9: Estações de amostragem e principais fontes de emissões atmosféricas com influência no local.

Estação de Amostragem	Ponto de Amostragem	Período de Amostragem	Principais fontes de emissões atmosféricas
S. Francisco do Conde	Latitude: 12°37'19" S Longitude: 38°40'35"W	18-23/10/2010	Atividades da RLAM, fábrica de asfalto, atividades da Petrobrás em Candeias e spray marinho.
Madre de Deus	Latitude: 12°44'30" S Longitude: 38°36'49"W	23-26/10/2010	Fábrica de asfalto, RLAM, atividades portuárias e estocagem de derivados do petróleo e spray marinho.
Candeias	Latitude: 12°40'52" S Longitude: 38°32'42"W	23-26/10/2010	Atividades da RLAM e emissões veiculares.
Lamarão do Passé	Latitude: 12°36'10" S Longitude: 38°33'13"W	26/10 a 10/11/2010	Pólo Industrial de Camaçari.
Gravatá - Gravatá	Latitude: 12° 36' 46" S, Longitude: 38° 17' 49" W	26-29/10/2010	Pólo Industrial de Camaçari e emissões veiculares.
Barra do Jacuípe	Latitude: 12°42'45" S Longitude: 38°08'46"W	28-31/10/2010	Atividades turísticas e spray marinho.

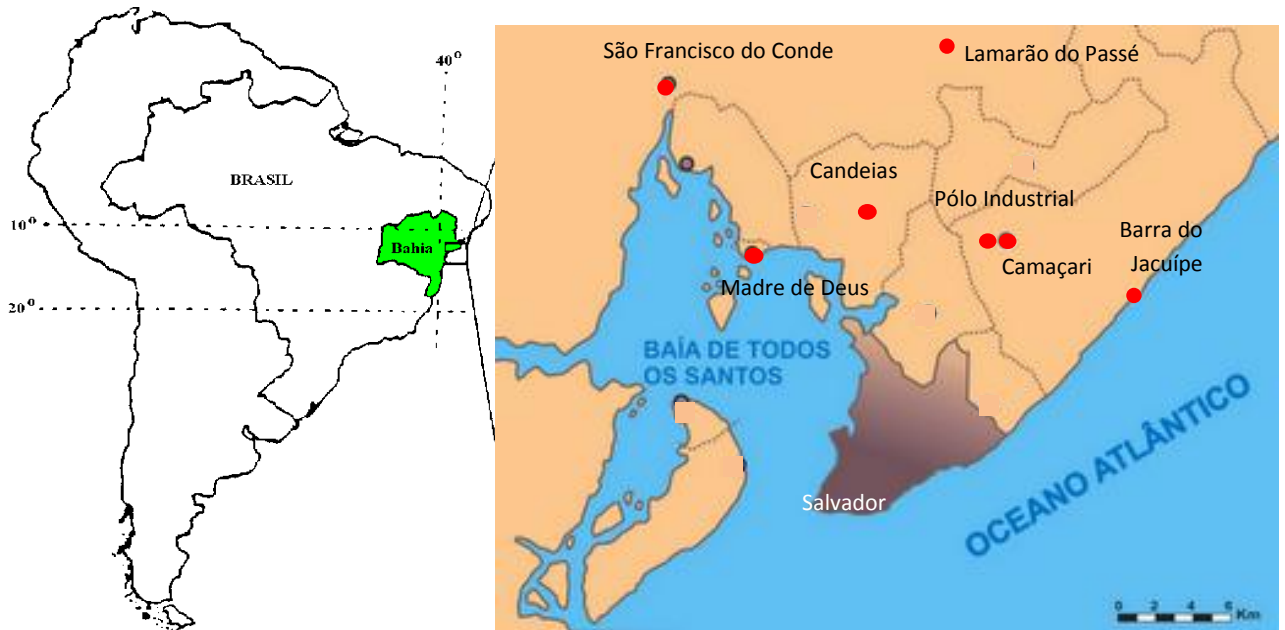


Figura 13: Localização das estações de amostragem.

Fonte: CAMPOS, 1995.

4.2 Caracterização e condições meteorológicas da Área de Influência do Pólo Industrial de Camaçari (AIP)

O Pólo Industrial de Camaçari é caracterizado por ser quase plano, com poucas e suaves elevações.

Os principais fatores que controlam o clima na Área de Influência do Polo Industrial de Camaçari (AIP) são a localização na faixa tropical da América do Sul, a proximidade do oceano Atlântico (cujas águas são relativamente quentes ao longo do ano todo), a ação permanente do sistema de alta pressão subtropical do Atlântico Sul e a ação permanente dos ventos alísios.

A localização da AIP na faixa tropical, na latitude 12,7 °S, e próximo ao litoral do Oceano Atlântico Sul faz com que a temperatura sofra poucas oscilações, tanto na escala diária quanto na escala anual (CETREL, 2009 *apud* COUTO 2011).

Outra característica relevante do clima na região da AIP é a persistência dos ventos alísios que podem soprar de nordeste, de leste ou de sudeste, e representam um fator controlador importante para os ventos locais ou ventos de mesoescala.

A **Figura 14**, disposta a seguir, apresenta a climatologia dos ventos nos meses de janeiro, abril, julho e outubro a cada ano.

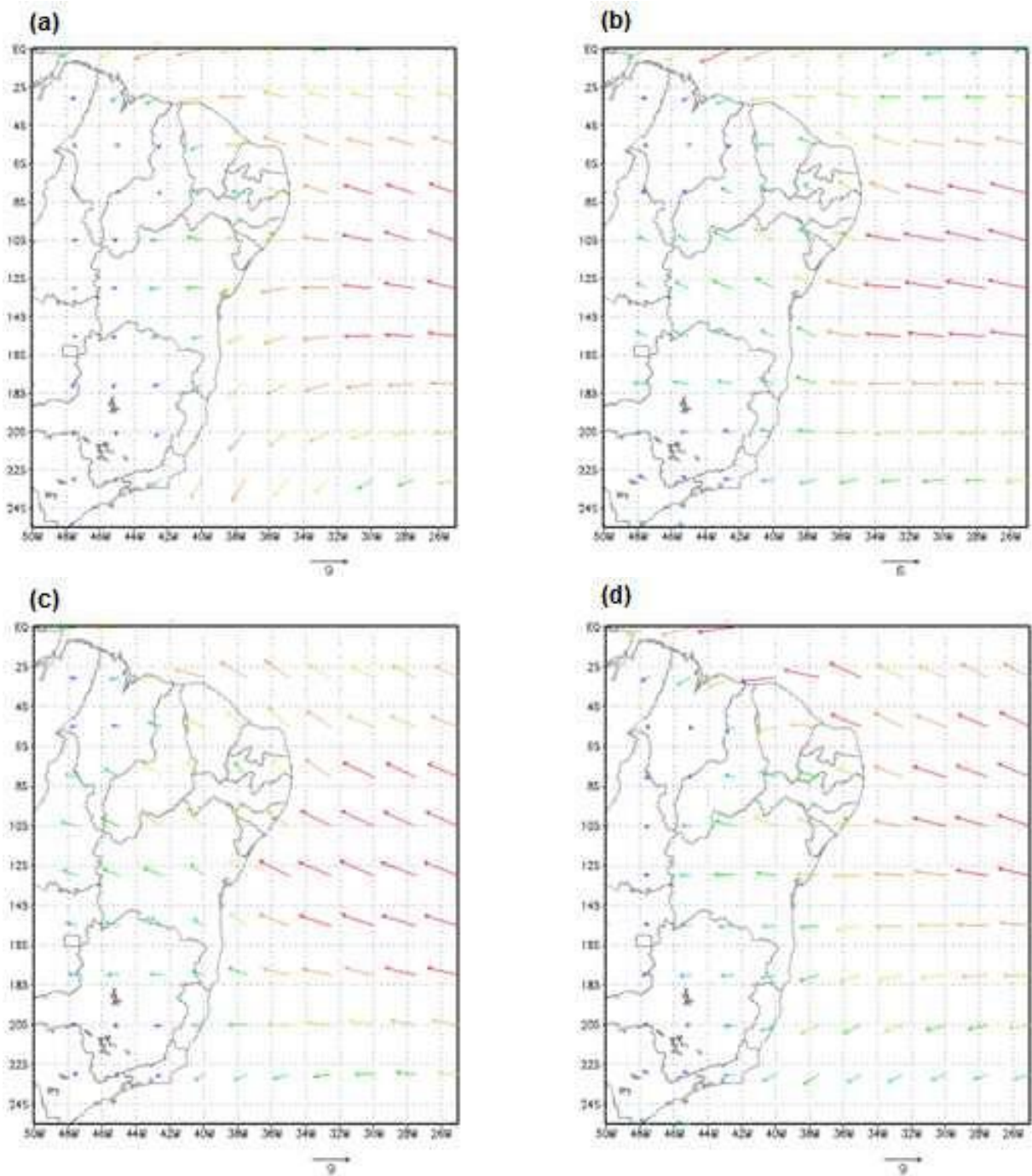


Figura 14: Climatologia dos ventos próximos à superfície (média de 30 anos) em: a) janeiro; b) abril; c) julho; d) outubro.

Fonte: CETREL (2009) *apud* COUTO 2011.

Observa-se que no litoral da Bahia os ventos próximos à superfície tendem a soprar de nordeste (NE) em janeiro, de leste (E) em abril, de sudeste (SE) em julho e reduzindo em intensidade. Em outubro os ventos voltam a soprar de leste (E), reduzindo ainda mais a sua intensidade.

Os ventos que sopram das direções compreendidas entre Nordeste (NE) e Noroeste (NW) são os responsáveis pelo transporte de espécies emitidas do Pólo para a área urbana de Camaçari. A comunidade de Lamarão do Passé é afetada quando o vento é de Sudeste (SE) [CETREL, 2009 *apud* COUTO 2011].

4.3 Metodologia amostral

O estudo foi realizado em outubro e novembro de 2010, sendo utilizadas diferentes técnicas de amostragem de monitoramento ativo e passivo para avaliar as características do material gasoso e particulado (SO_2 , NO_2 , ácidos fortes, amônia e seus sais) nas localidades de Madre de Deus, Candeias, São Francisco do Conde, Lamarão do Passé, Gravatá (Camaçari) e Barra do Jacuípe.

SO_2 e NO_2 foram amostrados com amostradores passivos, enquanto que para todas as outras espécies as técnicas usadas foram ativas.

4.3.1 Metodologia amostral aplicada para ácidos fortes e sais

Foi utilizado um sistema de termodifusão da marca Ströhlein para a amostragem de HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , NH_4Cl e NH_4NO_3 , além de outros cloretos, nitratos e sulfatos < 2 μm e estáveis a 140 °C. Através desse sistema, os ácidos fortes e seus sais de amônio são separados durante a amostragem, permitindo a sua especificação química.

O sistema consiste de um impactador virtual, na entrada do ar, que separa as partículas < 2 μm , permitindo que apenas estas junto com os gases passem por 3 tubos denuders (90, 35 e 90 cm, respectivamente), finalizando com um suporte de filtro na saída dos denuders, na parte superior, onde são usadas membranas Nuclepore 0,2 μm com 37 mm de diâmetro.

O ar entra no sistema via impactador virtual com fluxo de cerca de 140 L h⁻¹. Este divide o fluxo e faz o corte nas partículas em 2 μm . Um fluxo baixo (12-18 L h⁻¹) é direcionado ao primeiro filtro que coleta as partículas > 2 μm . Na direção vertical, um fluxo de ar de cerca de 120 L h⁻¹ entra no sistema composto de gases e partículas < 2 μm . Para as paredes deste primeiro denuder de 90 cm, revestido com NaF 0,025% à temperatura ambiente, difundem o HCl e o HNO₃ gasosos. Após o primeiro denuder, o ar passa por um segundo tubo denuder de 35 cm, revestido com Na₂CO₃ 0,2%, o qual não é analisado, que funciona como captador para SO₂ e H₂S (espécies que poderiam interferir na coleta de H₂SO₄). Por um segundo denuder de 90 cm também revestido com NaF, agora aquecido a 140°C, continua a passar o fluxo de ar, onde partículas de H₂SO₄, NH₄Cl e NH₄NO₃, menores do que 2 μm e termoinstáveis àquela temperatura se dividem em partes de tamanho capaz de difundir para as paredes do tubo revestido de NaF e de serem alí fixadas. NH₄Cl é apenas parcialmente coletado (~65%). Os componentes do aerossol termicamente estáveis, tais como NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, NaNO₃ e Na₂SO₄, não são fragmentados a 140°C e são retidos a seguir, na parte superior do sistema, onde há outro suporte com uma membrana Nuclepore 0,2 μm .

O volume de ar amostrado é calculado pelo tempo de amostragem e pelo fluxo médio através de medidas com rotâmetros calibrados no início e no final da amostragem.

A grande vantagem no uso do sistema de termo-difusão descrito, é conseguir especiar os ácidos e seus sais, inclusive evitando formação de artefatos.

Segundo Niessner 1981 *apud* Campos, 1995, experiências prévias mostraram que perdas significativas das partículas na moda grossa, coletadas no filtro inferior, podem ocorrer neste impactador e por isso esse filtro não é utilizado para determinações.

4.3.2 Metodologia amostral aplicada para NH_3

O sistema de coleta é composto de uma bomba à vácuo acoplada ao tubo denuder, preparado para amostragem de amônia gasosa, onde o ar entra nesse sistema com fluxo entre 80 a 120 L h⁻¹. Esse fluxo segue para o denuder contendo os gases, onde difunde a amônia gasosa. Para as medidas de amônia gasosa foi utilizado tubo denuder de 90 cm x 6 mm, revestido com 1 mL da solução de ácido cítrico (CS) 0,2% à temperatura ambiente. A **Figura 15** apresenta uma fotografia do esquema de amostragem montado em cima da estação da CETREL, em Lamarão do Passé.



a – Tubo de difusão (denuder) para NH_3 / b – Sistema de termodifusão

Figura 15: Sistema de amostragem montado na estação Lamarão do Passé.

