



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA



Silmara Regina da Silva

*Concentrações de Amônia na Atmosfera na Cidade de São Paulo e
sua Relação com a Poluição Veicular*

**SÃO PAULO
2015**

SILVA, Silmara Regina da, Concentrações de Amônia na Atmosfera na Cidade de São Paulo e sua Relação com a Poluição Veicular - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.



Universidade de São Paulo

Janus

ATA DE DEFESA

Aluno: 6139 - 8498803 - 1 / Página 1 de 1

Ata de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Silmara Regina da Silva no Programa: Mestrado Profissional Ambiente, Saúde e Sustentabilidade, do(a) Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo.

Aos 07 dias do mês de outubro de 2015, no(a) Sala Samuel M.Branco realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Silmara Regina da Silva, apresentada para a obtenção do título de Mestre intitulada:

"Concentrações de Amônia na Atmosfera na Cidade de São Paulo e sua Relação com a Poluição Veicular"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
João Vicente de Assunção	Presidente	FSP - USP	<i>aprovada</i>
Helena Ribeiro	Titular	FSP - USP	<i>aprovada</i>
Rui de Abrantes	Titular	CETESB - Externo	<i>aprovada</i>

Resultado Final:

aprovada

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Marlene Rosa Silva Pereira ^{brasil}, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 07 dias do mês de outubro de 2015.

Helena Ribeiro
Helena Ribeiro

Rui de Abrantes
Rui de Abrantes

João Vicente de Assunção
João Vicente de Assunção
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

*Aos meus pais, Sebastião e Juvita,
por terem me ensinado tudo o que
sou e às minhas filhas, Júlia e
Marina, para que elas me tenham
como exemplo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB por permitir e incentivar a pós graduação dos seus funcionários. Ao meu orientador, João Vicente de Assunção, pela paciência e por entender minhas limitações técnicas. Aos colegas da Divisão de Qualidade do Ar da CETESB, Masa, Clarice, Ricardo, Dirce, Rosana e Richard, que em algum momento me ajudaram com este projeto e especialmente às químicas e amigas Cristiane, Maria Cristina e Maria Helena, e ao estatístico Yoshio que dedicaram parte do seu tempo para me ajudar. Sem vocês não teria conseguido executar boa parte deste trabalho. Agradeço também aos colegas de outras áreas como Claudio Alonso, Ligia e Fábio Moreno que me deram ótimas dicas. Aos colegas da Divisão de Emissões Veiculares, Rui pelo apoio desde o início e Raquel pelo ombro amigo. Aos colegas de Setor, Bruni, Liliana, Cristiane por me socorrerem sempre que precisei e Marcelo pela compreensão e companheirismo durante a nossa jornada. Ao Lacava pela importante ajuda na reta final deste trabalho. Agradeço imensamente e especialmente ao Borsari, fundamental para eu ter conseguido. Finalmente agradeço ao meu querido marido Maurício, por sempre estar ao meu lado e às minhas filhas, Júlia pelo incentivo desde o início e Marina por entender a minha ausência.

RESUMO

SILVA, S.R. **Concentrações de Amônia na Atmosfera na Cidade de São Paulo e sua Relação com a Poluição Veicular.** 2015 107 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Este trabalho teve o objetivo de verificar a existência de correlação entre as concentrações de amônia no município de São Paulo e as concentrações dos poluentes regulamentados associados à emissão veicular. Foi testada a correlação estatística entre as concentrações de amônia e os seguintes parâmetros: fumaça, partículas inaláveis finas, monóxido de carbono, dióxido, monóxido e óxidos de nitrogênio; temperatura e umidade relativa do ar. Os dados utilizados foram fornecidos pela CETESB e medidos na Estação Pinheiros no período de abril/12 a setembro/13. Os resultados obtidos nas análises foram que as concentrações diárias de amônia variaram de 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (limite de detecção do método) a 40,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que a média aritmética das concentrações desse período foi de 14,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 9,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a mediana de 14,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esse valor de média é muito próximo às encontradas em Santiago, Roma, Cidade do México, Pequim e Xi'an, e os maiores valores diários de amônia foram observados entre novembro/2012 e fevereiro/2013 e as concentrações médias por dia da semana apontaram uma variação entre 12,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 19,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que a maior média foi observada no domingo. Na comparação com os poluentes atmosféricos, foram observadas algumas tendências de comportamento semelhantes em determinados períodos, porém as correlações foram muito fracas. Com relação aos parâmetros meteorológicos, observou-se que quando ocorreu a máxima de temperatura, o valor de concentração de amônia também foi elevado, porém nos dias em que as concentrações de amônia foram mais altas, as máximas de temperatura não foram as mais elevadas. A correlação encontrada entre a amônia e temperatura foi muito fraca e nos dias com os maiores percentuais de umidade relativa do ar apresentaram valores baixos de concentração de amônia. Não foi possível identificar correlação significativa entre concentrações de amônia em relação aos demais poluentes atmosféricos de influência veicular e aos parâmetros meteorológicos temperatura e umidade relativa do ar. Portanto, para o período estudado, as emissões veiculares não influenciaram as concentrações de amônia presentes na região de estudo. Assim, sugere-se o prosseguimento do monitoramento de amônia no ar e estudos posteriores, tendo em vista o aumento de veículos com catalisadores veiculares que podem ocasionar emissão de amônia.

Palavras-Chave: Amônia. Emissão Veicular. Poluentes Atmosféricos. Conversor catalítico.

ABSTRACT

SILVA, S.R. **Atmospheric ammonia concentrations in São Paulo city and its relation to vehicle pollution. São Paulo.** 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

The general objective of this study was to verify the existence of correlation between the ammonia concentrations in São Paulo city and the concentrations of regulated pollutants associated with vehicle emissions. The concentration of air pollutants: black smoke, fine particulate matter, carbon monoxide and nitrogen dioxide, monoxide and oxides; temperature and relative humidity were statistically tested. CETESB measured the pollutants data at Pinheiros Station from April/12 to September/13. The daily ammonia concentrations ranged from 1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (method detection limit) to 40.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and the average concentrations of this period was 14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and the median 14.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. This average value is very close to those found in Santiago, Rome, Mexico City, Beijing and Xi'an, the largest daily ammonia values were observed between November/2012 and February/2013, and the average concentrations by day of week pointed a variation between 12.1 to 19.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The highest average was observed on Sunday. In the comparison between the atmospheric pollutants and air temperature and humidity some similar trends behavior were observed in certain periods, but the correlations were very weak. It was not possible to identify a significant correlation between ammonia concentration with air pollutants vehicular influence and meteorological parameters temperature and relative humidity. Therefore, for the period studied, vehicle emissions did not affect the concentrations of ammonia present in the study area. It is suggested to continue the monitoring of ammonia in the air and further studies due to the increase of vehicles equipped with catalysts, which can cause emission of ammonia.

Keywords: Ammonia. Vehicular emissions. Air Pollutants. Catalytic converter

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de normas Técnicas
ARLA 32	Agente Redutor Líquido Automotivo
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances & Disease Registry</i> - Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CH ₄	metano
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
CO-ML	CO em marcha lenta
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i> - Recirculação de Gases do Escapamento
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> - Agência Americana de Meio Ambiente
EVAP	emissões evaporativas
H ₂ S	ácido sulfídrico
HC	hidrocarbonetos totais
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPCS/INCHEM	<i>Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations from International Programme on Chemical Safety</i> - Informações de Segurança Química de Organizações Intergovernamentais do Programa Internacional para Segurança Química
MP	material particulado
MP ₁₀	material particulado inalável ou partículas inaláveis (<=10 µm de diâmetro aerodinâmico)
MP _{2,5}	material particulado inalável fino ou partículas inaláveis finas (<=2,5µm de diâmetro aerodinâmico)
N ₂	nitrogênio
N ₂ O	óxido nitroso
NH ₃	amônia
NMHC	hidrocarbonetos não metano
NO	monóxido de nitrogênio
NO ₂	dióxido de nitrogênio
NO _x	óxidos de nitrogênio
O ₂	oxigênio
O ₃	ozônio
OME	<i>Ontario Ministry of the Environment</i> - Ministério do Meio Ambiente de Ontario
Pb	chumbo
ppm	partes por milhão
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PTS	partículas totais em suspensão
RCHO	aldeídos
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SEADE	Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados
SCR	<i>Selective Catalyst Reduction</i> - Catalisador Seletivo de Redução
SO _x	óxidos de enxofre
SO ₂	dióxido de enxofre
TWC	<i>Three Way Catalytic Converter</i> - Conversor Catalítico de Três vias
WHO	<i>World Health Organization</i> - Organização Mundial da Saúde