4.3.3 Preparação dos Denuders

Os denuders são lavados com bastante água destilada corrente e em seguida com água desionizada. Pequeno volume de acetona p.a. é passado através do tubo para secá-lo mais rapidamente, completando a secagem com fluxo de nitrogênio (pode ser N_2 comercial, desde que seja usado um “trap” de carvão ativado antes do gás passar pelo tubo). Com o tubo em posição horizontal coloca-se dentro dele o volume adequado da solução para o revestimento, a qual deve ser 1:1 em acetona p.a. Com movimentos lentos distribui-se o volume por todo o tubo. Girando-o lentamente seca-

se o mesmo com o fluxo de N_2 , inicialmente bem baixo (para que o filme de líquido não seja deslocado), aumentando-o em seguida para garantir a secagem completa. As duas extremidades do tubo são então fechadas com Parafilme ou frasquinho Eppendorf de 1,5 mL, tomando-se cuidado para não tocá-las ou encostá-las na bancada antes de fechar. O **Quadro 3** apresenta os tipos de soluções de revestimento utilizados nos denuders para cada composto amostrado.

Quadro 3: Tipo de solução de revestimento para denuders de acordo com o composto a ser monitorado.

Composto	Tipo de denuder	Solução de revestimento (1:1 em acetona)
NH_3	Ácido cítrico - denuder (90cm x 6mm)	1000 μ L Ácido cítrico 0,2%
HCl; HNO_3 ; H_2SO_4 ; NH_4Cl ; NH_4NO_3	NaF - denuder (90cm x 6mm)	1000 μ L NaF 0,025%
SO_2 e H_2S	Na_2CO_3 - denuder (35cm x 6mm)	500 μ L Na_2CO_3 0,2%

Tubos brancos são feitos em duplicata para cada partida preparada; sendo que um é guardado no laboratório e um acompanha as atividades de campo juntamente com os tubos a serem amostrados, de modo que qualquer contaminação possa ser detectada.

Em relação ao preparo do tubo denuder para amostragem de amônia (CS-denuder), foi utilizado o mesmo procedimento descrito anterior para o preparo dos tubos de NaF utilizados no sistema de termodifusão.

4.3.3.1 Eluição das espécies fixadas nas paredes dos tubos denuders

Após a amostragem, as duas extremidades dos tubos são novamente fechadas e os mesmos são transportados para o laboratório. Recomenda-se somente eluir as espécies fixadas quando for analisá-las, para que seja mantida a sua estabilidade (≈ 1 mês à $\leq 25^\circ\text{C}$). Para a eluição, abre-se uma das extremidades do tubo e adiciona-se 1 mL de H_2O desionizada, no caso dos tubos de 35 cm e 2 mL no caso dos tubos de 90 cm. Fecha-se novamente aquela extremidade e inverte-se o tubo várias vezes de modo a extrair de suas paredes a espécie estabilizada no filme de reagente no revestimento. O extrato é transferido para frasquinho Eppendorf (capacidade 1,5 mL).

4.3.4 Metodologia amostral aplicada para SO_2 e NO_2

O amostrador passivo utilizado neste trabalho foi desenvolvido e validado por pesquisadores do LAQUAM (Figura 15), e é baseado em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar, sendo composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 μm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm); após o espaço de difusão, é colocado um filtro de celulose impregnado com reagente específico para fixar o gás que difunde através do amostrador (CRUZ,2007).

Este amostrador foi sugerido por Ferm 1997 é uma adaptação do tubo de Palmes (Palmes et al., 1976) através da redução do comprimento de difusão original de 71

mm para 12 mm e aumento da área superficial, com o objetivo de aumentar a sensibilidade do amostrador, além da introdução de uma tela de aço inox e uma membrana de Teflon para minimizar a turbulência de ar e a interferência de partículas. Este tipo de amostrador foi escolhido em função das vantagens que apresenta: simplicidade do modelo; possibilidade de reutilização de todas as partes, exceto os filtros e uso de diferentes reagentes absorvedores para impregnação dos filtros; redução do tempo de residência dos gases dentro do amostrador devido ao seu curto percurso de difusão e dos efeitos da difusão turbulenta (CRUZ, 2007).

A **Figura 16** representa o amostrador passivo utilizado neste trabalho.

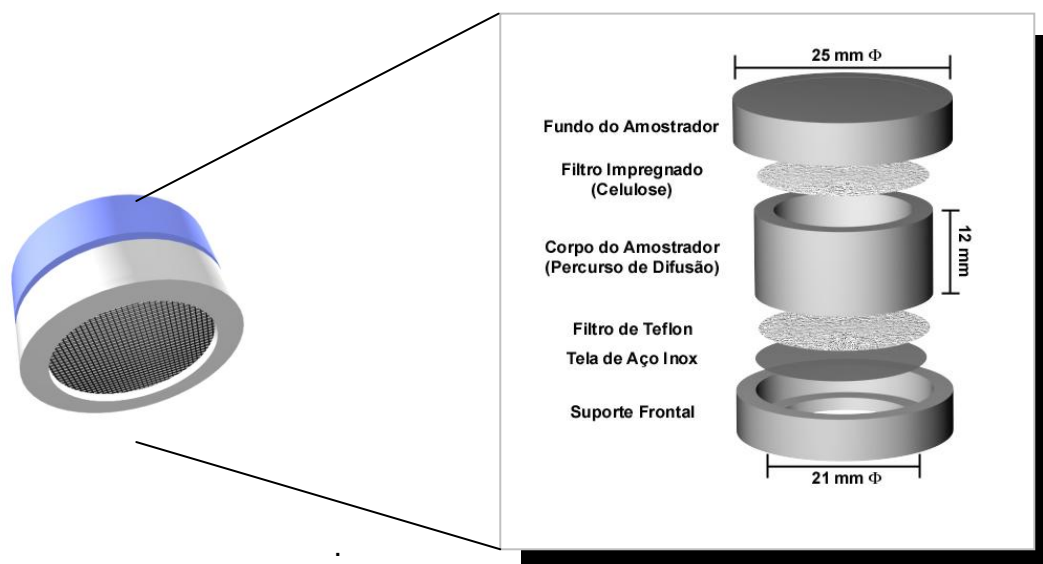


Figura 16: Esquema do amostrador passivo.

No preparo dos amostradores, filtros de celulose cortados no diâmetro de 25 mm para adaptação no fundo do amostrador passivo, foram lavados três vezes com água desionizada em ultra-som e uma vez com álcool etílico durante 15 min cada, sendo posteriormente secos em estufa a 50 °C. Todas as partes dos amostradores e, também, os recipientes de polietileno utilizados para o transporte e armazenamento dos mesmos foram lavados duas vezes com Extran neutro 2%,

enxaguados com água desionizada, imersos em etanol por 10 min e secos em estufa.

Os filtros foram impregnados com alíquotas de 200 µL da solução absorvedora Na_2CO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para fixação de SO_2 e KI $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ + KOH $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ para fixação de NO_2 . Os filtros foram transferidos para dessecadores contendo sílica gel e mantidos por 48 h. Após este procedimento, os amostradores foram montados, lacrados com Parafilme para evitar contaminação, colocados em recipientes de polietileno, vedados, e guardados em sacos plásticos devidamente identificados até o início da amostragem. Os amostradores passivos foram expostos durante 5 dias nos locais de amostragens.

4.4 Metodologia analítica

As técnicas utilizadas para análises do material gasoso e particulado $< 2 \mu\text{m}$ foram cromatografia iônica (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível.

Estão apresentados na **Tabela 10**, as técnicas analíticas utilizadas para cada analito e os limites de detecção, que foram determinados com base em 3σ (desvio padrão) da determinação desses analitos em dez brancos.

Tabela 10: Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção.

Espécie	Técnica Analítica	Limite de Detecção
		ng m ⁻³
Cl ⁻	Cromatografia Iônica	4,0
NO ₃ ⁻	Cromatografia Iônica	8,1
SO ₄ ²⁻	Cromatografia Iônica	4,4
SO ₂	Cromatografia Iônica	4,9
NH ₄ ⁺	Espectrofotometria molecular	5,0
NO ₂	Espectrofotometria molecular	3,7

Foram utilizadas em todas as análises uma amostra de referência de chuva (RAIN-97, lotes 1107 e 407), produzida pela agência ambiental canadense, contendo todas as espécies analisadas no material gasoso e particulado (filtros do sistema de termo difusão com diâmetro de partículas < 2 µm).

4.4.1 Metodologia analítica para ácidos fortes e sais amostrados nos tubos denuders

Os íons Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ foram analisados por cromatografia iônica nas seguintes condições:

- Cromatógrafo Iônico com detector de condutividade modelo 650 Altech, auto supressora DS-Plus Altech, amostrador automático modelo 410 Pro Star Varian e Bomba Prostar Solvent Delivery Module
- Coluna de separação aniônica: Dionex IonPac As 14 Analytical (4 x 250 mm)
- Eluente: 3,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ / 1,0 mmol L⁻¹ NaHCO₃
- Vazão: 0,5 ml min⁻¹

- Tampão: Na_2CO_3 18 mmol L^{-1} / NaHCO_3 17 mmol L^{-1}

A **Tabela 11** apresenta os volumes e soluções usados na preparação dos padrões da curva de calibração e amostras para análise de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica.

A vazão de eluente para análise dos extratos dos denuders foi ajustado para $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ devido a grande quantidade de fluoreto presente (o revestimento do tubo é de NaF), que pode interferir na determinação de Cl^- dificultando a sua separação de grande quantidade de fluoreto. Desta forma, a curva de calibração foi feita adicionando-se aos padrões a mesma quantidade de F^- contida no revestimento dos tubos e, portanto, no volume de 2 mL após eluição.

Tabela 11: Preparação de padrões para curva de calibração e amostras extraídas dos tubos denuders para análise de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica.

Solução preparada [$\mu\text{g Cl}^-$, NO_3^- , $\text{SO}_4^{2-} \text{ mL}^{-1}$]	Volume em μL			
	NaF 0,025%	A partir da solução 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})	Sol. Tampão Na_2CO_3 35 mmol L^{-1} NaHCO_3 10 mmol L^{-1}	H_2O Desion.
Branco	500	—	100	400
P-0,2	500	20	100	380
P-0,4	500	40	100	360
P-0,6	500	60	100	340
P-1,0	500	100	100	300
P-2,0	500	200	100	200
P-3,0	500	300	100	100
P-4,0	500	400	100	160

P-5,0	500	500	100	350
Amostras – 450 μL	—	—	50	—

4.4.2 Metodologia analítica para ácidos fortes e sais amostrados nas membranas usadas no sistema de termo difusão

Foi utilizada cromatografia iônica para análise de cloretos, nitratos e sulfatos nas amostras da fase particulada < 2 μm do sistema de termodifusão. Os filtros foram centrifugados a 13.500 rpm durante 5 min em frascos tipo Eppendorf (capacidade 1500 μL), e em seguida tomada alíquota para análise. A **Tabela 12** apresenta os volumes (mL) e soluções usados na preparação dos padrões da curva analítica de calibração e amostras para análise de cloretos, nitratos e sulfatos sobre membrana Nuclepore por cromatografia iônica.

Tabela 12: Preparação de padrões para curva de calibração e amostras de filtros para análise de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica.

Solução preparada (μg Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ mL ⁻¹)	Volume em μL		
	A partir da solução 10 μg mL ⁻¹ (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)	Sol. Tampão Na ₂ CO ₃ 35 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃ 10 mmol L ⁻¹	H ₂ O Desion.
Branco	—	100	900
P-0,2	20	100	880
P-0,4	40	100	860
P-0,6	60	100	840
P-1,0	100	100	800
P-2,0	200	100	700
P-3,0	300	100	600

P-4,0	400	100	500
P-5,0	500	100	400
Amostras – 300 mL	—	50	—

A
se

guir está apresentada uma curva de calibração típica para cloreto, nitrato e sulfato, **Figura 17.**

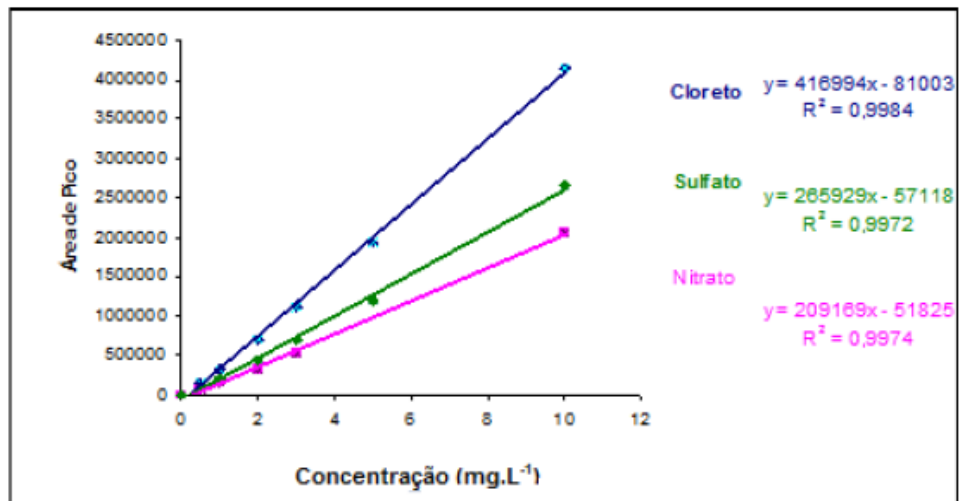
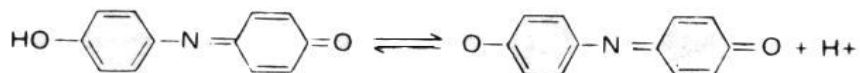
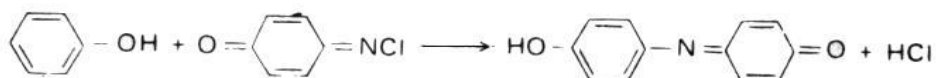
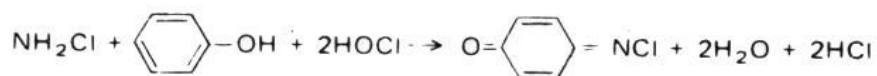
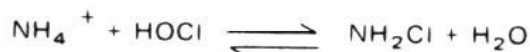


Figura 17: Curva de calibração para determinação de cloreto, nitrato e sulfato por cromatografia iônica.

4.4.3 Metodologia analítica para NH_3 amostrada com tubo denuder e NH_4^+ em membranas no sistema de termodifusão

Amônia é determinada por espectrofotometria Visível pelo método do azul de indofenol. O método baseia-se na reação da amônia eluída com fenol e hipoclorito, em meio alcalino, levando à formação de um complexo de coloração azul intensa conforme equações abaixo. Este complexo é medido em comprimento de onda de 630 nm.



A vidraria usada nesta análise foi previamente lavada com Extran 2% e com água desionizada. Em seguida, a vidraria era colocada para descontaminação com HCl 10%. Quando da realização das análises, a vidraria descontaminada era lavada várias vezes com água recém desionizada. Todo cuidado deve ser tomado com o ambiente do laboratório onde está sendo feita a análise, para evitar problemas de contaminação das amostras e brancos, inclusive durante a adição dos reagentes; a água deve ser desionizada no mesmo dia e nenhum composto de amônia deve ser manuseado no ambiente. .

Foi utilizado para análise um espectrofotômetro modelo Cary, nas seguintes condições: cubeta de 1 cm, largura de fenda 1 e comprimento de onda 630 nm. Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração, conforme apresentado no **ANEXO C**.

Uma curva de calibração típica utilizada na determinação de amônio é apresentada na **Figura 18** descrita abaixo:

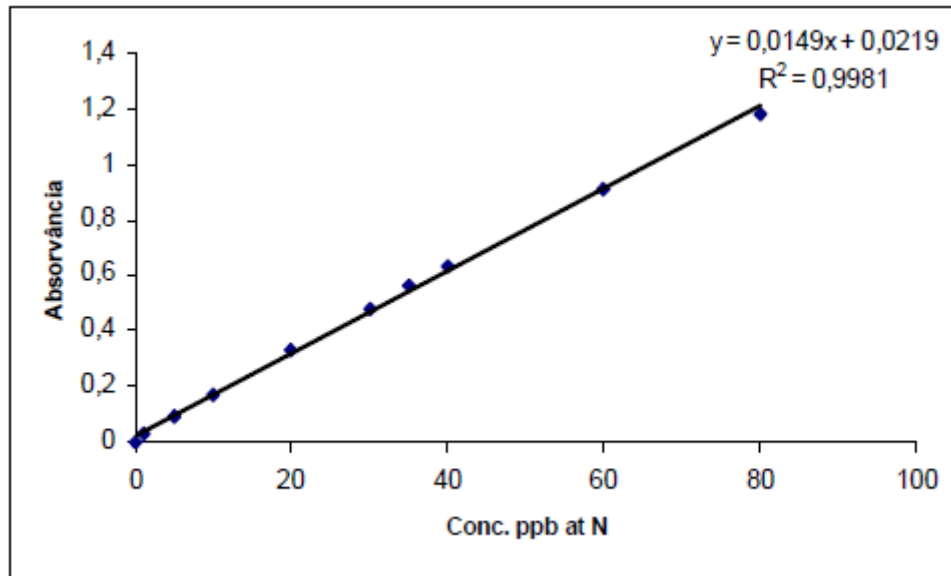


Figura 18: Curva de calibração para determinação de amônia por espectrofotometria de absorção molecular.

No preparo da curva padrão e das amostras, a ordem dos reagentes adicionados (disposta abaixo) é muito importante nesse método, para garantir maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas:

- 1º) Reagente Fenol → 60 µL
- 2º) H₂O desionizada (para os padrões) ou amostra → 600 µL
- 3º) Solução Padrão NH₄Cl x 10⁻⁴ M, no caso da preparação da curva de calibração → volume variável.
- 4º) Reagente Oxidante → 180 µL
- 5º) H₂O desionizada (para completar 1500 µL)

O volume total corresponde a 1500 µL (adaptado para tubo de reação Eppendorf).

A **Tabela 13** apresenta os volumes usados de cada reagente, seguindo a ordem de adição na preparação dos padrões da curva de calibração e amostras, em tubos de reação Eppendorf (1500 µL), para análise de NH₄⁺ por espectrofotometria.

Tabela 13: Preparação de padrões para a curva de calibração e amostras extraídas dos tubos denuders para determinação de amônio por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vísivel.

Solução Padrão	Volume em μL						
	Fenol	H ₂ O Deio.	NH ₄ Cl $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Sol. Oxidante	H ₂ O Desio.	$\mu\text{g at N L}^{-1}$	$\mu\text{g N L}^{-1}$
Branco	60	600	-	180	660	0,0	0,0
1	60	600	15	180	645	1,0	14
2	60	600	75	180	585	5,0	70
3	60	600	150	180	510	10	40
4	60	600	300	180	360	20	280
5	60	600	450	180	210	30	420
6	60	600	525	180	135	35	490
7	60	600	600	180	60	40	560
8	60	300	900	180	60	60	630
9	60	-	1200	180	60	80	700
Amostra	60	630 amostra	-	180	630 amostra	-	-

A análise de amônia nos extratos das membranas do sistema de termodifusão foi realizada através do mesmo procedimento utilizado para as amostras do denuder.

4.4.4 Metodologia analítica para SO₂ e NO₂ monitorados com Amostradores Passivos

4.4.4.1 Determinação de SO₂ por cromatografia iônica

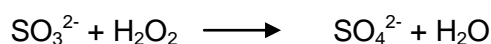
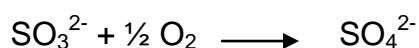
O SO₂ fixado como SO₃²⁻ nos filtros impregnados com solução de Na₂CO₃ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, foi extraído em ultra-som por 15 min, utilizando 1,5 mL de uma solução de H₂O₂ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para garantir completa oxidação a SO₄²⁻, sendo este

determinado por cromatografia iônica. O cromatógrafo utilizado para estas análises foi o mesmo utilizado nas análises dos denuders.

Foram utilizadas as seguintes condições operacionais:

- Coluna de separação aniônica - Dionex Ionpac AS 14 (250 x 4 mm),
- Eluente: 3,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ / 1,0 mmol L⁻¹ NaHCO₃
- Vazão: 1,0 mL min⁻¹.

Abaixo, estão as equações químicas:



Soluções para determinação de SO₄²⁻ por cromatografia iônica

As soluções foram preparadas utilizando-se água ultra pura obtida a partir de um sistema de purificação de água (Milli Q – standard, Millipore). A vidraria usada nesta análise foi descontaminada com Extran neutro 2% e lavada várias vezes com água desionizada.

A **Tabela 14** apresenta os volumes usados no preparo dos padrões da curva de calibração para a determinação de SO₄²⁻, e a **Figura 19** mostra uma curva de calibração típica utilizada nesta análise.

Tabela 14: Preparação de padrões para a curva de calibração e amostras extraídas dos amostradores passivos para determinação de SO_4^{2-} por cromatografia iônica.

Solução	Volumes (μL)	
	Sol. Padrão $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de SO_4^{2-}	Sol. Na_2CO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
B	-	1000
P-0,5	50	950
P-0,7	70	930
P-1,0	100	900
P-2,0	200	800
P-3,0	300	700
P-4,0	400	600
P-5,0	500	500
Amostra 400 μL	-	-

B = Branco

P = Padrão (o número ao lado corresponde a concentração em $\mu\text{g mL}^{-1}$ do ânion na solução)

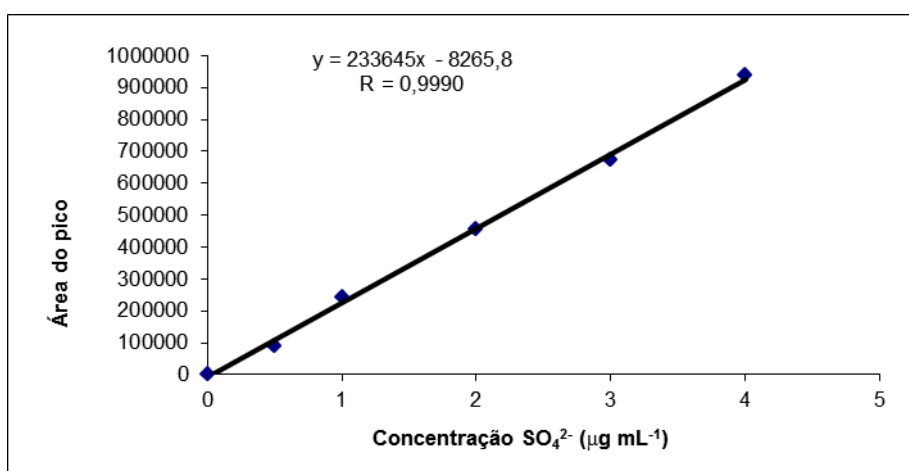
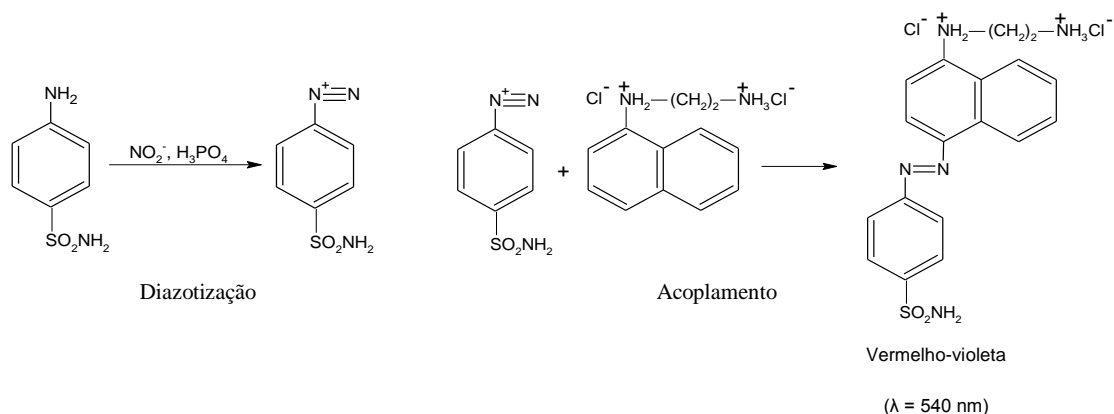


Figura 19: Curva de calibração para determinação SO_4^{2-} por cromatografia iônica.

4.4.4.2 Determinação de NO₂ por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis

O NO₂ absorvido nos filtros impregnados dos amostradores passivos com a solução de KI 5,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹ + KOH 2,0 x 10⁻¹ mol L⁻¹ em metanol, após a extração com 1,5 mL de água, em ultra-som, por 15 min, foi determinado como NO₂⁻ por espectrofotometria molecular UV-Vis utilizando o método de Griess-Saltzman (Saltzman, 1954). O íon nitrito em condições ácidas causa a diazotização da sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina. A absorbância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm, após 15 min, utilizando um espectrofotômetro Varian, com cubetas de 1 cm, de volume reduzido.



Curva de calibração para a determinação de NO₂⁻

A **Tabela 15** apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição dos mesmos, sendo a análise dimensionada para microtubos Eppendorf

(capacidade 1500 μL) e micropipetas. A **Figura 20** apresenta uma curva de calibração utilizada para a determinação de NO_2^- .

Tabela 15: Preparação de padrões para a curva de calibração e amostras extraídas dos amostradores passivos para determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular.

Volumes (μL)				
	Solução $5 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$	Sulfanilamida 2 %/ H_3PO_4 6%	NEDA 0,14 %	H_2O desionizada
Branco	–	700	100	700
1	10			695
2	20			680
3	30			670
4	40			660
5	50			650
6	70			630
7	90			610
8	100			600
Amostra (700 μL)	–			–

NEDA: dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina

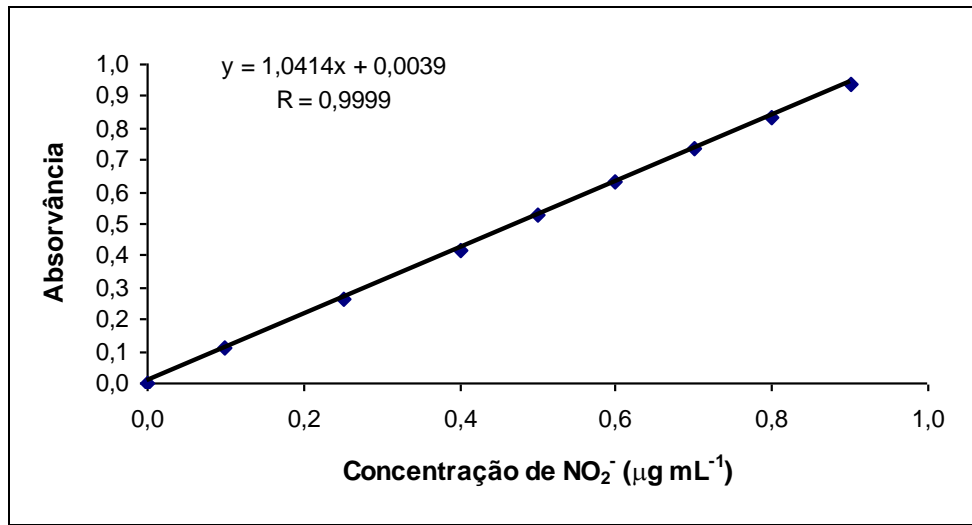


Figura 20: Curva de calibração para determinação de NO_2^- por espectrofotometria molecular UV-Vis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão dispostos nas **Tabelas 16 a 21** os resultados obtidos no monitoramento atmosférico realizado em outubro de 2010, de ácidos fortes e sais de amônio presentes na atmosfera de Barra do Jacuípe, Gravatá - Camaçari, Lamarão do Passé, São Francisco do Conde, Madre de Deus e Candeias. Foram considerados nesse estudo parâmetros meteorológicos registrados nas estações da RMA da CETREL (Gravatá-Camaçari e Lamarão do Passé).

Tabela 16: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Barra do Jacuípe, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.

Amostragem	NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (T amb.)		NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (140°C)	Ác. Cítrico - Denuder	Monitor passivo	Monitor passivo	NaF - Denuder ⁽¹⁾ (140°C)	
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	SO ₂	NO ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃
22-23/10/10	0,560 (15,3)	0,199 (3,15)	0,154 (1,57)	1,56 (92,1)			0,632 (11,8)	0,232 (2,90)
29-30/10/10	0,428 (11,7)	0,218 (3,47)	0,139 (1,42)	1,41 (83,2)			0,647 (12,1)	0,249 (3,11)
30-31/10/10	Sd (Sd)	0,124 (1,96)	0,188 (1,92)	1,29 (75,7)			0,835 (15,6)	Sd (Sd)
Média	0,494 (13,5)	0,189 (2,86)	0,160 (1,64)	1,42 (83,6)	0,630 (9,84)	0,740 (16,1)	0,705 (13,2)	0,240 (3,00)
Desvio padrão	0,0936 (2,6)	0,0499 (0,79)	0,0254 (0,26)	0,139 (8,2)	0,07 (1,1)	0,170 (3,7)	0,113 (2,1)	0,012 (0,15)
Valor máximo	0,560 (15,3)	0,218 (3,47)	0,188 (1,92)	1,56 (92,1)			0,835 (15,6)	0,249 (3,11)
Valor mínimo	0,428 (11,7)	0,124 (1,96)	0,139 (1,42)	1,29 (75,7)			0,632 (11,8)	0,232 (2,90)
Amostragem	Filtro Superior ⁽¹⁾ (Material Particulado < 2 μm) ⁽²⁾							

Espécie Período	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
22-23/10/10	1,70 (48,0)	0,294 (4,74)	0,490 (5,11)	0,423 (23,5)
29-30/10/10	3,04 (85,7)	0,378 (6,10)	0,660 (6,88)	0,867 (48,2)
30-31/10/10	2,73 (76,9)	0,317 (5,12)	0,614 (6,39)	0,153 (8,51)
Média	2,49 (70,2)	0,330 (5,32)	0,588 (6,13)	0,481 (26,7)
Desvio padrão	0,700 (20)	0,0436 (0,70)	0,0877 (0,91)	0,360 (20)
Valor máximo	3,04 (86)	0,378 (6,1)	0,660 (6,9)	0,867 (48)
Valor mínimo	1,70 (48)	0,294 (4,7)	0,490 (5,1)	0,153 (8,5)

(1) Sistema de Termodifusão

(2) Estáveis a 140°C

Sd: sem dados

Tabela 17: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Gravatá – Camaçari, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.