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição das partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$) amostrado na Estação Cerqueira Cesar, município de São Paulo em 1996 e 1997	24
Figura 2 - Catalisador Automotivo em corte.....	41
Figura 3 - Funcionamento do Sistema SCR.....	43
Figura 4 - Distribuição percentual da frota de veículos leves e comerciais leves do município de São Paulo em 2013 por fase PROCONVE.....	62
Figura 5 - Distribuição percentual da frota de veículos pesados (ônibus e caminhões) do município de São Paulo em 2013 por fase PROCONVE.....	63
Figura 6 - Município de São Paulo e suas subprefeituras	64
Figura 7 - Localização das estações automática e manual da qualidade do ar - Pinheiros em São Paulo.....	65
Figura 8 - Estação manual de monitoramento da qualidade do ar de Pinheiros localizada na sede da CETESB em São Paulo	67
Figura 9 - Estação automática da qualidade do ar de Pinheiros – CETESB	68
Figura 10 - Trem de amostragem para determinação de amônia gasosa.....	69
Figura 11 - <i>Boxplot</i> das concentrações de amônia no período de abril/2012 a setembro/2013 .	73
Figura 12 - Concentrações diárias de amônia entre abril/12 e setembro/13.....	74
Figura 13 - Concentrações médias mensais de amônia entre abril de 2012 a setembro de 2013	75
Figura 14 - Concentrações médias de amônia nos dias da semana entre abril/2012 a setembro/2013	76
Figura 15 - Concentrações médias diárias de NH_3 e fumaça de abril/2012 a setembro/2013....	78
Figura 16 - Correlação entre as médias diárias de NH_3 e fumaça no período de abril/2012 a setembro/2013	79
Figura 17 - Concentrações médias diárias de NH_3 e $MP_{2,5}$ no período de abril/2012 a abril/2013	80
Figura 18 - Correlação entre as médias diárias de NH_3 e $MP_{2,5}$ no período de abril/2012 a abril/2013	80
Figura 19 - Concentrações médias diárias de NH_3 e CO de abril/2012 a setembro/2013	81
Figura 20 - Correlação entre as médias diárias de NH_3 e CO no período de abril/2012 a setembro/2013	82
Figura 21 - Concentrações médias diárias de CO por dia da semana no período de abril/2012 a setembro/2013	83
Figura 22 - Concentrações médias diárias de NH_3 e NO_2 de abril/2012 a setembro/2013	84
Figura 23 - Concentrações médias diárias de NH_3 e NO de abril/2012 a setembro/2013.....	85
Figura 24 - Concentrações médias diárias de NH_3 e NO_x de abril/2012 a setembro/2013.....	85
Figura 25 - Correlação entre as médias diárias de NH_3 e NO_2 no período de abril/2012 a setembro/2013	86
Figura 26 - Concentrações médias diárias de NH_3 e mínimas diárias de Temperatura de abril/2012 a setembro/2013	88
Figura 27 - Concentrações médias diárias de NH_3 e máximas diárias de Temperatura de abril/2012 a setembro/2013	89
Figura 28 - Concentrações médias mensais de amônia e médias mensais das máximas diárias de temperatura entre abril de 2012 e setembro de 2013.....	90
Figura 29 - Correlação entre as médias diárias de NH_3 e máximas diárias de Temperatura no período de abril/2012 a setembro/2013	91
Figura 30 - Concentrações médias diárias de NH_3 da estação Pinheiros e percentuais de umidade relativa do ar mínimos da estação Marginal Tietê-Ponte dos Remédios de agosto/2012 a setembro/2013	92

Figura 31 - Correlação entre as concentrações médias diárias de NH₃ da estação Pinheiros e percentuais de umidade relativa do ar mínimos da estação Marginal Tietê-Ponte dos Remédios de agosto/2012 a setembro/2013..... 93

Figura 32 - Concentrações médias diárias de NH₃ da estação Pinheiros e índices pluviométricos da estação do Sistema Cantareira no município de São Paulo de agosto/2012 a setembro/2013 ... 94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera	21
Quadro 2 - Índice de qualidade do ar e efeitos à saúde associados. Exemplo do Estado de São Paulo.....	28
Quadro 3 - Padrões nacionais de qualidade do ar - Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/90 .	29
Quadro 4 - Padrões de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013)	31
Quadro 5 - Limites máximos de emissão para veículos leves de acordo com o PROCONVE .	36
Quadro 6 - Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais de acordo com o PROCONVE	37
Quadro 7 - Limites de Emissão para motores de veículos pesados e comerciais leves ensaiados como pesados de acordo com o PROCONVE	38
Quadro 8 - Parâmetros amostrados e métodos de amostragem das estações manual e automática da CETESB – Pinheiros	66
Quadro 9 - Compilação das concentrações de amônia medidas em outros estudos	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - - Estimativa de emissão global das fontes de amônia atmosférica (Ano Base: 2008)	47
Tabela 2 - Média aritmética anual de amônia calculada no período de julho/1978 a junho/1979 na RMSP	52
Tabela 3 - Estimativa da frota circulante por categoria no município de São Paulo em 2013. ...	61
Tabela 4 - Resultados das concentrações diárias de amônia amostrados de abril/12 a setembro/13 (continua)	70
Tabela 5 - Valores de médias, desvio padrão e faixa de valores das concentrações de amônia nos períodos de abril/2012 a setembro/2013, de abril/12 a abril/13 e de setembro/12 a setembro/13	71

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
PROBLEMATIZAÇÃO DA PESQUISA.....	19
POLUENTES ATMOSFÉRICOS.....	20
PARTÍCULAS INALÁVEIS FINAS	23
POLUIÇÃO DO AR E A SAÚDE HUMANA.....	25
PADRÕES DE QUALIDADE DO AR	29
POLUIÇÃO VEICULAR - EMISSÕES E LEGISLAÇÃO NACIONAL	32
SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES.....	40
AMÔNIA: CARACTERÍSTICAS, FONTES DE EMISSÃO E EFEITOS À SAÚDE	45
OBJETIVO.....	49
BREVE APRESENTAÇÃO DOS MÉTODOS ADOTADOS	50
ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	51
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	52
CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS.....	61
2.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE MONITORAMENTO.....	61
2.1.1. FROTA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO.....	61
2.1.2. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR	63
2.1.3. CLASSIFICAÇÃO DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO.....	68
2.2. COLETA E ANÁLISE DA AMÔNIA.....	69
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
3.1. RESULTADOS DE AMÔNIA ATMOSFÉRICA.....	70
3.2. COMPARAÇÃO COM OUTROS LOCAIS	76
3.3. COMPARAÇÃO COM OUTROS POLUENTES.....	78
3.4. COMPARAÇÃO COM PARÂMETROS METEOROLÓGICOS.....	87
3.4.1. TEMPERATURA.....	87
3.4.2. UMIDADE RELATIVA DO AR.....	92
3.4.3. PRECIPITAÇÃO	93
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	95
REFERÊNCIAS	97

INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um motivo de preocupação nos centros urbanos. Os primeiros episódios agudos de poluição do ar registrados no século XX aconteceram na Europa. Entre eles o que teve maior repercussão foi o episódio ocorrido em 1952 em Londres, na Inglaterra, totalizando 8.000 mortes (BELOTTI, 2012).

Na atualidade, cidades como Santiago (Chile), Cidade do México (México), Los Angeles (Estados Unidos), São Paulo (Brasil), Shangai (China), Nova Delhi (Índia), entre outras, são conhecidas por seus problemas de poluição atmosférica associados às condições meteorológicas de má dispersão e às suas próprias características topográficas. Conseqüentemente, na maioria das grandes cidades do mundo, os agravos na morbidade e mortalidade associadas às várias enfermidades, especialmente as doenças respiratórias, têm como uma das causas a má qualidade do ar (DANNI-OLIVEIRA, 2008).

Um das principais fontes de poluição atmosférica nas grandes cidades são os veículos, cujas emissões incluem compostos tóxicos, mutagênicos e cancerígenos (RIBEIRO, 2011).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é a maior aglomeração urbana do país e da América do Sul, compreende 39 municípios e forma uma área conurbada de 7946,96 km², com aproximadamente 20 milhões de habitantes que representam 47% da população de todo o Estado de São Paulo (SEADE, 2015).

Segundo as últimas estimativas publicadas pela CETESB a frota circulante da RMSP, em 2013, era de aproximadamente sete milhões de veículos. Foi estimado que essa frota emitiu 161 mil toneladas de monóxido de carbono (CO), 28 mil toneladas de hidrocarboneto não metano (NMHC), 56 mil toneladas de óxidos de nitrogênio (NO_x), 1,5 toneladas de material particulado (MP), 4 mil toneladas de dióxido de enxofre (SO₂) e 650 toneladas de aldeídos (RCHO) (CETESB, 2014a).

O município de São Paulo, que pertence à RMSP, se transformou, ao longo dos anos, em uma cidade, predominantemente, de serviços devido à mudança de várias indústrias para outras localidades. Como possui uma frota circulante de 4,4 milhões de veículos - 62% da frota da RMSP (CETESB, 2014a), tem os veículos como principais fontes da poluição atmosférica.

Desde 1986, o PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (BRASIL, 1986), regulamenta as emissões dos veículos comercializados no mercado brasileiro.

Para atender aos limites de emissão, determinados pelo PROCONVE, que são cada vez mais restritivos, há necessidade de uma constante evolução tecnológica no ramo automotivo.

A principal tecnologia de controle de emissões veiculares é o conversor catalítico, ou catalisador que começou a ser introduzido no Brasil a partir de 1992. Para atender aos limites mais restritivos da Fase L3 do PROCONVE, a partir de 1997 todos os veículos do ciclo Otto passaram a utilizar conversor catalítico de três vias (TWC – *Three Way*

Catalytic). No caso dos veículos pesados movidos a diesel, uma inovação para a redução dos óxidos de nitrogênio (NO_x) emitidos por esses motores, foi a introdução, em 2012, do sistema de pós-tratamento de gases, conhecido pela sigla SCR - *Selective Catalyst Reduction* ou Catalisador Seletivo de Redução (BORSARI, 2014).

Apesar das diferentes características, tanto o catalisador do tipo três vias quanto o sistema de pós-tratamento de gases do tipo SCR, podem emitir amônia para a atmosfera. Assim, as fontes de emissão de amônia que geralmente são associadas à criação de gado, aplicação de fertilizantes na agricultura e ao tratamento de esgoto tem nas fontes móveis uma crescente e significativa contribuição nas áreas urbanas (ZHAN, 2009).

A amônia é o principal gás alcalino na atmosfera e neutraliza os compostos ácidos. Nesse processo de neutralização os compostos ácidos são transformados em sais de amônio, que formam parte do material particulado fino MP_{2,5} (BEHERA e SHARMA, 2012).

Devido à importância da amônia na formação do material particulado, caracterizar e quantificar suas emissões na exaustão veicular pode colaborar para o desenvolvimento de estratégias de redução do material particulado pelos órgãos regulatórios (SUTTON, 2006).

Apesar do interesse dos pesquisadores, o monitoramento desse poluente por longos períodos, em áreas urbanas, tem sido escasso. O aumento nessa base de dados seria importante para ajudar nas pesquisas sobre a exposição humana aos possíveis efeitos da amônia (PHAN et al., 2013).

Diante de um possível impacto nas concentrações da amônia atmosférica devido à introdução dos sistemas de tratamento de gases nos veículos pesados, com a nova fase do PROCONVE, a CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo iniciou em 2012, monitoramento sistemático desse poluente na atmosfera. A amônia está sendo medida na Estação de Pinheiros, no município de São Paulo (Rede Manual de Monitoramento da Qualidade do Ar).