Trem de Amostragem	NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (T amb.)		NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (140°C)	Ác. Cítrico - Denuder	Monitor passivo	Monitor passivo	NaF - Denuder ⁽¹⁾ (140°C)	
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	SO ₂	NO ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃
Espécie	Período							
26-27/10/10	0,480 (13,2)	0,0130 (0,206)	0,175 (1,78)	2,88 (170)			0,824 (15,4)	0,228 (2,85)
27-28/10/10	0,794 (21,8)	0,138 (2,19)	1,12 (11,5)	3,23 (190)			1,87 (34,9)	0,395 (4,93)
28-29/10/10	0,736 (20,2)	0,270 (4,28)	0,197 (2,01)	4,25 (250)			0,876 (16,4)	0,251 (3,14)
Média	0,670 (18,4)	0,140 (2,22)	0,498 (5,09)	3,46 (203)	6,42 (100)	16,9 (367)	1,19 (22,2)	0,291 (3,64)
Desvio padrão	0,167 (4,6)	0,128 (2,0)	0,541 (5,5)	0,711 (42)	0,330 (5,1)	0,0600 (1,2)	0,589 (11)	0,0904 (1,1)
Valor máximo	0,794 (21,8)	0,270 (4,28)	1,12 (11,5)	4,25 (250)			1,87 (34,9)	0,395 (4,93)
Valor mínimo	0,480 (13,2)	0,0130 (0,206)	0,175 (1,78)	2,88 (170)			0,824 (15,4)	0,228 (2,85)
Trem de Amostragem	Filtro Superior ⁽¹⁾ (Material Particulado < 2 μm) ⁽²⁾							

Espécie Período	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	26-27/10/10	0,753 (21,2)	0,252 (4,07)	0,984 (10,2)
27-28/10/10	0,923 (26,0)	0,304 (4,90)	1,10 (11,5)	0,871 (48,4)
28-29/10/10	0,745 (21,0)	0,295 (4,76)	1,29 (13,5)	0,658 (36,6)
Média	0,807 (22,7)	0,284 (4,58)	1,13 (11,7)	0,675 (37,5)
Desvio padrão	0,100 (2,83)	0,0275 (0,443)	0,157 (1,63)	0,189 (10,5)
Valor máximo	0,923 (26,0)	0,304 (4,90)	1,29 (13,5)	0,871 (48,4)
Valor mínimo	0,745 (21,0)	0,252 (4,07)	0,984 (10,2)	0,495 (27,5)

(1) Sistema de Termodifusão

(2) Estáveis a 140°C

Sd - sem dados

Tabela 18: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Lamarão do Passé, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.

Trem de Amostragem	NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (T amb.)		NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (140°C)	Ác. Cítrico - Denuder	Monitor passivo	Monitor passivo	NaF - Denuder ⁽¹⁾ (140°C)		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	SO ₂	NO ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	
Espécie	Período								
	08-09/10/10	0,361 (9,90)	0,141 (2,24)	0,146 (1,49)	1,35 (79,3)			0,577 (10,8)	0,246 (3,08)
	09-10/10/10	0,636 (17,4)	0,211 (3,35)	0,824 (8,41)	Sd (Sd)			2,20 (41,2)	0,566 (7,07)
	26-27/10/10	0,412 (11,3)	0,208 (3,30)	0,187 (1,91)	1,94 (114)			0,634 (11,9)	0,00 (0,00)
	27-28/10/10	0,505 (13,8)	0,129 (2,05)	0,194 (1,98)	Sd (Sd)			0,838 (15,7)	0,120 (1,50)
	28-29/10/10	0,500 (13,7)	0,013 (0,206)	0,191 (1,95)	Sd (Sd)			0,914 (17,1)	0,198 (2,47)
	Média	0,483 (13,2)	0,140 (2,23)	0,309 (3,15)	1,64 (96,5)	3,39 (53,0)	3,88 (84,3)	1,03 (19,3)	0,226 (2,82)
	Desvio padrão	0,105 (2,9)	0,0805 (1,3)	0,289 (2,9)	0,415 (24)	0,440 (6,9)	0,370 (8,1)	0,669 (13)	0,212 (2,6)
	Valor máximo	0,636 (17,4)	0,211 (3,35)	0,824 (8,41)	1,93 (114)			2,20 (41,2)	0,566 (7,07)
	Valor mínimo	0,361 (9,90)	0,013 (0,206)	0,146 (1,49)	1,35 (79,3)			0,577 (10,8)	0,00 (0,00)
Trem de Amostragem	Filtro Superior ⁽¹⁾ (Material Particulado < 2 μm) ⁽²⁾								

Espécie Período	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	08-09/10/10	1,70 (47,8)	0,284 (4,58)	0,538 (5,61)
09-10/10/10	1,17 (32,8)	0,296 (4,78)	0,457 (4,76)	0,127 (7,08)
26-27/10/10	0,825 (8,03)	0,190 (3,06)	0,143 (1,49)	0,439 (24,4)
27-28/10/10	1,09 (30,7)	0,435 (7,02)	0,807 (8,41)	Sd
28-29/10/10	0,248 (6,97)	0,225 (3,62)	0,208 (2,17)	Sd
Média	0,897 (25,3)	0,286 (4,61)	0,431 (4,49)	0,228 (12,6)
Desvio padrão	0,621 (17,5)	0,0941 (1,52)	0,267 (2,79)	0,183 (10,2)
Valor máximo	1,70 (47,8)	0,435 (7,02)	0,807 (8,41)	0,439 (24,4)
Valor mínimo	0,248 (6,97)	0,190 (3,06)	0,143 (1,49)	0,117 (6,49)

(1) Sistema de Termodifusão

(2) Estáveis a 140°C

Sd – sem dados

Tabela 19: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de São Francisco do Conde, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.

Trem de Amostragem	NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (T amb.)		NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (140°C)	Ác. Cítrico - Denuder	Monitor passivo	Monitor passivo	NaF - Denuder ⁽¹⁾ (140°C)	
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	SO ₂	NO ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃
Espécie								
Período								
18-19/10/10	0,678 (18,6)	0,205 (3,26)	0,686 (6,99)	2,95 (174)			2,60 (48,5)	0,343 (4,29)
19-20/10/10	0,516 (14,1)	0,136 (2,16)	1,19 (12,1)	2,84 (167)			2,58 (48,2)	0,317 (3,96)
21-22/10/10	Sd	0,264 (4,20)	0,304 (3,11)	3,43 (202)			1,94 (36,4)	0,330 (4,12)
22-23/10/10	0,441 (12,1)	0,168 (2,67)	0,133 (1,36)	3,45 (203)			0,671 (12,5)	0,237 (2,97)
Média	0,545 (14,9)	0,193 (3,07)	0,578 (5,89)	3,17 (186)	1,47 (22,9)	5,51 (120)	1,95 (36,4)	0,307 (3,84)
Desvio padrão	0,121 (3,3)	0,0551 (0,87)	0,468 (4,8)	0,318 (19)	0,160 (2,6)	0,310 (6,7)	0,903 (17)	0,0477 (0,59)
Valor máximo	0,678 (18,6)	0,264 (4,20)	1,19 (12,1)	3,45 (202)			2,60 (48,5)	0,343 (4,29)
Valor mínimo	0,441 (12,1)	0,136 (2,16)	0,133 (1,36)	2,84 (167)			0,671 (12,5)	0,237 (2,97)
Trem de Amostragem	Filtro Superior ⁽¹⁾ (Material Particulado < 2 μm) ⁽²⁾							

Espécie Período	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	18-19/10/10	1,28 (36,1)	0,264 (4,26)	0,671 (6,99)
19-20/10/10	0,506 (14,2)	0,179 (2,88)	0,247 (2,58)	0,097 (5,37)
21-22/10/10	1,05 (29,5)	0,267 (4,30)	0,563 (5,87)	0,366 (20,3)
22-23/10/10	0,876 (24,7)	0,310 (4,99)	0,658 (6,86)	0,384 (21,3)
Média	0,928 (26,1)	0,255 (4,11)	0,535 (5,57)	0,282 (15,7)
Desvio padrão	0,327 (9,20)	0,0549 (0,885)	0,198 (2,06)	0,161 (8,94)
Valor máximo	1,28 (36,1)	0,310 (4,99)	0,671 (6,99)	0,384 (21,3)
Valor mínimo	0,506 (14,2)	0,179 (2,88)	0,247 (2,58)	0,097 (5,37)

(1) Sistema de Termodifusão

(2) Estáveis a 140°C

Sd – sem dados

Tabela 20: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Madre de Deus, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.

Trem de Amostragem	NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (T amb.)		NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (140°C)	Ác. Cítrico - Denuder	Monitor passivo	Monitor passivo	NaF - Denuder ⁽¹⁾ (140°C)	
Espécie Período	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	SO ₂	NO ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃
23-24/10/10	0,378 (10,4)	0,172 (2,74)	0,181 (1,85)	2,94 (173)			0,798 (14,9)	0,274 (3,42)
24-25/10/10	0,438 (12,0)	0,013 (0,206)	1,04 (10,6)	2,14 (126)			3,06 (57,2)	0,472 (5,90)
25-26/10/10	0,630 (17,3)	0,156 (2,47)	1,28 (13,0)	1,72 (101)			2,55 (47,6)	0,456 (5,70)
Média	0,482 (13,2)	0,114 (1,80)	0,833 (8,49)	2,27 (133)	3,17 (49,5)	6,30 (137)	2,14 (39,9)	0,401 (5,01)
Desvio padrão	0,132 (3,6)	0,0876 (1,4)	0,577 (5,9)	0,620 (37)	0,400 (6,2)	0,410 (9,0)	1,19 (22)	0,110 (1,4)
Valor máximo	0,630 (17)	0,172 (2,7)	1,28 (13)	2,94 (173)			3,06 (57)	0,472 (5,9)
Valor mínimo	0,378 (10,4)	0,013 (0,206)	0,181 (1,85)	1,73 (101)			0,798 (14,9)	0,274 (3,42)
Trem de Amostragem	Filtro Superior ⁽¹⁾ (Material Particulado < 2 μm) ⁽²⁾							

Espécie Período	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
23-24/10/10	0,394 (11,1)	0,210 (3,39)	0,177 (1,85)	0,325 (18,0)
24-25/10/10	1,51 (42,6)	0,363 (5,86)	1,02 (10,6)	0,610 (33,9)
25-26/10/10	1,26 (35,4)	0,351 (5,66)	1,25 (13,0)	0,0942 (5,23)
Média	1,05 (29,7)	0,308 (4,97)	0,815 (8,49)	0,343 (19,1)
Desvio padrão	0,586 (17)	0,0849 (1,4)	0,565 (5,9)	0,259 (14)
Valor máximo	1,51 (42,6)	0,363 (5,86)	1,25 (13,0)	0,610 (33,9)
Valor mínimo	0,394 (11,1)	0,210 (3,39)	0,177 (1,85)	0,0942 (5,23)

(1) Sistema de Termodifusão

(2) Estáveis a 140°C

Sd: sem dados

Tabela 21: Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$ e (nmol m^{-3}) de espécies inorgânicas na Atmosfera de Candeias, no Recôncavo Baiano. Outubro de 2010.

Trem de Amostragem	NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (T amb.)		NaF - Denuder ⁽¹⁾ , (140°C)	Ác. Cítrico - Denuder	Monitor passivo	Monitor passivo	NaF - Denuder ⁽¹⁾ (140°C)	
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	SO ₂	NO ₂	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃
Espécie								
Período								
23-24/10/10	0,660 (18,1)	0,195 (3,09)	0,0980 (1,00)	2,34 (138)			0,622 (11,6)	0,235 (2,94)
24-25/10/10	Sd	Sd	0,150 (1,48)	3,02 (178)			0,678 (12,7)	0,286 (3,58)
25-26/10/10	0,649 (17,8)	0,120 (1,91)	0,175 (1,78)	1,84 (108)			1,03 (19,3)	0,237 (2,97)
Média	0,654 (17,9)	0,158 (2,50)	0,139 (1,42)	2,39 (141)	4,67 (72,9)	6,12 (133)	0,777 (14,5)	0,253 (3,16)
Desvio padrão	0,0081 (0,20)	0,0526 (0,83)	0,039 (0,39)	0,593 (35)	0,310 (4,8)	0,200 (4,3)	0,222 (4,1)	0,0288 (0,36)
Valor máximo	0,660 (18,0)	0,195 (3,09)	0,175 (1,80)	3,02 (177)			1,03 (19,3)	0,286 (3,58)
Valor mínimo	0,649 (17,8)	0,120 (1,91)	0,098 (1,00)	1,84 (108)			0,622 (11,6)	0,235 (2,94)
Trem de Amostragem	Filtro Superior ⁽¹⁾ (Material Particulado < 2 μm) ⁽²⁾							

Espécie Período	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
23-24/10/10	0,355 (10,0)	0,194 (3,13)	0,553 (5,76)	0,642 (35,6)
24-25/10/10	0,417 (11,7)	0,250 (4,03)	0,977 (10,2)	0,406 (22,6)
25-26/10/10	Sd	Sd	Sd	Sd
Média	0,386 (10,9)	0,222 (3,58)	0,765 (7,97)	0,524 (29,1)
Desvio padrão	0,0436 (1,2)	0,0396 (0,64)	0,299 (3,1)	0,167 (9,2)
Valor máximo	0,417 (11,7)	0,250 (4,03)	0,977 (10,2)	0,642 (35,6)
Valor mínimo	0,355 (10,0)	0,194 (3,13)	0,553 (5,76)	0,406 (22,6)

(1) Sistema de Termodifusão

(2) Estáveis a 140°C

Sd : sem dados

De acordo com os dados das **Tabelas 16 a 21** verificou-se que as espécies químicas predominantes (vide concentrações média) em todas as estações monitoradas nesse estudo, foram NH₃ e NO₂. Nas estações Lamarão do Passé, Gravatá - Camaçari, Madre de Deus e Candeias, NH₃, NO₂ e SO₂ foram predominantes. Estas quatro estações além de receber emissões de influência industrial, as três últimas têm também uma grande contribuição de emissões veiculares.