O possível incremento das concentrações de amônia na atmosfera aliado ao início do monitoramento pela CETESB foi a motivação para este estudo.

PROBLEMATIZAÇÃO DA PESQUISA

HISTÓRICO DA POLUIÇÃO DO AR

A poluição atmosférica é a alteração do ambiente interno ou externo por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera. Podem ser consideradas como fontes de poluição do ar: os dispositivos de combustão doméstica, os veículos, as instalações industriais e os incêndios florestais (WHO, 2014).

O crescimento da população e conseqüente aumento no consumo do carvão mineral e o processo de industrialização, a partir do século XIX, ocasionaram agravamento da qualidade do ar nas cidades mais populosas, onde foi registrado aumento na quantidade de óbitos em decorrência de episódios críticos de poluição do ar.

Em virtude das emissões de contaminantes por diferentes tipos de indústrias associadas às condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes, foram registrados em vários países, em meados do século XX, registros de mortes relacionadas aos episódios de poluição do ar, entre eles, na Bélgica, nos Estados Unidos, na Inglaterra, no México e também no Brasil, na cidade de Bauru/SP em 1952 (DANNI-OLIVEIRA, 2008).

Com o advento da Revolução Industrial a maior parte da poluição do ar era produzida pelas indústrias, denominadas de fontes estacionárias de emissões. Com o desenvolvimento dos motores de combustão interna e a chegada do automóvel, surgiu uma nova fonte de poluição do ar denominada fonte móvel, atualmente um dos maiores geradores de poluição atmosférica nos grandes centros urbanos (Esteves et al. apud BENTO, 2012).

Em meados do século XX, o crescimento urbano-industrial mundial e o comprometimento do ar das cidades, levaram alguns países a estabelecer instrumentos legais como critérios e parâmetros de qualidade do ar e controle da poluição junto às fontes poluentes como as indústrias e os veículos (DANNI-OLIVEIRA, 2008).

POLUENTES ATMOSFÉRICOS

A homosfera é uma camada de ar constituída de uma mistura essencialmente homogênea de gases até uma altitude de aproximadamente 100 km da superfície da terra. Os dois principais componentes do ar nessa região são as moléculas de nitrogênio (~78% de volume) e as moléculas de oxigênio (~21% de volume). Em seguida são encontrados o vapor de água (~4% de volume) e mais adiante o argônio (0,93% de volume) e o CO₂ (0,036% de volume).

Existem elementos que são primordiais na química atmosférica, mas presentes em concentrações muito menores, que são chamados de elementos traços. Há um particular interesse em espécies reativas como o ozônio, dióxido de enxofre e o monóxido de carbono. Há também outras espécies reativas de grande importância (como os radicais OH, HO₂ e Cl) que são presentes em concentrações tão pequenas que são de difícil medição, mesmo utilizando instrumentos muito sensíveis (HOBBS, 2000).

Os poluentes atmosféricos podem ser na forma de poeira/fumaça (metálicas e não metálicas) ou gases/vapores. Destacam-se os óxidos de carbono, as emissões gasosas ácidas, os oxidantes, os aerossóis, dentre outros (OLMO, 2010).

A determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por questões de ordem prática, limitada a um número restrito de poluentes definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis. De forma geral, o grupo de poluentes consagrados universalmente como indicadores mais abrangentes da qualidade do ar é composto pelos poluentes: monóxido de carbono (CO), material particulado (MP_{2,5}, MP₁₀ e PTS), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂) e o ozônio (O₃). A razão da escolha desses parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada à sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam à saúde e ao meio ambiente (CETESB, 2015a).

O Quadro 1 apresenta os poluentes atmosféricos suas fontes e características principais.

Quadro 1- Fontes e características dos principais poluentes na atmosfera

Poluente	Características	Fontes Principais	Efeitos Gerais ao Meio Ambiente
Partículas Inaláveis Finas (MP _{2,5})	Partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem etc, que podem permanecer no ar e percorrer longas distâncias. Faixa de tamanho < 2,5 micra.	Processos de combustão (industrial, veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera) como sulfato e nitrato, entre outros.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade, contaminação do solo e água.
Partículas Inaláveis (MP ₁₀) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), poeira ressuspensa, aerossol secundário (formado na atmosfera).	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e água.
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 50 micra.	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e água.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

Extraído de: CETESB (2015a)

A amônia é o poluente objeto deste estudo e será descrita adiante no item “Amônia: características, fontes de emissão e efeitos à saúde”. Como a amônia é muito importante na formação do material particulado fino (SUTTON, 2006), o próximo item apresenta uma descrição sobre esse poluente e suas características no município de São Paulo.

O material particulado formado pela neutralização da amônia tem um tempo maior de residência na atmosfera, quando comparado com a espécie gasosa. Assim, as partículas são um dos principais mecanismos de transporte desses materiais a longas distâncias e, dependendo da concentração, podem afetar o equilíbrio do ecossistema atingido. Quando a quantidade de material particulado na atmosfera aumenta, ocorre uma diminuição da visibilidade (FELIX e CARDOSO, 2004).

PARTÍCULAS INALÁVEIS FINAS

As partículas inaláveis finas, menores que 2,5 µm em diâmetro aerodinâmico, são produzidas a partir da emissão direta e dos gases precursores em processos de combustão.

Os principais gases precursores são os óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, amônia e compostos orgânicos voláteis. Conseqüentemente, alterações nas concentrações atmosféricas desses gases podem afetar as concentrações do material particulado.

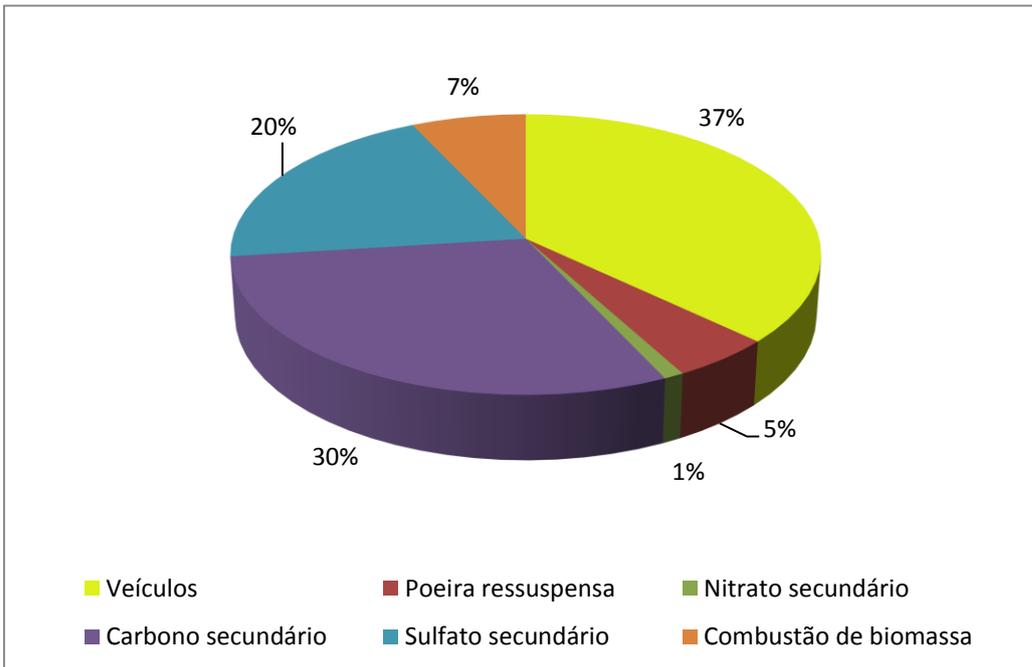
Por exemplo, o SO₂ é oxidado na atmosfera para formar aerossóis de ácido sulfúrico ou por reações que ocorrem na fase gasosa, líquida ou na superfície de sólidos ou ainda na combinação das três fases. O NO₂ é oxidado para ácido nítrico, que por seu turno pode reagir com amônia para formar nitrato de amônia. A fração fina, por essa razão, é composta tipicamente de nitratos, sulfatos, amônio, carbono elementar, carbono orgânico constituído por um grande número de compostos orgânicos e traços de metais (CETESB, 2008).

Em 2001 a CETESB apresentou resultado de um estudo de modelo receptor – balanço químico de massa realizado nas amostras de partículas inaláveis finas medidas em 1996 e 1997, na estação Cerqueira Cesar, no município de São Paulo. Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 1.

O modelo receptor é uma técnica que permite, através de medidas de composição do aerossol e das fontes, que sejam estudadas as contribuições das diversas fontes na formação do material particulado (CETESB, 2002).

Observa-se significativa contribuição da emissão veicular na fração fina (37%), seguido do carbono secundário que corresponde a 30% da massa total das partículas inaláveis finas. A contribuição dos sulfatos secundários (20%), que se formam na atmosfera a partir da queima do enxofre presente nos combustíveis, primeiramente em SO₂ e, posteriormente, em sulfatos, foi significativa. Porém a contribuição dos nitratos secundários foi apenas de 1%. Além das emissões relacionadas às fontes de combustão mencionadas, identificou-se também a combustão de biomassa (7%) e o aporte dos aerossóis provenientes de ressuspensão de poeira de rua (5%) (CETESB, 2009).

Figura 1 - Composição das partículas inaláveis finas (MP_{2,5}) amostrado na Estação Cerqueira Cesar, município de São Paulo em 1996 e 1997



Fonte: CETESB (2002), adaptado

HRISTOV (2011) supõe que quase a totalidade do sulfato e do nitrato presente no MP_{2,5} sejam sulfatos e nitratos de amônio.

BORSARI (2014) diz que para se determinar quanto de material particulado pode ser formado em função da concentração de amônia, é preciso certo grau de conhecimento da disponibilidade de outros compostos.

POLUIÇÃO DO AR E A SAÚDE HUMANA

A poluição do ar é um grande risco ambiental para a saúde. Ao reduzir os níveis de poluição do ar pode-se reduzir a carga global de doenças de infecções respiratórias, cardíacas e câncer de pulmão. Estima-se que a poluição do ar urbana cause 1,3 milhões de mortes no mundo por ano. A exposição à poluição do ar geralmente está fora do controle dos indivíduos e requer uma ação dos poderes públicos nos níveis nacional, regional e mesmo internacional (WHO, 2014).

Os poluentes atmosféricos podem induzir a uma resposta inflamatória nas vias aéreas e pulmões e ainda reduzir a eficiência do sistema de defesa pulmonar. O sistema respiratório é a principal via de contato com os poluentes atmosféricos a sofrer seus efeitos nocivos. As substâncias oxidantes presentes na atmosfera aumentam a produção, a acidez, viscosidade e consistência do muco produzido pelas vias aéreas, reduzindo a sua eficácia (CANÇADO et al., 2006).

O relatório de 2013 da Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) da Organização Mundial da Saúde, concluiu que a poluição do ar é cancerígena para os seres humanos. Foi encontrada associação entre o material particulado e aumento da incidência de câncer, especialmente câncer do pulmão. Uma associação também foi observada entre poluição do ar e aumento de câncer do trato urinário/bexiga (WHO, 2014).

As partículas inaláveis (MP_{10}) e as inaláveis finas ($MP_{2,5}$) são pequenas o suficiente para penetrar o sistema respiratório. Os efeitos na saúde são devidos à exposição de curto (horas, dias) e longo prazo (meses, anos) e incluem:

- morbidade respiratória e cardiovascular, como o agravamento da asma, dos sintomas de doenças respiratórias e aumento nas internações hospitalares;
- mortalidade por doenças cardiovasculares e respiratórias e de câncer de pulmão.

Grupos sensíveis devido à doença pulmonar ou cardíaca pré-existente, bem como pessoas idosas e crianças, são particularmente vulneráveis (WHO, 2013).

A Organização Mundial da Saúde diz que há uma relação estreita e quantitativa entre a exposição às altas concentrações de partículas inaláveis e o aumento da mortalidade ou morbidade de curto e longo prazo.

Os efeitos da exposição ao material particulado na saúde ocorrem tanto em áreas urbanas quanto rurais, em países desenvolvidos e em desenvolvimento. Atualmente a população de cidades localizadas em países em desenvolvimento estão mais expostas do que as que vivem em cidades do mesmo porte mas desenvolvidas (WHO, 2013).

YANAGI (2010) investigou e concluiu que existe uma alta correlação entre a exposição ao material particulado inalável (MP_{10}) e a incidência e mortalidade decorrente de câncer no município de São Paulo.

Em outro estudo apresentado por RIBEIRO (2011), com o objetivo de explorar a relação entre as internações hospitalares por tipo de câncer e indicadores ambientais e socioeconômicos em uma pequena área do município de São Paulo, destacam-se: aumento do risco de internação hospitalar por neoplasias respiratórias em pessoas maiores de 20 anos e neoplasias hematológicas em pessoas menores de 20 anos, associado a morar em áreas com alta densidade de tráfego. Na revisão bibliográfica apresentada nesse

mesmo estudo, aponta uma associação positiva entre exposições de pessoas aos óxidos de nitrogênio e material particulado (MP_{2,5} e MP₁₀) e câncer de pulmão (RIBEIRO, 2011).

A tendência atual é o controle das partículas inaláveis finas, com diâmetro menor ou igual a 2,5 µm, que por serem de menor tamanho, podem atingir as porções mais distais do trato respiratório (CANÇADO et al., 2006).

Estudo apresentado por FERNANDES (2010), sobre os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana, evidenciaram uma correlação entre a exposição de pessoas ao material particulado fino (MP_{2,5}) e o comprometimento do coração, dos vasos e da circulação sanguínea. Apresentaram também estudos mais recentes que associam a exposição ao MP_{2,5} aos danos do sistema reprodutor feminino, onde os efeitos mais comuns são o crescimento fetal intrauterino restrito, prematuridade e baixo peso ao nascer.

Com relação aos principais gases, considerados poluentes atmosféricos, CANÇADO et al. (2006), dizem que o ozônio é um potente oxidante e consegue atingir as porções mais profundas das vias aéreas.

O ozônio pode causar problemas respiratórios, como a asma, reduzir a função pulmonar e causar doenças pulmonares. Na Europa é atualmente um dos poluentes atmosféricos que mais preocupam. Vários estudos europeus relataram que a cada 10 µg/m³ de aumento à exposição ao ozônio, ocorre um aumento de 0,3% nos índices de mortalidade diária e 0,4% nas doenças cardíacas (WHO, 2014).

O dióxido de enxofre pode afetar o sistema respiratório, as funções dos pulmões e causa irritação dos olhos. A inflamação das vias respiratórias provoca tosse, secreção de muco, agravamento da asma e da bronquite crônica e torna as pessoas mais propensas às infecções do trato respiratório. O aumento dos níveis de SO₂ pode aumentar o número de internações hospitalares por doenças e mortalidades cardíacas (WHO, 2014).

O dióxido de enxofre é absorvido nas vias aéreas superiores, mas quando o indivíduo realiza atividade física, pode levar a uma absorção desse poluente pelas regiões mais profundas do pulmão (CANÇADO et al., 2006).

O dióxido de nitrogênio é considerado um agente oxidante e, quando inalado, atinge as porções mais periféricas do pulmão. Além dos efeitos causados à saúde da população, o dióxido de nitrogênio é um precursor do ozônio (CANÇADO et al., 2006).

Estudos epidemiológicos mostraram que os sintomas da bronquite nas crianças asmáticas aumentaram quando associados à exposição de longo prazo ao dióxido de nitrogênio. Foi observada redução no crescimento da função pulmonar associada às concentrações de NO₂ medidas em cidades da Europa e América do Norte (WHO, 2014).

O monóxido de carbono apresenta maior afinidade com a hemoglobina do que o oxigênio, fazendo com que uma pequena quantidade de monóxido de carbono possa saturar uma grande quantidade de hemoglobina no sangue e, assim, diminuir a capacidade do transporte de oxigênio pela corrente sanguínea (CANÇADO et al., 2006).

No caso do monóxido de carbono, há preocupação com relação ao aumento de determinados efeitos cardiovasculares em doentes com angina crônica, como o

agravamento dos sintomas de angina durante a prática de exercícios físicos. Esse grupo é visto como o mais sensível para os efeitos desse poluente (WHO, 1999).

Além dos efeitos ao trato respiratório descritos, estudos têm apresentado evidências consistentes sobre os efeitos da poluição atmosférica na morbidade e mortalidade por doenças cardiovasculares. Esses estudos sugerem que indivíduos idosos e portadores de doenças cardiovasculares pré-existentes, são mais suscetíveis, concluindo que a poluição do ar é um importante fator de risco a ser controlado (CANÇADO et al., 2006).

As doenças cardiovasculares crônicas, do sistema respiratório e o câncer são as maiores causas de mortes em São Paulo. Um estudo conduzido em cidades brasileiras para avaliar as taxas de mortalidade por câncer em São Paulo, mostra que as mortes por câncer cresceram de 35 para 70 para cada 100.000 habitantes entre 1980 e 2000, e que essa será a maior causa de mortes nos próximos anos (Cervi et al. apud PEREIRA, 2011).

O conhecimento sobre o tema poluição do ar e seus efeitos à saúde tem evoluído, principalmente pelo desenvolvimento de tecnologias mais precisas e aumento de informações sobre os mecanismos de agressão ao sistema respiratório (FERNANDES, 2010).

A Organização Mundial da Saúde publica diretrizes que são projetadas para oferecer orientação global sobre a redução dos impactos da poluição atmosférica sobre a saúde da população. Diretrizes publicadas em 1987 e atualizadas em 1997 eram direcionadas, principalmente, à população europeia. As diretrizes publicadas em 2005 são baseadas na avaliação de peritos e das evidências científicas atuais (WHO, 2014).

Essa diretriz define que os padrões de qualidade do ar podem variar de acordo com a abordagem adotada para balancear riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas e outros fatores políticos e sociais. Dependem ainda do nível de desenvolvimento e da capacidade de cada país em gerenciar a qualidade do ar.

Para facilitar o entendimento da população sobre a qualidade do ar, a CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, utiliza um Índice de Qualidade do Ar, que transforma as concentrações de diversos poluentes em um valor adimensional, permitindo uma comparação entre eles e para cada faixa de índice é atribuída uma qualidade. Para cada poluente medido é calculado um índice, sendo que para efeito de divulgação, utiliza-se o índice mais elevado, isto é, embora a qualidade do ar de uma estação seja avaliada para todos os poluentes monitorados, a sua classificação é determinada pelo maior índice (pior caso). Essa qualificação do ar está associada aos efeitos à saúde, portanto, independe do padrão de qualidade em vigor (CETESB, 2015a).

O Quadro 2 apresenta as diversas faixas de qualidade do ar e seus efeitos à saúde, que são utilizados para informar a população no Estado de São Paulo.

Quadro 2 - Índice de qualidade do ar e efeitos à saúde associados. Exemplo do Estado de São Paulo

Qualidade		Índice	Efeito à saúde
N1	Boa	0 - 40	
N2	Moderada	41 - 80	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
N3	Ruim	81 - 120	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
N4	Muito Ruim	121 - 200	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
N5	Péssima	> 200	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Extraído de: CETESB (2015c)

PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA criado em 1981, é o colegiado que dispõe sobre as normas de monitoramento e controle da poluição do ar, bem como dos padrões de qualidade que devem ser seguidos.

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos por meio da Resolução nº 03 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente em 28 de junho de 1990 (BRASIL, 1990), que descreve os seguintes conceitos:

I - Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.

II - Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Os padrões de qualidade do ar estão diretamente relacionados aos riscos à saúde da população. A cada faixa de padrão estabelecida uma determinada parcela da população é diretamente afetada.

O Quadro 3 apresenta os padrões de qualidade do ar vigentes no país por meio da Resolução CONAMA 03/90.