De fevereiro de 2009 à fevereiro de 2010 a frota total (carros, motos, etc) emplacada em Camaçari aumentou de 59.475 para 66.811; um aumento de 7.336 novos veículos, o que explica os níveis mais altos de SO₂ e NO₂ principalmente nesta estação, pois além da influência do Pólo Industrial de Camaçari, aumentaram as emissões veiculares.

A estação São Francisco do Conde, Madre de Deus e Candeias são bastante influenciadas por contribuições locais, fábricas de asfalto, parques de armazenamentos de petróleo e derivados, estação de carregamento rodoviário, uma central termelétrica, entre outras fontes, o que justifica os altos níveis de NH_3 e NO_2 na atmosfera dessas regiões.

Entre os ácidos fortes amostrados na área de influência industrial do Recôncavo Baiano, o HCl predominou em todas as estações monitoradas, como já era esperado, uma vez que no Pólo Industrial de Camaçari existe emissão direta deste ácido. Em seguida, vem o H_2SO_4 com níveis baixos e em ordem decrescente nas estações Madre de Deus, São Francisco do Conde, Gravatá - Camaçari e Lamarão do Passé. Este ácido além de ser poluente secundário, de produto de transformação de SO_2 , é também emitido diretamente na atmosfera da região.

Em geral a estação Barra do Jacuípe foi a que apresentou concentrações mais baixas das espécies químicas monitoradas, pois esta área sofre pouca influência da área industrial e de emissões veiculares também.

Nas **Figuras 21 a 23** estão apresentados os gráficos referentes aos percentuais das espécies de N, S e Cl monitorados nas estações de amostragem deste estudo.

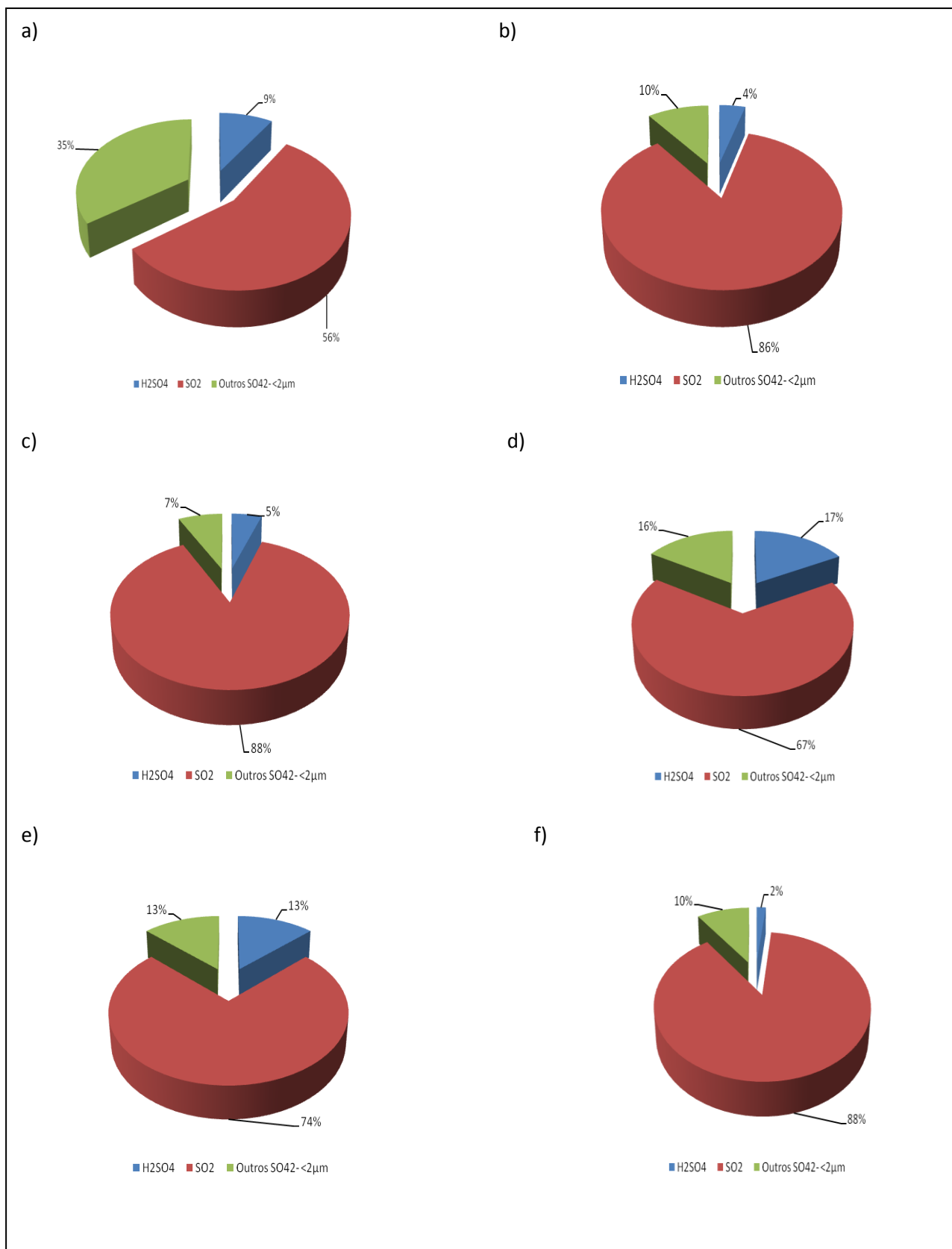


Figura 21: Distribuição (nmol m^{-3}) de SO_2 e de produtos de sua transformação (H_2SO_4 e outros $\text{SO}_4^{2-} < 2 \mu\text{m}$) na atmosfera do Recôncavo Baiano: a) Barra do Jacuípe; b) Gravata - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.

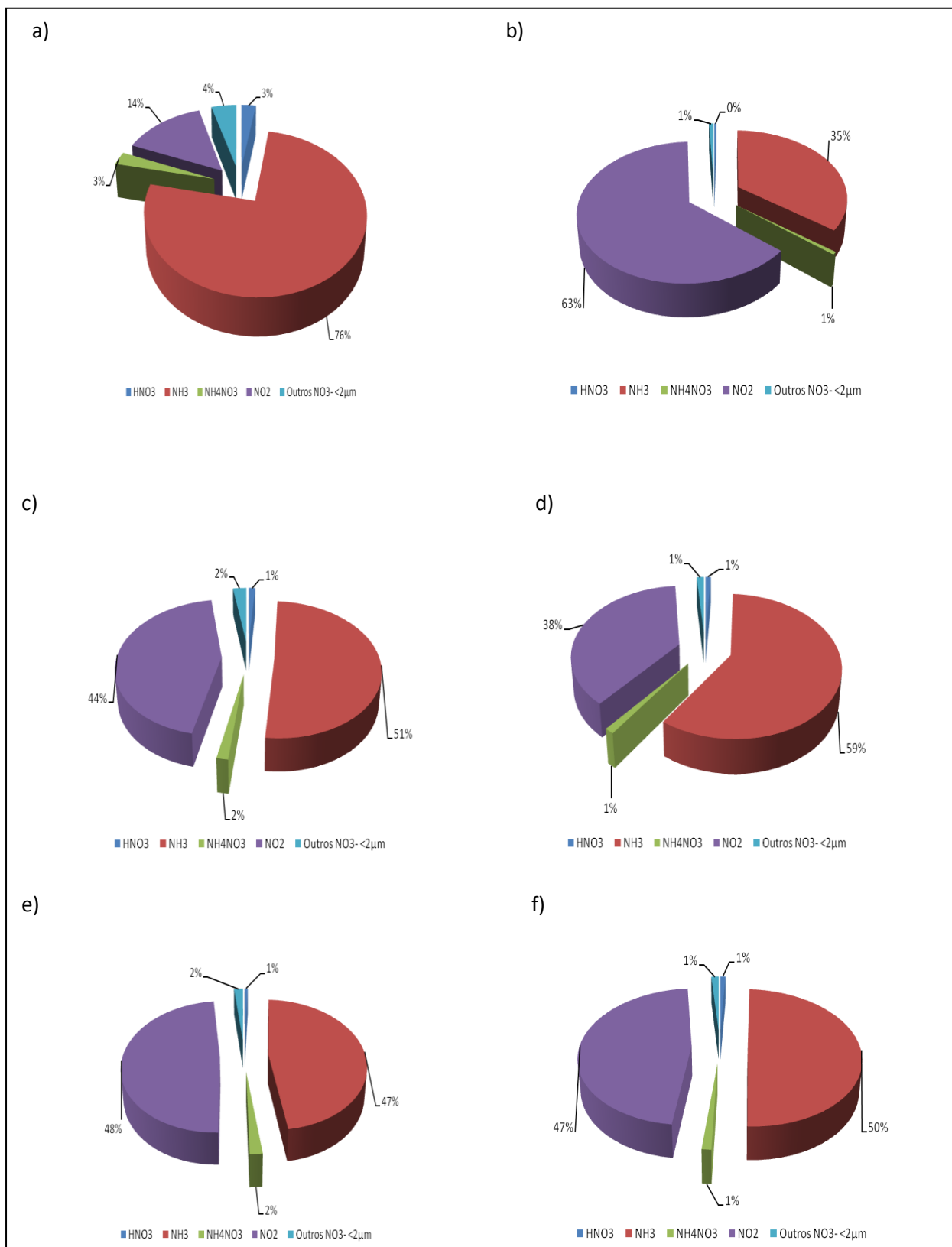


Figura 22: Distribuição (nmol m⁻³) de NH₃, NO₂ e de seus produtos de transformação (HNO₃, NH₄NO₃ e outros NO₃⁻ < 2 µm) na atmosfera do Recôncavo Baiano: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.

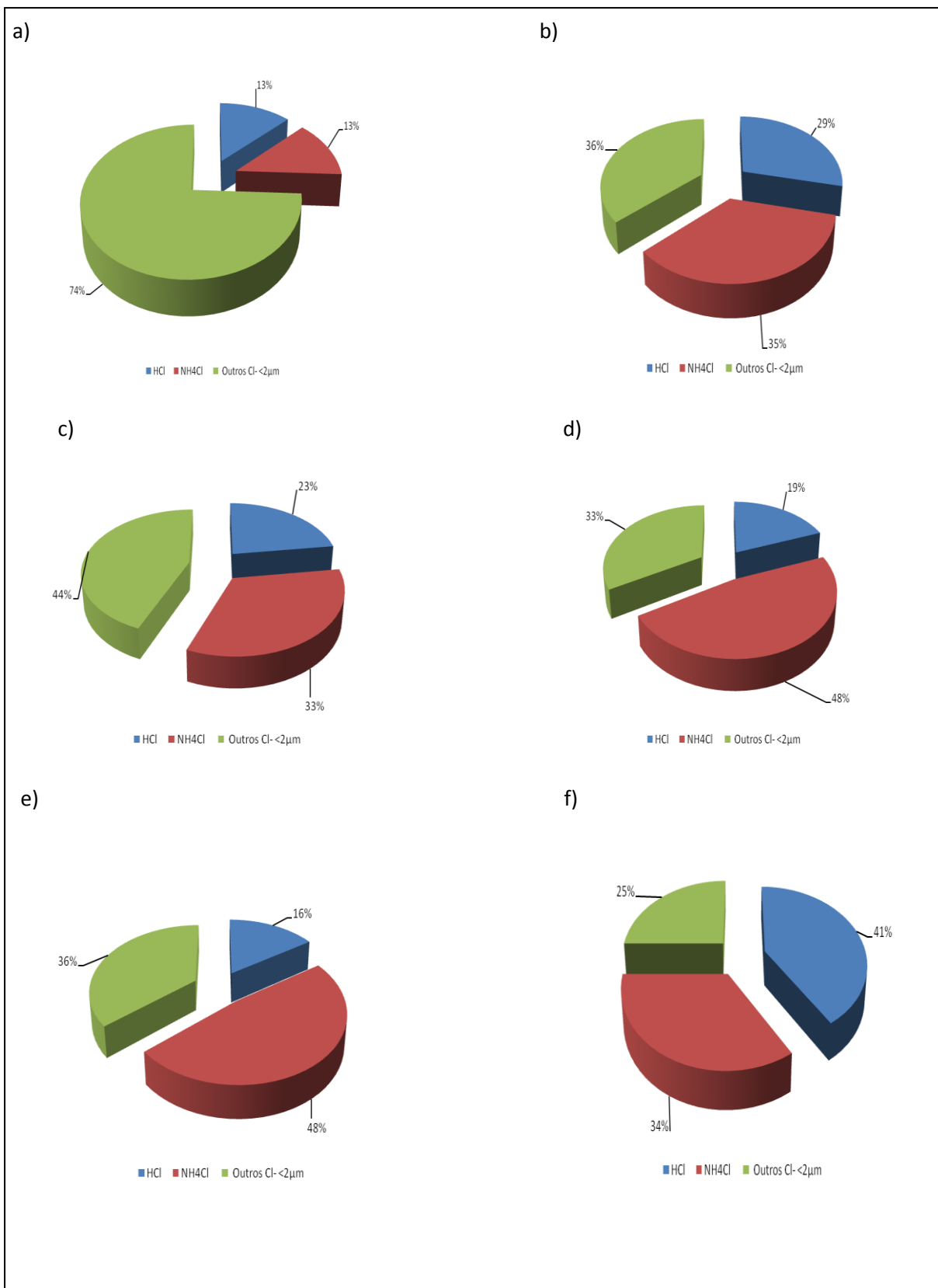


Figura 23: Distribuição (nmol m^{-3}) de HCl e seus sais (NH_4Cl e outros cloretos $< 2 \mu\text{m}$) na atmosfera do Recôncavo Baiano: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.

A **Figura 21** apresenta a distribuição percentual de SO_2 e de produtos de sua transformação (H_2SO_4 e outros sulfatos $< 2 \mu\text{m}$) medidos na atmosfera das áreas monitoradas, onde as estações Gravatá – Camaçari, Lamarão do Passé e Candeias apresentaram em média as concentrações mais elevadas de SO_2 , seguidas por Madre de Deus e São Francisco do Conde.

As estações São Francisco do Conde e Madre de Deus apresentaram níveis mais elevados para H_2SO_4 , enquanto que nas outras estações como produtos de transformação de SO_2 prevaleceram outros $\text{SO}_4^{2-} < 2 \mu\text{m}$. Isso deve ocorrer devido à influência da refinaria (RLAM) em Madre de Deus com emissões diretas de H_2SO_4 , além da sua formação na atmosfera e daí transportado para São Francisco do Conde por ventos SE, predominantes na região.

A estação Barra do Jacuípe apresentou maior percentual de outros $\text{SO}_4^{2-} < 2 \mu\text{m}$, comparando com SO_2 e H_2SO_4 , enquanto que nas outras estações este percentual foi mais baixo em relação àqueles dois compostos, visto que, as outras estações sofrem influência muito maior das emissões industriais e veiculares.

A **Figura 22** apresenta a distribuição percentual de NH_3 , NO_2 e produtos de transformação (HNO_3 , NH_4NO_3 e outros nitratos $< 2 \mu\text{m}$) medidos na atmosfera das áreas monitoradas, onde concentrações mais elevadas de NO_2 foram encontrados em Gravatá-Camaçari, seguido de Madre de Deus e Candeias, locais estes que sofrem influência tanto de emissões veiculares como industriais. Na distribuição dos compostos de nitrogênio em Barra do Jacuípe o maior percentual está com amônia, embora em concentrações menores entre todas as estações.

A **Figura 23** apresenta a distribuição percentual de HCl e seus sais (NH_4Cl e outros cloretos $< 2 \mu\text{m}$) determinados na atmosfera das áreas monitoradas. Entre estes compostos HCl predomina apenas em Barra do Jacuípe. O percentual de NH_4Cl foi maior em São Francisco do Conde e Madre de Deus, seguido de Gravatá - Camaçari e Candeias, estando os percentuais deste sal de outros cloretos $< 2 \mu\text{m}$ bem próximos em todas as estações, com exceção de Barra do Jacuípe.

A **Figura 24**, apresentada a seguir, mostra a distribuição percentual de partículas de sais de amônio e outros $< 2 \mu\text{m}$ (denuder revestido com NaF a 140°C – espécies termoinstáveis e membrana no final do sistema de termodifusão – espécies termoestáveis) na atmosfera das áreas monitoradas.

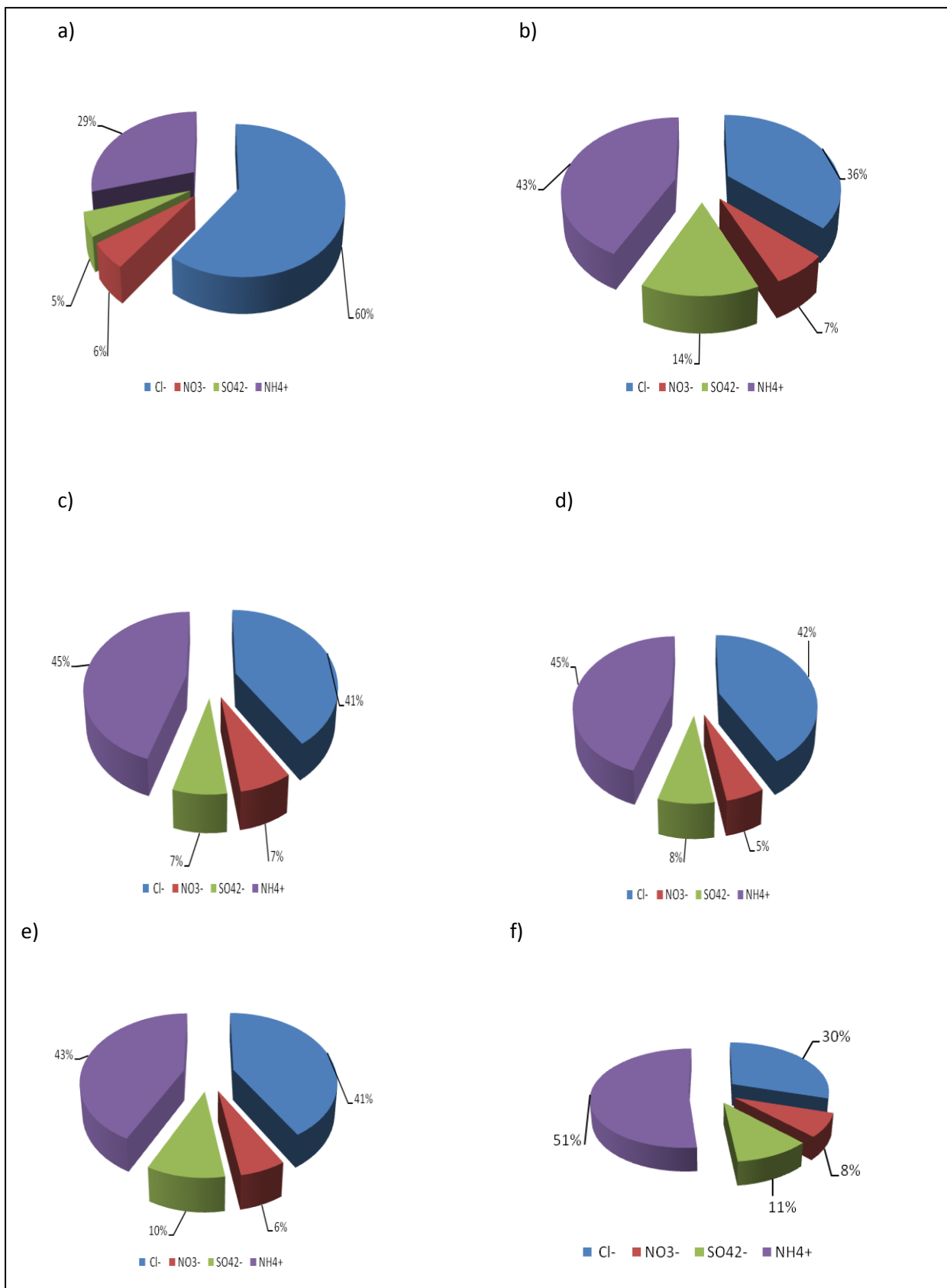


Figura 24: Distribuição percentual de partículas < 2 μm incluindo H₂SO₄ e sais de amônio na atmosfera: a) Barra do Jacuípe; b) Gravatá - Camaçari; c) Lamarão do Passé; d) São Francisco do Conde; e) Madre de Deus; f) Candeias. Outubro de 2010.

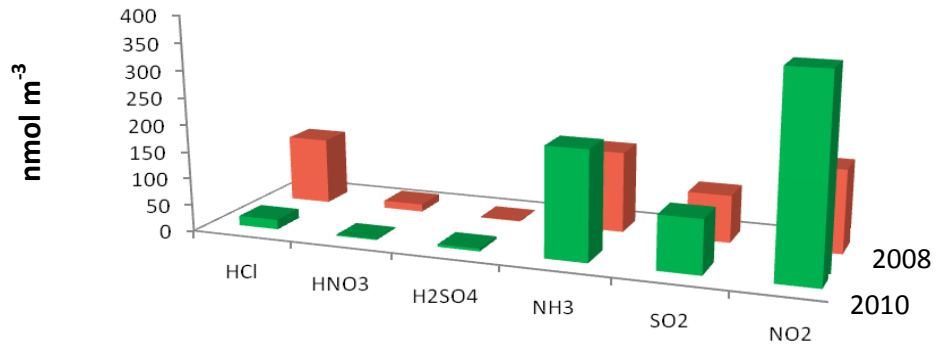
Cl^- e NH_4^+ são os íons predominantes em todas as estações, justificado por ser esta uma atmosfera marinha e por serem bastante significantes as emissões de NH_3 , precursor da maioria desses produtos de transformação, na área industrial de influência da região.

A razão molar $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ em todas as estações é alta (3 a 6), o que indica extenso grau de neutralização do H_2SO_4 por NH_3 , produzindo espécies como NH_4HSO_4 e $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$. Essas razões ainda indicam que NH_3 é suficiente para neutralizar também o HNO_3 , o que justifica os baixos índices deste ácido nesta atmosfera e concentrações de $\text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{HNO}_3$ em todas as estações. O mesmo indica ocorrer para o HCl e produção subsequente de NH_4Cl , que predomina na atmosfera da região em relação ao NH_4NO_3 , com concentração de 4 a 9 vezes mas alta a depender do local de medida.

A **Figura 25** apresenta os mesmos compostos medidos simultaneamente em dois lugares do Recôncavo Baiano em 2008 (Couto, 2011) e em 2010 (este trabalho): Lamarão do Passé (**Figura 25 a**) e Gravatá-Camaçari (**Figura 25 b**) e as rosas dos ventos referentes aos dois períodos estudados. Observa-se que em ambos os períodos, amônia predomina na estação Lamarão do Passé e em Camaçari a espécie predominante nos dois períodos é NO_2 comprovando a predominância da influência das emissões veiculares neste local. Pela **Figura 25**, observa-se a diminuição dos níveis de concentração de todos os compostos em Lamarão, de um período para outro, mas isso não ocorre em Gravatá -Camaçari, onde com exceção de HNO_3 e HCl, para todos os outros compostos houve um aumento da sua concentração na atmosfera. Isto é consistente pois houve um grande aumento das emissões veiculares em Gravatá - Camaçari, onde circulou em 2010, 30% a mais de veículos do que em 2008.

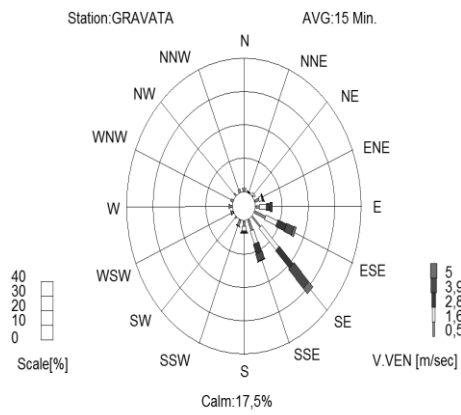
(a)

Gravatá - Camaçari

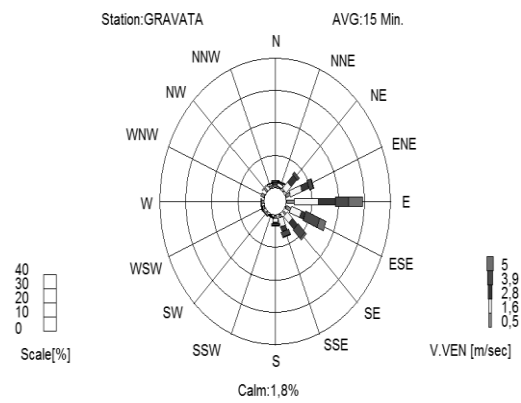


Espécies químicas

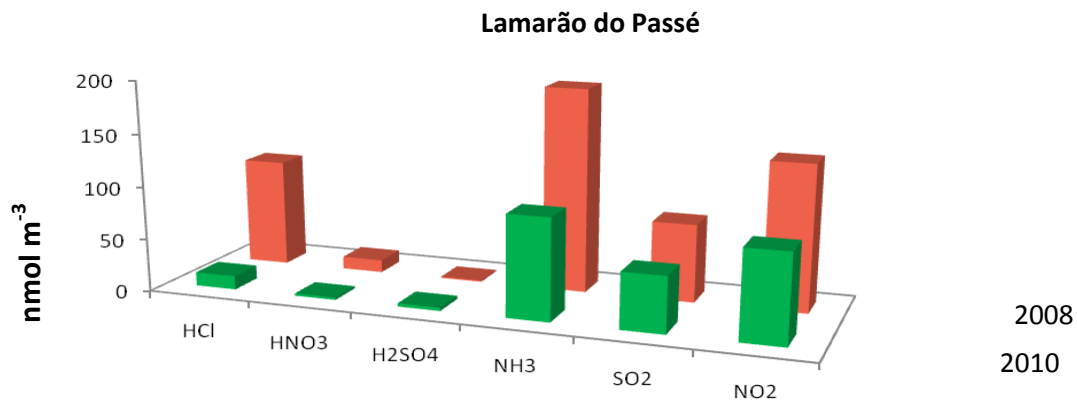
Agosto de 2008



Outubro de 2010

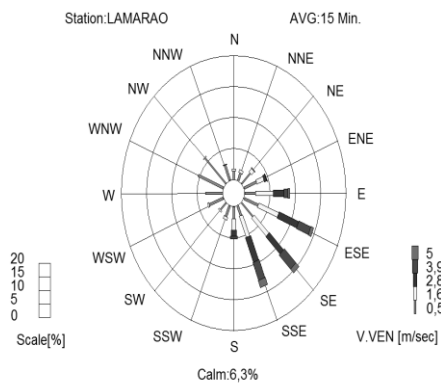


(b)



Espécies químicas

Agosto de 2008



Outubro de 2010

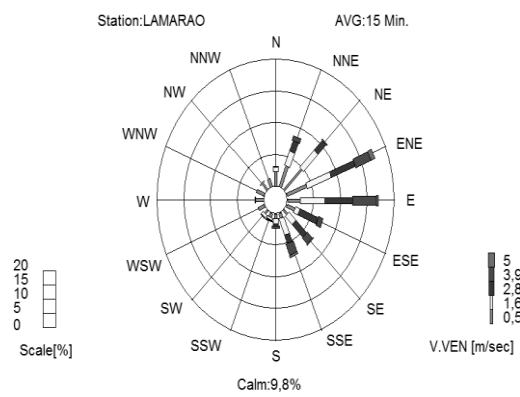
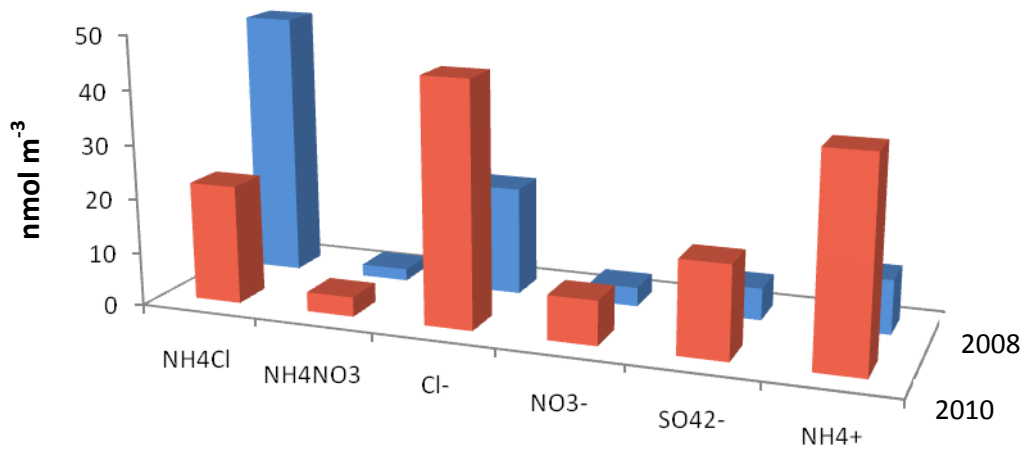


Figura 25: Comparação de concentração de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de Gravatá – Camaçari (a) e Lamarão do Passé (b), em dois períodos: 2008 e 2010.