Quadro 3 - Padrões nacionais de qualidade do ar - Resolução CONAMA Nº 03 de 28/06/90

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de Medição
partículas totais em suspensão	24 horas ¹	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA ²	80	60	
partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150	separação inercial/filtração
	MAA ³	50	50	
Fumaça	24 horas ¹	150	100	Refletância
	MAA ³	60	40	
dióxido de enxofre	24 horas ¹	365	100	Pararosanilina
	MAA ³	80	40	
dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190	quimiluminescência
	MAA ³	100	100	
monóxido de carbono	1 hora ¹	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas ¹	10.000	10.000	
		9 ppm	9 ppm	
Ozônio	1 hora ¹	160	160	quimiluminescência

Nota:

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

2 - Média geométrica anual

3 - Média aritmética anual

Fonte de: CETESB (2015a)

O Estado de São Paulo, por meio do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA, em 2008, levantou questões relativas à qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo e a necessidade de revisar os padrões de qualidade do ar vigentes.

Para tanto, instituiu-se um Grupo de Trabalho interinstitucional que teve como missão elaborar e apresentar proposta de alteração dos padrões de qualidade do ar e para o aprimoramento da gestão integrada da qualidade do ar no Estado de São Paulo, tendo como referência as diretrizes da Organização Mundial da Saúde e as experiências nacionais e internacionais relatadas no seminário realizado anteriormente (CETESB, 2013a).

O resultado desse trabalho foi a publicação do Decreto Estadual 59.113 de 23/04/2013 (SÃO PAULO, 2013), que instituiu os novos padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo, incluindo os padrões para partículas inaláveis finas (MP_{2,5}) e Chumbo (Pb).

O Decreto preconiza que a administração da qualidade do ar no território do Estado de São Paulo será efetuada por meio de Padrões de Qualidade do Ar, observados os seguintes critérios:

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

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

O Quadro 4 apresenta os padrões de qualidade do ar estabelecidos para o Estado de São Paulo (DE nº 59.113/2013), sendo que os padrões vigentes estão assinalados em negrito.

Quadro 4 - Padrões de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013)

Poluente	Tempo de Amostragem	MI 1	MI 2	MI 3	PF
		($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	24 horas	60	50	37	25
	MAA ¹	20	17	15	10
dióxido de enxofre (SO ₂)	24 horas	60	40	30	20
	MAA ¹	40	30	20	-
dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 hora	260	240	220	200
	MAA ¹	60	50	45	40
ozônio (O ₃)	8 horas	140	130	120	100
monóxido de carbono (CO)	8 horas	-	-	-	9 ppm
fumaça* (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
partículas totais em suspensão* (PTS)	24 horas	-	-	-	240
	MGA ²	-	-	-	80
chumbo** (Pb)	MAA ¹	-	-	-	0,5

Nota:

1 - Média aritmética anual.

2 - Média geométrica anual.

*** Fumaça e Partículas Totais em Suspensão - parâmetros auxiliares a serem utilizados apenas em situações específicas, a critério da CETESB.**

**** Chumbo - a ser monitorado apenas em áreas específicas, a critério da CETESB.**

Fonte de: CETESB (2015a)

POLUIÇÃO VEICULAR - EMISSÕES E LEGISLAÇÃO NACIONAL

As emissões dos veículos automotores podem ocorrer pelo escapamento (emissões diretas) ou podem ser de natureza evaporativa do combustível. São influenciadas por vários fatores como: a tecnologia do motor; porte, tipo de uso e idade do veículo, tipo e qualidade do combustível, condições de manutenção e condução; entre outros (BRASIL, 2011a).

Durante a combustão é esperado que os hidrocarbonetos totais (HC) reajam com o oxigênio e todo carbono transforme-se em dióxido de carbono (CO_2) e todo hidrogênio em H_2O . Todo nitrogênio presente no ar deveria passar pelo motor e não sofrer reações, porém alguns gases indesejados também se formam e muitos deles possuem grande potencial poluidor (CETESB, 2011).

As emissões de escapamento que, tipicamente, são originadas da queima dos combustíveis pelo motor são (BRASIL, 2011a):

- Monóxido de carbono (CO): as emissões de CO resultam da combustão incompleta do carbono (C) contido no combustível;
- Hidrocarbonetos não metano (NMHC): gerados a partir da queima incompleta do combustível no motor. A classificação desses compostos abrange toda a gama de substâncias orgânicas presentes *in natura* nos combustíveis, bem como subprodutos orgânicos derivados da combustão, exceto o metano (CH_4). São precursoras da formação de ozônio (O_3) no nível troposférico;
- Óxidos de nitrogênio (NO_x): grupo de gases altamente reativos, compostos por nitrogênio (N) e oxigênio (O) em quantidades variadas. São formados pela reação de oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2) presentes no ar. Juntamente com os hidrocarbonetos não metano (NMHC) e os aldeídos (RCHO), são precursores da formação de ozônio (O_3) no nível troposférico;
- Aldeídos (RCHO): o processo de combustão pode levar também à geração de compostos com o radical carbonila. Os mais comuns são o acetaldeído e o formaldeído.
- Material Particulado (MP): são partículas de material sólido ou líquido que podem conter uma variedade de componentes químicos. São classificadas de acordo com seu tamanho, sendo que grande parte do MP de origem veicular tem diâmetro menor que $2,5\mu\text{m}$.
- Metano (CH_4): é o mais simples dos hidrocarbonetos e também pode ser gerado no processo de combustão. É considerado um gás de efeito estufa.
- Dióxido de carbono (CO_2): produto de oxidação completa do carbono (C) presente no combustível durante sua queima. Também é considerado um gás de efeito estufa.

Adicionalmente, algumas reações indesejáveis ocorrem formando gases como a amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O) e dependendo da quantidade de enxofre no combustível, os óxidos de enxofre (SO_x) e ácido sulfídrico (H_2S) (CETESB, 2011).

Para entender o controle das emissões veiculares, que foi iniciado na década de 1950 nos Estados Unidos, o texto a seguir, apresenta uma síntese desse histórico obtido de um importante estudo realizado por MENDES (2004).

No início de 1950 foram apresentados resultados de pesquisas nos Estados Unidos que evidenciavam que os veículos automotores eram uma fonte significativa de poluição do ar e que havia necessidade de políticas de controle.

Em 1961 foi promulgada no estado americano da Califórnia a primeira legislação no mundo destinada especialmente a controlar a emissão de poluentes atmosféricos produzidos por veículos.

Em 1970, os Estados Unidos da América publicaram o Clean Air Act, legislação federal sobre o controle de emissões que veio equacionar as necessidades de diversos estados norte-americanos que, como a Califórnia, apresentavam crescimento rápido de sua frota de veículos e degradação da qualidade do ar.

Vários países estabeleceram legislações específicas regulamentando o controle das emissões de poluentes emitidos por veículos como: o Japão em 1966, países da Comunidade Econômica Europeia, Suécia e Canadá em 1971, o Reino Unido e a Austrália em 1972 e a Finlândia em 1975.

Enquanto os EUA, Japão e alguns outros países punham em prática seus programas de controle de emissões veiculares, verificou-se nas décadas de 1970 e 1980 um rápido processo de industrialização em diversos países, que resultou em um crescimento vertiginoso da frota mundial de veículos.

Como grande parte desse crescimento ocorreu em países em desenvolvimento diversas cidades passaram a enfrentar problemas sérios de poluição do ar devido ao tráfego de veículos.

No Brasil, São Paulo deu início às primeiras discussões sobre a necessidade da implantação de um programa nacional de controle de emissões veiculares em 1977. A CETESB realizou um seminário internacional com especialistas americanos, que mostrou às autoridades estaduais e municipais da RMSP que essa região enfrentava níveis preocupantes de poluição do ar e que a participação dos veículos para a ocorrência desse problema era significativa.

Em 1984 a CETESB realizou um estudo sobre controle da poluição veicular, onde avaliou os dados de qualidade do ar disponíveis e elaborou uma proposta que fosse eficaz e, ao mesmo tempo, considerada viável pelo setor industrial.

Com base nesse trabalho, mais uma vez, ficou evidente que a RMSP apresentava níveis de poluição do ar bastante sérios que afetavam a saúde e o bem-estar da população e resultavam em prejuízos econômicos importantes, resultando em um problema de saúde pública.

Nesse mesmo estudo, chegou-se à conclusão que os problemas encontrados em São Paulo também poderiam estar ocorrendo em outras importantes regiões metropolitanas como do Rio de Janeiro e Belo Horizonte. Essas conclusões foram amplamente divulgadas pela mídia e sensibilizaram outras áreas governamentais, que

passaram a defender o estabelecimento de medidas efetivas de combate à poluição atmosférica (MENDES, 2004).

Em 1985 a CETESB submeteu ao CONAMA uma proposta para a criação de um programa de controle de emissões veiculares para veículos novos e foi baseada na necessidade de se reduzir os valores máximos das concentrações de poluentes registrados na atmosfera da RMSP.

Essa proposta foi aprovada por meio da Resolução CONAMA n.º 18/1986 que instituiu o PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores que tem como objetivos:

- Reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos;
- Promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
- Criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;
- Promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- Estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;
- Promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando a redução de emissões poluidoras à atmosfera (BRASIL, 1986).

Baseado na experiência internacional dos países desenvolvidos, o PROCONVE exige que os veículos e motores novos atendam aos limites máximos de emissão, em ensaios padronizados e com combustíveis de referência.

O programa impõe ainda, a certificação de protótipos e de veículos da produção, a autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento e reparo dos veículos ou motores encontrados em desconformidade com a produção ou o projeto e proíbe a comercialização dos modelos de veículos não homologados segundo seus critérios.

Para a definição dos limites de emissão, o PROCONVE apresenta a seguinte classificação de veículos automotores (BRASIL, 2011b):

- Veículo Leve de Passageiros (Automóveis): veículo automotor com massa total máxima¹ de 3856 kg e massa do veículo em ordem de marcha² de até 2720 kg, projetado para o transporte de até 12 passageiros ou seus derivados para o transporte de carga. As fases são denominadas de “L”.
- Veículo Leve Comercial: é o veículo automotor não derivado de veículo leve de passageiro com massa total máxima de 3856 kg e massa do veículo em ordem de marcha de até 2720 kg, projetado para o transporte de carga, ou misto ou seus derivados, ou projetado para o transporte de mais de 12 passageiros, ou ainda com características especiais para uso fora de estrada. Os veículos leves comerciais do ciclo Otto³ e os movidos a diesel se enquadram na fase “L”.
- Veículo Pesado (ônibus e caminhão): é o veículo automotor para o transporte de passageiros e/ou carga, com massa total máxima maior que 3856 kg ou massa do veículo em ordem de marcha maior que 2720 kg, projetado para o transporte de passageiros e/ou carga. As fases são denominadas de “P”.