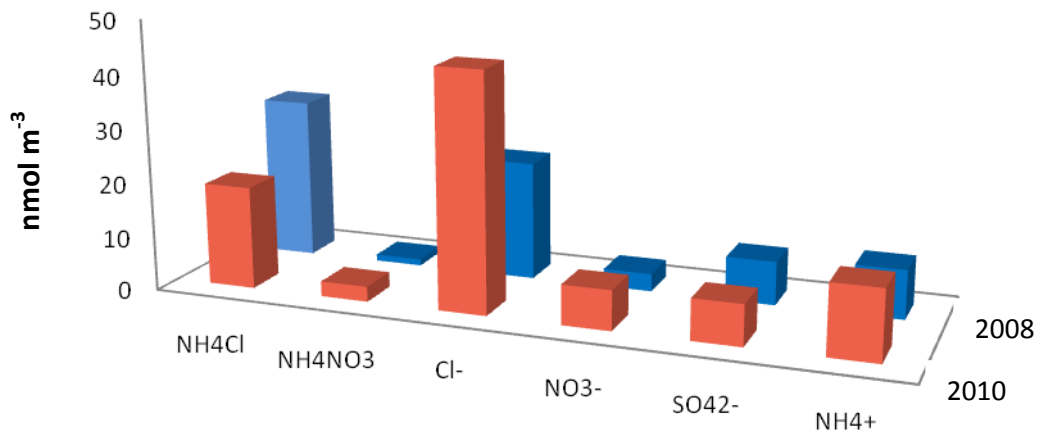
A **Figura 26** apresenta uma comparação em dois períodos (2008 e 2010) da concentração de partículas < 2 μm na atmosfera correspondentes aos produtos de reações atmosféricas, como H_2SO_4 e da neutralização dos ácidos fortes, como NH_4Cl e NH_4NO_3 , amostrados no denuder aquecido, por serem instáveis a 140 °C, ou sobre a membrana pós denuder, espécies termo estáveis como NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , NaNO_3 , e Na_2SO_4 .

Gravatá – Camaçari



Partículas < 2 μm na atmosfera

Lamarão do Passé



Partículas < 2 μm na atmosfera

Figura 26: Comparação dos níveis de concentração de partículas < 2 μm produtos de transformações atmosféricas gás – partícula.

A **Figura 26** mostra um perfil de distribuição semelhante daquelas partículas nas duas áreas e nos dois períodos comparados, onde se pode ver que os nitratos e sulfatos contribuem pouco para distribuição de partículas < 2 µm nestas duas áreas, predominando partículas de cloreto e amônio, como já comentado anteriormente.

As variações na predominância e intensidade dos ventos, no período realizado estudo (outubro – 2010), contribuíram predominantemente para que massas de ar fossem transportadas do Pólo Industrial de Camaçari para a área urbana de Camaçari.

A **Tabela 22** apresenta uma comparação dos níveis atmosféricos dos ácidos fortes, precursores e amônia no Recôncavo Baiano, determinados neste trabalho e em outras regiões do Brasil e do mundo.

Tabela 22: Concentrações atmosféricas (nmol m⁻³) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de influência industrial e remota no Recôncavo Baiano e em vários outros locais do Brasil e do mundo.

ÁREAS INDUSTRIAIS						
	HCl	HNO₃	H₂SO₄	SO₂	NO₂	NH₃
Recôncavo Baiano (2010) ^a	18	2,2	5,1	100	367	203
Recôncavo Baiano (2008) ^b	125	14	1,2	88	154	150
São Paulo-Cubatão- Vila do Mogi (2007-2009) ^d	sd	Sd	Sd	188	659	sd
São Paulo-Cubatão- Vila Parisi (2007-2009) ^d	sd	Sd	Sd	302	826	sd
São Paulo-Cubatão- Centro (2001-2009) ^d	sd	Sd	Sd	203	514	sd
Paraná-Araucária (1997) ^c	0,432	4,51	25	40	sd	1368
Bahia-Camaçari-CIBEB (1993-1994) ^c	9,8	0,84	3,19	44,2	sd	248
Bahia-Camaçari-Pólo Industrial (1994) ^d	77,2	5,57	1,9	sd	sd	126
Bahia-Camaçari-Pólo Industrial (1993) ^d	18,7	4,93	1,11	sd	sd	171
São Paulo-Cubatão-Complexo Industrial (1992) ^d	0,96	4,11	10	sd	sd	893
ÁREAS REMOTAS						
Recôncavo Baiano (2010) ^a	13	2,9	1,6	9,8	16	84
China-Região do Tibet-Waliguan GAW Station (2008) ^e	sd	Sd	sd	28,7	24,5	168
Itacimirim (1994) ^c	27	2,61	1,51	38	sd	55,6
Estados Unidos-Carolina do Norte-Mt. Mitchel Park (1989) ^f	sd	22,2	sd	sd	sd	86,5
Estados Unidos-Carolina do Norte-Mt. Mitchel Park (1989) ^f	sd	18,1	sd	sd	sd	36,5

sd: sem dados dessa espécie na referência citada

a – Este trabalho

b – Couto, 2011

c – Campos, 1995

d – Cetesb, 2009

e - Meng, Y.Z *et al* (2010)

f - Aneja, V.P. *et al* (1997)

Na Tabela apresentada, nas áreas industriais em geral, predominam as espécies NH_3 , NO_2 e SO_2 e entre os ácidos fortes o HCl. Paraná-Araucária (1997) apresentou maior concentração de NH_3 , seguida de São Paulo – Cubatão (1992) e Recôncavo Baiano (2010).

Vila Parisi, em Cubatão - SP (2007-2009) apresentou maior concentração para NO_2 , seguida de Vila do Mogi, também em Cubatão - SP (2007-2009), Cubatão - Centro (2001-2009) e Recôncavo Baiano (2010).

SO_2 predominou em Vila Parisi, Cubatão - SP (2007-2009) seguida do Centro de Cubatão (2001-2009), Vila do Mogi, Cubatão - SP (2007-2009) e Recôncavo Baiano (2010).

Valores mais altos de HCl na atmosfera foram encontrados na área industrial do Recôncavo Baiano em 2008 e 1994.

Observa-se que as áreas remotas da **Tabela 22**, apresentaram concentração de NH_3 considerável em relação aos outros compostos e aos outros locais estudados. Estes níveis de NH_3 elevados podem estar associados a influências antrópicas e naturais.

6 CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste trabalho permitem-nos concluir que as massas de ar limpo provenientes do Atlântico, caracterizadas em média por $13 \text{ nmol m}^{-3} \text{ HCl}$, $2,9 \text{ nmol m}^{-3} \text{ HNO}_3$, $1,6 \text{ nmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $9,8 \text{ nmol m}^{-3} \text{ SO}_2$, $16 \text{ nmol m}^{-3} \text{ NO}_2$ e $84 \text{ nmol m}^{-3} \text{ NH}_3$, são muito pouco enriquecidas pelas emissões do complexo industrial na fase gasosa em relação à HNO_3 e na fase particulada em relação ao H_2SO_4 . Entretanto, comparando-se com 2008, o fator de enriquecimento torna-se 10 vezes para HCl ; > 6 vezes para o SO_2 , onde a atmosfera é diretamente influenciada por emissões industriais e >10 vezes em Camaçari, onde tem influência também das emissões veiculares. Para o NO_2 o fator de enriquecimento é entre 8 e 10 vezes nestas áreas e 2 vezes em média para NH_3 .

Entre os compostos de S amostrados, SO_2 predominou em todas as estações estudadas. Em relação aos compostos de N monitorados, NO_2 predominou nas estações Gravatá - Camaçari e Madre de Deus, aos quais sofrem influência tanto veiculares quanto industriais. NH_3 predominou nas outras estações, em função da maior influência dos ventos predominantes vindos do Pólo Industrial.

Entre os ácidos fortes determinados, HCl predomina em todas estações, como já esperado, em função de suas emissões locais como poluente primário. No entanto sua concentração determinada nesse trabalho é 7 a 8 vezes mais baixa do que aquela determinada usando a mesma metodologia em 2008, a qual era superior aos valores relatados para outras áreas industriais brasileiras. Essa diminuição da concentração de HCl pode ser explicada pela ausência do funcionamento do incinerador industrial de resíduos líquidos do Pólo Industrial durante o período das medidas.

Concentrações de HNO_3 são baixas na atmosfera do Recôncavo Baiano, apesar do conhecido aumento das emissões de NO_x na atmosfera da região. Provavelmente em função da sua alta reatividade na atmosfera, aliada a alta irradiação solar local, que favorece sua fotólise e às possíveis concentrações de O_3 e NO nesta atmosfera, com os quais HNO_3 reage rapidamente.

A concentração de H_2SO_4 se apresenta mais alta na atmosfera de Madre de Deus e São Francisco do Conde, onde é maior a influência das emissões diretas deste ácido, vindas da refinaria de petróleo, além da possível transformação de SO_2 também ali emitido em H_2SO_4 .

No material particulado $< 2 \mu\text{m}$, o NH_4Cl predomina em todas estações, o que pode ser explicado pelas concentrações altas de NH_3 e HCl na atmosfera da região.

Na fase particulada $< 2 \mu\text{m}$, considerando todas as estações à exceção de Barra do Jacuípe, os íons predominam na seguinte ordem: $\text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$.

7 REFERÊNCIAS

ÁLVARES JR., O.M; LACAVAL, C.I.V; FERNANDES, P.S. **Emissões Atmosféricas**. Brasília: SENAI/DN, 2002. 373 p.

ANEJA, V.P.; ROELLE, P.A.; MURRAY, G.C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, **Atmospheric Environment**, 35, p. 1903-1911, 2001.

APSIMON, H. M. *et al*, Ammonia emissions and their role in acid deposition, **Atmospheric Environment**, vol. 21, nº 9, p. 1939-1946, 1987.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, 107-191.

BARY, A.; FERRARO, V.; WILSON, L.R.; LUTTINGER, D.; HUSAIN, L. Measurements of gaseous HONO, HNO₃, SO₂, HCl, NH₃, particulate sulfate and PM_{2,5} in New York. **Atmospheric Environment**. 37 (2003) 2825-2835.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J.G.L., BARROS, M.T.L, VERAS, M.S., PORTO, M.F., NUCCI, N.C.R., JULIANO, N.M., EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo. Prentice Hall, 2002. 305 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.

BOYCE, S. D. & HOFFMANN, M. R. KINETICS AND MECHANISM of the Formation of Hydroxymethanesulfonic Acid at low pH. **J. Physical. Chemistry.**, 88, 4740, 1984.

BUTLER, J.D. **Air Pollution Chemistry**, Academic Press, London, 1979.

BROOK, J.R *et al* Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity, sulphate, PM₁₀, and PM_{2,5} across multiple Canadian locations. **Atmospheric Environment**, v.31, nº24, 1997, p.4223-4236.

CALVERT, J, G. **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 297-361, 1994.

CAMPOS, V. P. **Especiação Inorgânica de Enxofre, Nitrogênio e Cloro na Precipitação Seca e Úmida no Recôncavo Baiano**. 1995. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

CAMPOS, V. P. CRUZ, L. P. S. ALVES, E. M. SANTOS, T.S. SILVA, A. D. SANTOS, A. C. C. LIMA, A. M. V. PAIXÃO, C. S. SANTOS, D. C. M. B. BRANDÃO, D. S. ANDRADE, E. J. S. MOREIRA JR, J. I. CONCEIÇÃO, K. C. S. RAMOS, M. de

S. PONTES, M. C. G. AMARAL, M. F. MATTOS, R. R. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Química Nova** 29 (2006) 872-875.

CAMPOS, V.P. CRUZ, L.P.S. GODOI, R.H.M. TAVARES, T.M. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas, **Microchemical Journal** 96 (2010) 132 – 138.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>.

CLEGG, S. L. E BRIMBLECOMBE, P. Potential Degassing of Hydrogen Chloride from Acidified Sodium Chloride Droplets. **Atmospheric Environment** ., 19, 465, 1985.

COUTO, E. R. **Transformações de SO₂ e NO₂ na atmosfera da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari**. 2011. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

COUTO, E. R. **Medidas de ácidos fortes e seus sais em uma área do Complexo Petroquímico de Camaçari – Incinerador de resíduos líquidos da CETREL**. 1996. Tese (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

COSTA, A.M. **Ácidos Fortes, Amônia e seus Sais na Atmosfera da Amazônia**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: Aplicação ao SO₂. **Química Nova** 25 (2002) 406-411.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P.; SILVA, A.M.C.; TAVARES, T.M. A field evaluation of a SO₂ passive sampler in tropical industrial and urban air, **Atmospheric Environment**. 38 (2004) 6425–6429.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P.; NOVAES, J.A.P.; TAVARES, T.M. Laboratory validation of a passive sampler for SO₂ atmospheric monitoring, **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 16 (2005) 50-57.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: Signus Editora, 2007.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v.27, No.1, 2004, p.123.

FERM, M.; RODHE, H. Measurements of air concentrations of SO₂, NO₂ and NH₃ at rural and remote sites in Asia. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 27, p. 17-29, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, 2000, p. 1-42.

HITCHCOCK, D. R., SPILLER, L. L., & WILSON, W. E. Sulfuric Acid Aerosols and HCl Release in Coastal Atmospheres: Evidence of Rapid Formation of Sulfuric Acid Particles. **Atmospheric Environment**, 14, 165, 1980.

HUANG, Y. *et al.* Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986-2006 at Shenzhen City, China. **Atmospheric Environment**, 2008, p. 3740-3750.

IANNIELLO, A.; BEINE, H.J.; LANDIS, M.S.; STEVENS, R.K.; ESPOSITO, G.; AMOROSO, A.; LLEGRINI, I. Comparing Field performances of denuder techniques in the high Arctic. **Atmospheric Environment**. 41 (2007) 1604-1615.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo 2010. Disponível em: <http://www.censo2010.ibge.gov.br>. Acesso em março de 2011.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2010. Fourth Assessment Report (AR4). Technical Summary of the working group I report. 2010. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/>.

JACOB, D.J. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1999, p. 247-258.

JOHANSSON, M. *et al.* Integrated assessment modeling of air pollution in four European countries. **Water, Air, and Soil Pollution**, V.130, 2001, p. 175-186.

JUNIOR, D. A. Qualidade do ar em escolas de Curitiba. **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Positivo, Curitiba, Paraná, p. 1 - 130, 2008.

HOVMAND, M. F. Cumulated deposition of strong acid and sulphur compounds to a spruce forest, **Forest Ecology and Management**, 114: 19-30, 1999.

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

KLOCKOW, D. Critical Review of Sampling Techniques and Determination Methods for Atmospheric Strong Acids, **6th Session European Summer-School on Environmental Analysis**, KFA/FRG, May 28 – June, 8, 1979.

KULSHRESTHA, M. J. *et al.* Estimation of SO_4^{2-} contribution by dry deposition of SO_2 onto the dust particles in India, **Atmospheric Environment International – Asia**, v. 37, p. 3057-3063, 2003.

LAURENT, J.; CASELLAS, M.; DAGOT, C. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 652-660, 2009.

LORA, E.E.S. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. Rio de Janeiro: Intergiência, 2002.

MAENHAUT, W.; CHI, X.; Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and West Europe: Implications for EU air pollution policies, **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 315-326, 2007.

MAGE, D. *et al.* Urban air pollution in megacities of the world, **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 5, p. 681-686, 1996.

MATSUMOTO, M.; OKITA, T. Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan. **Atmospheric Environment**, V.32, No.8, 1998, p. 1419-1425.

MARKIN, W. G. & COFFEY, M. T. Latitudinal Distributions and Temporal Changes of Stratospheric HCl and HF **J. Geophysical. Research.**, 88, C15, 10776-10784, 1983.

MARTENS, C. S., WESOLOWSKI, J. J., HARRISS, R. C., & KAIFER, R. Chlorine Loss from Puerto Rican an San Francisco Bay Area Marine Aerosols. **J. Geophysical. Research**, 78, 36, 8778-8792, 1980

McCULLOCH, R. B. *et al.* Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in eastern North Caroline, USA. **Environmental Pollution**, 1998, p. 263-268.

McCURDY, T. *et al.* Acid aerosols in the Pittsburgh Metropolitan area. **Atmospheric Environment**, 1999, p. 5133-5145.

MEIRA, G.R *et al.* Measurements and modeling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil. **Atmospheric Environment**, V.40, 2006, p. 5596-5607.

MEHLMANN, A.; WARNECK, P. Atmospheric gaseous HNO₃, particulate nitrate and aerosol size distribution of major ionic species at a rural site in Western Germany, **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 17, p. 2359-2373, 1995.

MENG, Z. *et al.* Ambient sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ammonia at ten background and rural sites in China during 2007-2008. **Atmospheric Environment**, 2010, p. 2625-2631.

MIGLIAVACCA, D. *et al.* Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment**, 2005, p.1829-1844.

MURANSZKY, G., *et al.* Chemical Characterization of PM₁₀ fractions of urban aerosol. **Microchemical Journal**, v. 98, p. 1-10, 2011.

NATANSON, G. **The Mechanics of Aerosols**. Fuchs, N. (Ed.) Pergamon Press, Oxford, 1964.

NEBEL, B.J; WRIGHT, R.T. **Environmental Science**. Estados Unidos, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1998, p. 381-401.

NEUBERGER, M.; MOSHAMMER, H.; KUNDI, M. Declining ambient air pollution and lung function improvement in Austrian children, **Atmospheric Environment**, 36, p. 1733-1736, 2002.

NIELSEN, T. *et al.* Atmospheric nitrogen compounds: occurrence, composition and deposition. **The Science of the Total Environment**, 1996, p. 459-465.

NGUYEN, H. T.; KIM, K. Evaluation of SO₂ pollution levels between four different types of air quality monitoring stations. **Atmospheric Environment**, 2006, p. 7066-7081.

ODABASI, M.; BAGIROZ, H. O. Sulfate dry deposition fluxes and overall deposition velocities measured with a surrogate surface, **The Science of the Total Environment**, 297, p. 193-201, 2002.

OYAMA, B., S. *et al.* Compostos de enxofre: estudo preliminar nas fases gasosa (SO₂) e aquosa (SO₄²⁻) na cidade de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, XIV, 2006, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: SBMET, 2006. 1 CDROM.

PAKKANEN, T. A.; KERMINEN, V.; KORHONEN, C. H.; HILLAMO, R. E.; AARNIO, P.; KOSKENTALO, T.; MAENHAUT, W. Use of atmospheric elemental size

distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area, **Atmospheric Environment**, 35(32):5537-5551, 2001.

PALMES, E. D. Development and application of a diffusional sampler for NO₂. **Environment International**, v. 5, n. 2, p. 97-100, 1981.

PAREKH, P.P. *et al.* Ambient air quality of two metropolitan cities of Pakistan and its health implications, **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 52971-5978, 2001.

PARMAR, R.S. *et al.* Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra, **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 693-702, 2001.

PERRINO, C.; ALLEGRINI, I.; FEBO and POSSANZINI, M. Sampling and analysis of ambiente air near Los Angeles using na annular denuder sytem. **Atmospheric Environment**. V 22, N° 8. Pp16191625,1988.

PRYOR, S. C.; BARTHELMIE, R. J. Particle Dry Deposition to Water Surfaces: **Processes and Consequences**, **Marine Pollution Bulletin**, 41(1-6):220-231, 2000.

PUN, B.K.; SEIGNEUR, C. Sensitivity of Particulate Matter nitrate formation to precursor Emissions in the California San Joaquin Valley, **Environment Sci. Technol**, v. 35, p. 2979 – 2987, 2001.

QIN, Y.; ODUYEMI, K. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK, **Atmospheric Environment International – Europe**, 37, p. 93-104, 2003.

QUAN, J.; ZHANG, X. Assessing the role of ammonia in sulfur transformation and deposition in China. **Atmospheric Research**, 2008, p. 78-88.

RODRIGUES, R. A. R. *et al.* Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. **Química Nova**, V.30, No.8, 2007, p. 1842-1848.

RUSSEL, A. G., McRAE, G. J. & CASS, G. R. The Dinamics of Nitric Acid Production and The Fate of Nitrogen Oxides. **Atmospheric Environment**., v.19, p.893-903, 1985.

SEINFELD, J.; PANDIS, S, P. **Atmospheric Chemistry and Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1998, 49-162.

SIEVERING, H. *et al.* Nitric Acid, particulate nitrate and Ammonium in the Continental free Troposphere: Nitrogen Deposition to an Alpine Tundra Ecosystem, **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 14, p. 2527 – 2537, 1996.

SHROEDER, W. H. & URONE, P. Formation of Nitrosyl Chloride from salt particles in air. **Environmental Science Technology**, 8 756, 1974.

STREETS D.G.; WALDHOFF, S.T. Present and future emissions of air pollutants in China: SO₂, NO_x, and CO, **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 363-374, 2000.

US EPA - United States Environmental Protection, **National Air Quality and Emissions Trend Report**, 1998, EPA 454/R-00-003, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 2000.

ANEJA, V.P.; ROELLE, P.A.; MURRAY G.C. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, **Atmospheric Environmental**. 35 (2001) 1903-1911.

W.VAN LOON G.; DUFFY, S. **Environmental chemistry: A global perspective**. New York:, Oxford University Press, 2^a ed., 2005, 125-162.

WALKER, J.T. Ambiente ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. **Atmospheric Environment**, 2004,p.1235.

WARNECK, P. Sources of aerosol particles in the atmosphere, Comunicação pessoal in **Instrumentation and Measurement Methodologies in Atmospheric Chemistry Research**, UFBA, Salvador, 1996.

WHITBY, K.T. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols, **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 135 – 159, 1978.

WILLIAMS, M.R; FISHER, T.R.; MELACK, J.M. Chemical Composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, V.31, No.2, 1997, p.207-217.

WILSON, R., SPENGLER, J.D. ED. **Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects**, Harvard University Press, 259, USA, 1996.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines – Global Update, 2006.

XIAOXIU, L. *et al.* Size fractionated speciation of sulfate and nitrate in airborne particulates in Beijing, China, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2581-2588, 2003.

XIU, G. *et al.* Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matter in Shanghai campus ambient, **Atmospheric Environment International – Asia**, v. 38, p. 227-236, 2004.

YANG, R. *et al.* Atmospheric NH₃ and NO₂ concentration and nitrogen deposition in an agricultural catchment of Eastern China. **Science of the Total Environment**, 2010, p.1-9.

YAO, X. *et al.* Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1 – inorganic ions, **Atmospheric Environment International- Asia**, v. 37, p. 2991-3000, 2003.

ANEXOS

A – Formulário de coleta de ar (com sistema de termodifusão).

B – Cálculos referentes a curva de calibração para $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$

C - Reagentes e vidraria para determinação de NH_4^+ por espectrofotometria molecular.

D - Esquema da macro estrutura do Pólo Industrial de Camaçari.

FORMULÁRIO DE COLETA DE DENUDEERS
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM

ESTAÇÃO: _____
TUBO: _____

ROTÂMETRO: _____

INÍCIO COLETA: _____ FIM DA
COLETA: _____

HORA INÍCIO: _____ HORA
FIM: _____

FLUXO INICIAL: _____ FLUXO
FINAL: _____

TEMPERATURA INICIAL: _____ TEMPERATURA FINAL:

OBS: _____

Reagentes e vidraria para determinação de NH_4^+ por espectrofotometria molecular.

Reagente Fenol $\cong 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Dissolve-se separadamente 27,6 g de fenol p.a. e 100 mg de nitroprussiato p.a. em água recentemente deionizada. Transfere-se ambos para o balão volumétrico de 500 mL, completa-se o volume com água deionizada e homogeneiza-se por inversão, no mínimo de 12 vezes. Estoca-se em frasco escuro, na geladeira, onde a solução permanece estável por um mês.

Solução Alcalina $\cong 1,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{NaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$)

Dissolve-se 120 g de citrato trisódico p.a. e 5 g de hidróxido de sódio p.a. em cerca de 200 mL de água recentemente deionizada, aquece-se até a ebulição para dissolver o citrato e eliminar a amônia. Resfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 250 mL. A solução incolor é estocada em frasco escuro e é estável á temperatura ambiente.

Solução Padrão Estoque ($\text{NH}_4\text{Cl} \cong 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

Seca-se o cloreto de amônia a 100°C por 2h. Dissolve-se 0,214 g em água deionizada, adiciona-se 1 gota de clorofórmio, para preservá-la, e transfere-se para balão volumétrico de 200 mL. A solução deve ser guardada em geladeira, permanecendo assim estável por 1 mês.

Solução Padrão Diluída (NH_4Cl $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 0,1 \text{ } \mu\text{g at N/L} = 0,36 \text{ } \mu\text{g } NH_4^+/\text{L}$)

Dilui-se 1 mL da solução padrão estoque em balão volumétrico de 200 mL com água deionizada. Agita-se a solução por inversão. Esta solução deve ser preparada na hora de usar e não deve ser reaproveitada.

Solução Oxidante: Hipoclorito de Sódio + Solução Alcalina

Toma-se o volume adequado da solução de hipoclorito de sódio (determinado por titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e dilui-se com solução alcalina, de modo a conter 150 mg de cloro ativo em 100 mL da solução. Prepara-se na hora de usar, em

proveta de 50 mL e não se reaproveita a solução. Um volume de 20 - 30 mL dessa solução é suficiente para preparo da curva de calibração (em duplicata) e análise de aproximadamente 100 amostras.

Dosagem de Cloro Ativo no Hipoclorito de Sódio

Dissolve-se aproximadamente 0,5 g de KI p.a. em 50 mL de H_2SO_4 2 mol L^{-1} . Adiciona-se 1 mL da solução de hipoclorito de sódio (pode ser água sanitária) e titula-se o iodo liberado com solução 0,05 M de tiosulfato de sódio, adicionando-se 0,5 mL de amido saturado, até a solução azul que está sendo titulada se tornar amarelo pálido. Essa dosagem deve ser feita mensalmente (1,00 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 mol L^{-1} = 3,54 mg Cl ativo).

Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 mol L^{-1}

Dissolve-se 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água deionizada, adiciona-se 0,1 g de Na_2CO_3 e completa-se o volume em balão volumétrico de 1 L. Deixa-se em repouso por um dia, em recipiente escuro. Padroniza-se somente no dia seguinte.

Padronização da Solução de Tiosulfato

Pesa-se com exatidão 1,7835 g de KIO_3 p.a., previamente seco a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, dissolve-se em água deionizada e transfere-se para balão volumétrico de 500 mL. A 25 mL dessa solução, adiciona-se aproximadamente 1 g de KI p.a. e 3 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} (54 - 56 mL/L H_2SO_4 conc. 95 – 98 %). Titula-se com a solução de tiosulfato, sendo a viragem semelhante àquela da dosagem de cloro ativo na solução de hipoclorito.

Cálculos referentes à curva de calibração para $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

$$y = ax + b$$

\Downarrow \Downarrow
 A C

$$C = \frac{A-b}{a}, \text{ onde:}$$

C = Concentração em $\mu\text{g at N L}^{-1}$

A = Absorvância lida

b = Coeficiente linear da reta

a = Coeficiente angular da reta

Para amostras,

$\mu\text{g at N}$ _____ 1000 mL
 x _____ 1,5 mL (volume total de solução no microtubo de reação -
 eppendorf)

$x = \frac{1,5 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N}}{1000 \text{ mL}}$ _____ 0,30 mL (volume da alíquota da amostra)

y _____ 1000 mL

$$y = \frac{1,5 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N}}{1000 \times 0,30} = \mu\text{g at N} \times \frac{1,5}{0,30} = \mu\text{g at N} \times 5,0$$

\downarrow
 C

$$\mu\text{g NH}_4^+ \text{ L}^{-1} = C \times 5,0 \times 18,004$$



Mol de NH_4^+

Figura AN 01: Esquema básico da macro estrutura do Pólo Industrial de Camaçari