Os poluentes regulamentados pelo PROCONVE para os veículos leves e comerciais leves do ciclo Otto são o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC), hidrocarbonetos não metanos (NMHC), óxidos de nitrogênio (NOx), aldeídos (RCHO), emissões evaporativas (EVAP), monóxido de carbono em marcha lenta (CO-ML).

Para os veículos pesados e comerciais leves movidos a diesel são, além dos citados anteriormente, o material particulado (MP), a opacidade com e sem carga e a fumaça. A partir de 2012 foi incluído o limite de emissão de amônia (NH₃). Por se tratar do objeto deste estudo, a amônia será discutida adiante.

Os quadros 5 a 7 apresentam as fases do PROCONVE para os veículos leves, leves comerciais e pesados, desde a sua implantação.

¹ Massa Total Máxima: massa do veículo determinada como máxima pela autoridade administrativa para as condições de operação estabelecidas por aquela autoridade. (ABNT, 2012).

² Massa do Veículo em Ordem de Marcha: veículo completo, com todos os fluídos, incluindo combustível com pelo menos 90% do tanque abastecido (adaptado ABNT, 2006).

³ Motor Ciclo Otto: São aqueles em que a ignição da mistura comburentes é realizada a partir da emissão de uma centelha elétrica produzida pela aplicação de alta voltagem em um par de eletrodos, chamados de vela de ignição.

Quadro 5 - Limites máximos de emissão para veículos leves de acordo com o PROCONVE

Fase	Período	CO (g/km)	HC (g/km)	NMHC (g/km)	NO _x (g/km)	RCHO (g/km) (1)	MP (g/km) (2)	Evap. (g/test) (1)
L1	1989-1991	24,0	2,10	n.a.	2,0	n.a.	n.a.	6,0
L2	1992 - 1996	12,0	1,20	n.a.	1,4	0,15	n.a.	6,0
L3	1997-2004	2,0	0,30	n.a.	0,6	0,03	0,05	6,0
	mai/2003							2,0
L4	2005 (40%)	2,0	0,30 (4)	0,16	0,25 (3)	0,03	0,05	2,0
	2006 (70%)				Ou			
	2007(100%)				0,60 (2)			
L5 (3)	2009 - 2013	2,0	0,30 (4)	0,05	0,12 (3)	0,02	0,05	2,0
	2012 (1)				ou 0,25 (2)			1,5/2,0 (5)
L6	2013 (2)	1,3	n.a.	0,05	0,08	n.a.	0,025	n.a.
	2014 (6) e 2015		0,30 (4)			0,02	n.a.	1,5/2,0 (5)

Nota:

1 - Apenas para veículos do ciclo Otto, exceto a GNV

2 - Apenas para veículos do ciclo diesel

3 - Para veículos do ciclo Otto

4 - Apenas para veículos a GNV

5 - Limites de 2,0 caso procedimento câmara de volume variável

6 - Apenas para os novos lançamentos de veículos do ciclo Otto

n.a. = não se aplica

Fonte: CETESB (2014a), adaptado

Quadro 6 - Limites máximos de emissão para veículos leves comerciais de acordo com o PROCONVE

Fase	Período	CO (g/km)	HC (g/km)	NMHC (g/km)	NO _x (g/km)	RCHO (g/km) (1)	MP (g/km) (2)	Evap. (g/teste) (1)
L2	1997	24,0	2,10	-	2,0	0,15	--	6,0
L3	1998	2,0	0,30	-	0,6	0,03	0,12	6,0
	mai/03							2,0
	1998	6,2	0,50	-	1,4	0,06	0,16	6,0
	mai/03							2,0
L4	2005 (40%)	2,0	0,30 (4)	0,16	0,25 (3)	0,03	0,08	2,0
	2006 (70%)				Ou			
	2006 (100%) (7)				0,60 (2)			
	2007 (100%)							
	2005 (40%)	2,7	0,5 (4)	0,20	0,43 (3)	0,06	0,10	2,0
	2006 (70%)				Ou			
	2006 (100%) (7)				1,00 (2)			
	2007 (100%)							
L5	2009	2,0	0,30 (4)	0,05	0,25 (2)	0,02	0,05	2,0
	2009				0,12 (3)			
	2009	2,7	0,50 (4)	0,06	0,25 (2)	0,04	0,06	2,0
	2009				0,43 (3)			
	2012 (1)							1,5/2,0 (5)
L6	2013 (2)	1,3		0,05	0,08		0,03	
		2,0		0,06	0,35		0,04	
	2014 (6) e 2015	1,3	0,30 (4)	0,05	0,08	0,02		1,5/2,0 (5)
		2,0	0,50 (4)	0,06	0,25	0,03		

Nota:

1 - Apenas para veículos do ciclo Otto, exceto a GNV

2 - Apenas para veículos do ciclo diesel. Fase L6 antecipada para atendimento ao acordo judicial

3 - Para veículos do ciclo Otto

4 - Apenas para veículos a GNV

5 - Limites de 2,0 caso procedimento câmara de volume variável

6 - Apenas para os novos lançamentos de veículos do ciclo Otto

Fonte: CETESB (2014a), adaptado

Quadro 7 - Limites de Emissão para motores de veículos pesados e comerciais leves ensaiados como pesados de acordo com o PROCONVE

Fase	Período	Aplicação	CO g/kWh	HC g/kWh	NMHC g/kWh	CH ₄ (1) g/kWh	NOx g/kWh	MP g/kWh	NH ₃ mg/Kg
P1	1987	Ônibus urbanos	-	-	-	-	-	-	-
	1989	Todos os veículos	-	-	-	-	-	-	-
P2	1994	80% da comercialização	11,2	2,45	-	-	14,4	n.a.	-
P3	1994	80% dos ônibus urbanos	4,9	1,23	-	-	9,0	n.a.	-
	1996	80% da comercialização				-		0,7 (2) e 0,4	-
n.a.	1996	Todos os veículos	-	-	-	-	-	-	-
P4	1998	80% dos ônibus urbanos	4,0	1,10	-	-	7,0	0,25 (2) e (3) e 0,15	-
	2000	80% dos demais veículos							
	2002	Todos os veículos							
P5	2004	Ônibus urbanos	2,1	0,66	-	-	5,0	0,10 e 0,13 (4)	-
		Micro-ônibus				-			-
	2005	40% dos demais				-			-
		Todos os veículos				5,45			-
P6 (7)	2009	Todos os veículos	1,5	0,46	-	-	3,5	0,02	-
	2006	Todos os veículos	4,0	-	0,55	1,1	3,5	0,03	-
P7	2012	Todos os veículos	1,5	0,46	-	-	2,0	0,02	25
			4,0	-	0,55	1,1	2,0	0,03	25

Nota:

1 - apenas para motores movidos a gás natural, **2** - para motores até 85kW, **3** - para motores de até 0,7 dm³/cilindro com rotação máxima acima de 3000 RPM, **4** - para motores de até 0,75 dm³/cilindro com rotação máxima acima de 3000 RPM, **5** - motores aspirados, **6** - motores turbo-alimentados

7 - fase inviabilizada pela falta de oferta de diesel com baixo teor de enxofre. n.a. - não se aplica

Fonte: CETESB (2014a), adaptado

Desde a sua implantação, em 1987, o PROCONVE atua no controle de emissões veiculares sem interrupção. Um episódio marcante foi uma série de eventos que impossibilitou a implantação da Fase P6 em 2009.

Essa descontinuidade em um programa ambiental de sucesso, provocou reação do Ministério do Meio Ambiente, o qual manteve a vigência da Fase P6 para os motores/veículos pesados movidos a outros combustíveis que não fosse o óleo diesel e exigiu a antecipação da etapa seguinte, ainda mais restritiva, para o controle das emissões de veículos pesados a diesel (Fase P7).

Nessa nova fase foram exigidos, além dos novos sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento, modificações nos motores e diesel com reduzido teor de enxofre, para impedir efeitos indesejados ou até mesmo danos irreversíveis nos sistemas de pós-tratamento dos gases de escape (LUZ e MATOS, 2013).

A Resolução CONAMA Nº 403/2008 (BRASIL, 2008) estabeleceu a Fase P7 do PROCONVE para o controle das emissões dos veículos pesados movidos a diesel a partir de janeiro de 2012.

A Fase P7 trouxe redução nos limites de emissão na ordem de 60% de óxido de nitrogênio (NOx) e de 80% das emissões de material particulado (MP) em relação à fase anterior (P5). Se comparada com o início do PROCONVE, a redução dessa nova fase é de 96,3% de material particulado de 87,3% de NOx (LUZ e MATOS, 2013).

Essa nova fase determinou investimentos tanto da indústria automotiva quanto da indústria produtora de combustíveis, uma vez que para adotar padrões tão restritivos de emissões é necessária a associação de dois fatores: combustível e motor (LUZ e MATOS, 2013).

Para os veículos pesados, o PROCONVE tem como referência o Programa EURO que estabelece as diretrizes de emissões de veículos novos comercializados na União Europeia. Os novos limites da Fase P7 são similares ao EURO V que se iniciou em 2008 (DIESELNET, 2014).

SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EMISSÕES

Quando ocorre a queima incompleta de combustível nos veículos do ciclo Otto, ocorrem emissões de poluentes como o monóxido de carbono, hidrocarbonetos, aldeídos e os óxidos de nitrogênio.

Como dito anteriormente, para o controle dessas emissões e, assim, atender aos limites de emissão cada vez mais rigorosos, há necessidade de uma constante evolução tecnológica no ramo automotivo. Nesse processo foi desenvolvido o conversor catalítico automotivo ou catalisador.

O catalisador utilizado nos veículos é composto por núcleo cerâmico ou metálico que serve de base para a deposição de uma solução contendo metais nobres, como platina, paládio e ródio. Esses metais aceleram as reações químicas de oxidação ou redução dos gases de escapamento a uma dada condição de temperatura, usualmente a partir de 250°C.

Inicialmente, foram desenvolvidos os catalisadores de oxidação que evoluíram para os catalisadores de três vias, conhecido como TWC (Tree Way Catalyst), que são capazes de oxidar o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos e, ao mesmo tempo, reduzir quimicamente os óxidos de nitrogênio (FIGUEIREDO, 2013).

Ao reduzir o monóxido de carbono, o catalisador de três vias pode formar a amônia. Essa formação é atribuída à reação do óxido de nitrogênio com o gás hidrogênio produzido pela reação do CO com a água (LIVINGSTON et al., 2009).

No Brasil, o catalisador automotivo introduzido no mercado foi o de três vias, no início dos anos 1990, com a implantação da fase L2 do PROCONVE. A partir da fase L3, iniciada em janeiro de 1997, todos os fabricantes adotaram injeção eletrônica com circuito fechado, multiponto e o catalisador de três vias.

Na fase L3 ocorreram reduções significativas em relação aos limites anteriores, que exigiu do fabricante o emprego das melhores tecnologias disponíveis para a formação de mistura e controle eletrônico do motor, como por exemplo: o sensor de oxigênio (denominado "sonda lambda"), o conversor catalítico de três vias mais eficientes e com menor contrapressão dos gases de exaustão, e a adoção de conversores catalíticos localizados próximos ao coletor de exaustão do motor e resistentes a maiores temperaturas de trabalho.

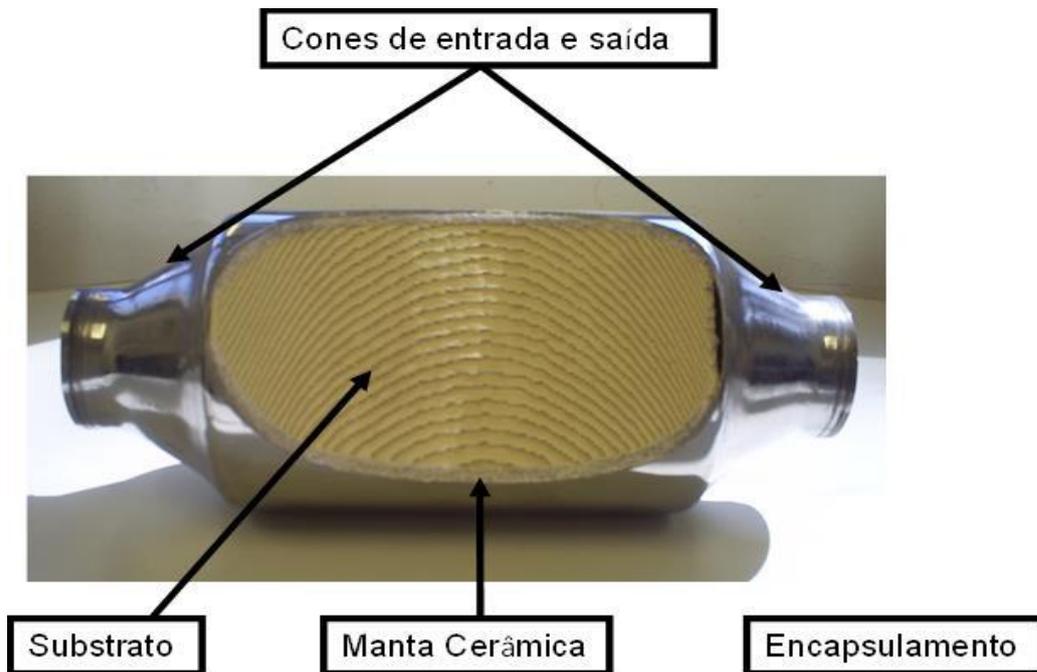
Na Fase L4 (2005-2008), que tinha como prioridade a redução das emissões de HC e NOx, poluentes precursores da formação de ozônio, desenvolveu-se motores com novas tecnologias e conversores catalíticos específicos para o combustível nacional.

Na Fase L5 (2009-2013), foi dada continuidade na redução das emissões de HC e NOx, com inovações tecnológicas na otimização da geometria da câmara de combustão e dos bicos injetores, o aumento da pressão de injeção de combustível (PAIXÃO, 2013).

Desde 2013 o Brasil se encontra na Fase L6 que estabeleceu novos limites de emissão apenas para os veículos do ciclo diesel. A partir de 2014 foram instituídos novos limites de emissão para CO e NOx somente para novos lançamentos de automóveis leves e a partir de 2015, os limites foram estendidos para todos os modelos.

A Figura 2 apresenta o corte de um típico conversor catalítico utilizado nos veículos leves equipados com motores do ciclo Otto.

Figura 2 - Catalisador Automotivo em corte



Extraído de: PAIXÃO (2013)

No caso dos veículos pesados com motores do ciclo diesel, onde as emissões de NO_x e MP são mais relevantes, foram desenvolvidos sistemas de pós-tratamento. As principais tecnologias de sistemas de pós-tratamento para os motores ciclo diesel são:

- Catalisador de oxidação diesel (DOC) tem por objetivo a oxidação do CO, HC e das frações orgânicas do MP.
- Filtro de particulados diesel (DPF) cujo objetivo é reter o material particulado contido nos gases de escapamento.
- Filtro catalítico de particulados diesel (CDPF) é utilizado um DOC associado ao DPF. A oxidação do CO, HC e da fração orgânica do material particulado contribui para elevar a temperatura do gás de escapamento antes dele chegar ao DPF (FIGUEIREDO, 2013).
- Sistema EGR (Recirculação de gases do escapamento). É uma técnica eficaz para reduzir as emissões de NO_x dos gases de escape dos motores diesel. Esse sistema envolve a substituição de O₂ e N₂ no ar que entra na câmara de combustão por CO₂ e vapor de água dos gases de escape do motor. A recirculação de parte dos gases de escape para o ar de admissão do motor aumenta a capacidade de absorção de calor e a redução da concentração de oxigênio na admissão. Esses dois fatores combinados levam a uma redução significativa das emissões de NO_x (SOUZA, 2010).

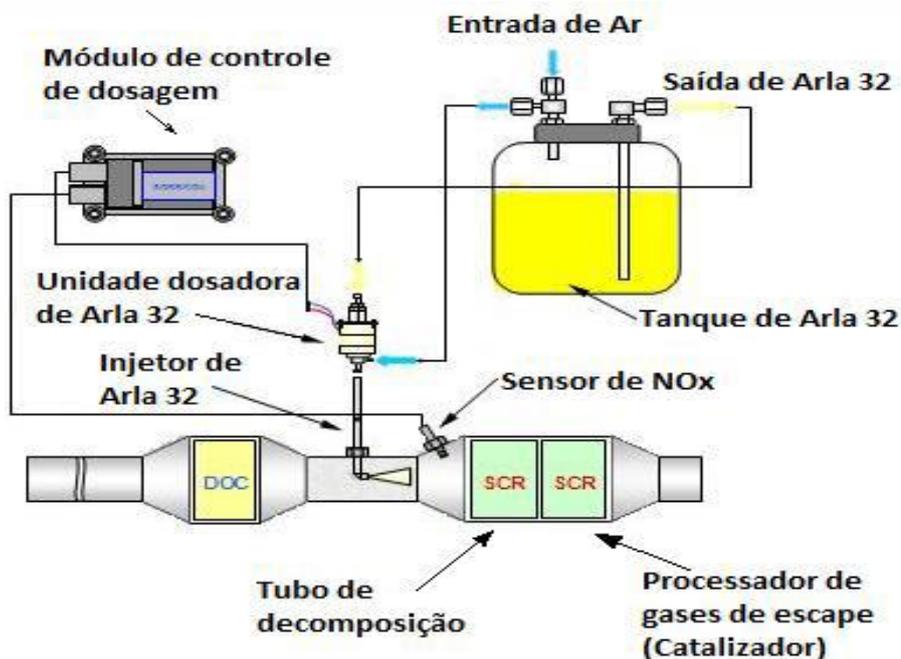
- O sistema de pós-tratamento de gases SCR – Selective Selective Catalyst Reduction ou Catalisador Seletivo de Redução é de especial interesse neste estudo. Nesse sistema é pulverizado um reagente líquido em quantidades precisas no gás de escapamento, ocorrendo uma reação química no catalisador que praticamente neutraliza os resíduos de NOx.

Esse reagente líquido é chamado no Brasil de ARLA 32 (Agente Redutor Líquido Automotivo). É uma solução composta por água e ureia em grau industrial (32,5% em massa diluída em água destilada), com presença de traços de biureto e presença limitada de aldeídos e outras substâncias (LUZ e MATOS, 2013).

Segundo LUZ E MATOS (2013), os principais componentes do sistema SCR são:

- Módulo fornecedor de ARLA 32: é responsável por enviar o ARLA 32 do tanque à unidade dosadora.
- Unidade dosadora / injetor de ARLA 32: injeta ARLA 32 no tubo de decomposição.
- Módulo de controle de dosagem: controla eletronicamente todos os componentes do sistema.
- Sensores de temperatura e de NOx: monitoram a temperatura e as emissões de NOx, possibilitam uma lógica para a dosagem e lâmpadas de aviso no painel.
- Tubo de decomposição: decompõe o ARLA 32 em amônia, maximizando a mistura com os gases de escape.
- Processador de gases de escape: realiza a conversão de NOx no catalisador durante a emissão de gases e reduz ruídos do processo. A Figura 3 apresenta um esquema do funcionamento do sistema SCR.

Figura 3 - Funcionamento do Sistema SCR



Extraído de: LUZ e MATOS (2013)

A ureia da solução ARLA 32 quando submetida à alta temperatura do escape se transforma em amônia e se mistura ao gases de escape. Essa mistura é transportada até o catalisador, onde a amônia reage com os óxidos de nitrogênio, transformando-o em nitrogênio e vapor d'água (SCANIA, 2015).

Durante o funcionamento do SCR, eventualmente, uma parte da amônia pode não participar da reação de redução do NOx e pode ser liberada nos gases de escapamento, fenômeno conhecido como *ammonia slip* (BORSARI, 2014).

Segundo FIGUEIREDO (2013), para reduzir os riscos dessa emissão de amônia, algumas medidas podem ser tomadas como:

- Sofisticar os sistemas de controle de injeção da solução de ureia e do motor, de forma a aprimorar a eficácia e a sua sincronização.
- Adicionar um catalisador de oxidação após o catalisador SCR que seja capaz de oxidar a amônia (*ammonia slip catalyst*).
- Introduzir sensores capazes de detectar a eventual emissão de amônia.

O SCR foi, inicialmente, concebido para uso industrial e sua aplicação veicular é mais complexa em função da variabilidade de regimes de operação dos motores de combustão, o que dificulta a dosagem e a homogeneização da solução de ureia (FIGUEIREDO, 2013).

Em função da possível emissão de amônia nos veículos pesados com sistema SCR, foi estabelecido, por meio da Resolução CONAMA 403/2008 (BRASIL, 2008), um limite máximo para a emissão de amônia de 25 ppm (valor médio) medida durante o ciclo dinamométrico de ensaio dos motores (BORSARI, 2014).

AMÔNIA: CARACTERÍSTICAS, FONTES DE EMISSÃO E EFEITOS À SAÚDE

A amônia é um gás incolor à temperatura ambiente, possui odor extremamente forte e é consideravelmente mais leve que o ar (densidade relativa ao ar, 0,5963). Apresenta pontos de fusão e ebulição de $-77,7\text{ °C}$ e $-33,35\text{ °C}$, respectivamente, e é bastante solúvel em água, pois a 20 °C e 1 atmosfera, um volume de água pode dissolver até 702 volumes de amônia, resultando em uma solução alcalina (FELIX E CARDOSO, 2004).

No século passado foi desenvolvido um processo para converter o gás inerte nitrogênio (N_2) em uma forma biológica para fertilização agrícola para produção de alimentos. Com a produção de alimentos em grande escala e também de outras atividades antropogênicas, aumentou também a preocupação com relação à adição de compostos de nitrogênio (como os óxidos de nitrogênio, óxido nitroso e a amônia), na atmosfera e seus possíveis efeitos à saúde humana e ao meio ambiente. Desses gases, a amônia é emitida pelo maior número de fontes como: a volatilização das fezes dos animais, queima de biomassa (inclusive incêndios florestais), perdas do solo sob vegetação nativa, fertilização de solos para cultivo agrícola, emissões de excrementos humanos e combustão de combustíveis fósseis (BEHERA et al., 2013).

A amônia é o principal gás alcalino na atmosfera e neutraliza os compostos ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl). Esse processo de neutralização é chamado de conversão de gás para partícula, onde os compostos ácidos são transformados em sais de amônio (sulfato de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bissulfato de amônio – NH_4HSO_4 , nitrato de amônio – NH_4NO_3 e cloreto de amônio – NH_4Cl).

Esses sais de amônio formam parte do material particulado fino - $\text{MP}_{2,5}$ que podem ser transportados pelo vento e retornando à superfície por processo de deposição seca ou úmida, ocasionando efeitos adversos ao meio ambiente e um aumento de risco à saúde pública (BEHERA et al., 2013).

Como a amônia é muito solúvel em água e a maioria da sua deposição é ocasionada pela chuva, seu tempo de permanência na atmosfera é de poucas horas, porém, em atmosferas mais estáveis pode chegar a uma semana. Por isso o tempo de permanência na atmosfera é muito influenciado pelas fontes próximas (CAO et al. 2009).

A amônia dissolve-se facilmente nas gotículas formadoras das nuvens e, além de aumentar seu pH, promove a conversão de espécies ácidas gasosas em aerossóis de sulfato e nitrato. Os aerossóis contendo amônio formam a fração de menor tamanho do material particulado atmosférico. Enquanto a fase gasosa da amônia, geralmente, tem um ciclo de vida de um dia, as partículas finas duram de 7 a 10 dias e podem ser transportadas para bem longe das fontes emissoras e depositadas no ecossistema (PINDER et al., 2008).

A fonte antrópica primária de poluição do ar por amônia nas cidades são os processos de combustão, como por exemplo: a incineração de resíduos e o uso de motores de combustão interna. Fontes industriais de emissão de amônia são plantas químicas, fornos utilizando queima de coque e refinarias. A fonte natural é devida a decomposição biológica anaeróbia (SCHIRMER e QUADROS, 2010).

As emissões antrópicas de amônia contribuem, significativamente, para conhecidos problemas ambientais. Quando depositada em excesso no ecossistema, a amônia pode causar um desequilíbrio e eutrofização. Nos ecossistemas terrestres ela pode determinar a extinção de algumas espécies e nos ecossistemas aquáticos pode causar danos a algumas espécies de algas (PINDER et al., 2008).

Estudos recentes indicaram que as emissões de amônia foram aumentando ao longo das últimas décadas em escala global. Existe uma preocupação relativa a esse aumento porque a amônia desempenha um papel significativo na formação do material particulado fino, na degradação da visibilidade e deposição atmosférica de nitrogênio nos ecossistemas sensíveis. Nos últimos anos, as fontes, transporte e destino da amônia atmosférica têm sido amplamente estudados devido ao seu papel na mudança climática global (BEHERA et al., 2013).

SUTTON (2013) apresentou um estudo onde diz que as estimativas de emissão global de amônia, quando comparadas às melhores estimativas nacionais, contêm muitas incertezas. Alguns países possuem dados precisos, enquanto outros não possuem nenhuma estatística. Nesse estudo, SUTTON mostra uma comparação entre inventários de amônia realizados. A Tabela 1 mostra as principais fontes de amônia na atmosfera e os valores considerados como a melhor estimativa disponível no ano base 2008.

Tabela 1- - Estimativa de emissão global das fontes de amônia atmosférica (Ano Base: 2008)

Fontes	NH ₃ (Tg N ano ⁻¹)	Percentual de emissão por tipo de fonte
solos de culturas agrícolas	28,3	43%
excrementos de animais	8,7	13%
oceanos e vulcões	8,6	13%
queima de biomassa	5,5	8%
resíduos de compostagem e transformação	4,4	7%
população humana e animais domésticos	3,3	5%
excrementos de animais selvagens	2,5	4%
solo sob vegetação natural	2,4	4%
queima industrial e de combustíveis fósseis	1,6	3%
Total	65,3	100%

Fonte: SUTTON (2013), adaptado

Pode ser observado na Tabela 1 que as emissões provenientes das atividades agrícolas e excrementos de animais representam 57% das emissões globais e as emissões provenientes da queima industrial e de combustíveis fósseis apenas 3%.

BEHERA et al. (2013) dizem que a contribuição dos veículos para as fontes de amônia não provenientes de atividades agropecuárias foi negligenciada até 1995 e que as concentrações de amônia nas áreas urbanas têm crescido significativamente, em função do uso do catalisador de três vias nos veículos leves, na introdução dos sistemas de pós-tratamento nos veículos movidos a óleo diesel (SCR) e em sistemas de controle em indústrias para a redução do NOx.

O inventário de emissões da Agência Ambiental Europeia de 2011 estimou que 2% das emissões de amônia na Europa eram provenientes do transporte rodoviário (BEHERA et al., 2013). A Agência Ambiental Americana (EPA) estimou que 8% das emissões de amônia nos Estados Unidos, ano-base 2006, eram provenientes das fontes móveis. Estudos realizados no estado americano da Califórnia apontaram que as fontes móveis podem contribuir com até 18% do total das emissões de amônia (LIVINGSTON et al., 2009).

BORSARI (2014) realizou estudo delimitando uma região no município de São Paulo, conhecida como Centro Expandido. O resultado desse trabalho foi uma estimativa de emissão de amônia da frota de automóveis leves de 1.119 toneladas no período de um ano. Para obter a emissão em base diária, considerando 300 dias em um ano, estima-se a

emissão de amônia em 3,73 toneladas por dia. BORSARI diz também que a emissão de amônia equivale a um quinto da emissão de NO_x, quando calculada para a mesma região e utilizando a mesma metodologia. Assim, justifica-se a importância do estudo do poluente amônia através da quantificação de sua emissão.

As emissões veiculares de amônia são pequenas quando comparadas às emissões globais, porém podem ter uma significativa importância nas emissões locais desse poluente, por estar ocorrendo em regiões altamente adensadas (BEHERA et al., 2013).

No passado, era dada mais atenção ao SO₂ e NO_x, porém com a diminuição do SO₂ em toda a Europa e devido às medidas tomadas para a redução do NO_x, a atenção está sendo voltada à amônia. A redução na emissão de amônia e os seus impactos ambientais associados apresentam-se como um grande desafio (SUTTON, 2006).

Com relação à saúde humana, a preocupação com a amônia se dá, principalmente, às atividades ocupacionais e as pessoas que residem próximo às indústrias que são fontes de amônia (ALBERTA, 2004). A amônia possui odor bem característico com um limiar de odor quando atinge valores a partir de 1,5 ppm. A amônia é considerada perigosa quando atinge concentrações acima de 25 ppm e pode causar dor de cabeça, náuseas e queimaduras severas na pele, nariz e garganta. Pode ser, também, nociva às membranas mucosas se expostas a concentrações de 400 ppm por mais de uma hora (PHAN, 2013).

A amônia em forma de base, ou hidróxido de amônio, dissolve-se na água de membranas mucosas e rapidamente causa irritação e danos ao trato respiratório. Pode também alterar a fixação de oxigênio pela hemoglobina devido ao aumento do pH do sangue, o que leva a um decréscimo na oxigenação de tecidos e uma diminuição da função metabólica (COLORADO STATE UNIVERSITY, 2008).

OBJETIVO

Avaliar a relação entre as concentrações de amônia na atmosfera do município de São Paulo e as concentrações dos poluentes regulamentados associados à emissão veicular.

BREVE APRESENTAÇÃO DOS MÉTODOS ADOTADOS

De acordo com GIL (2002) uma pesquisa pode ser classificada, quanto aos seus objetivos em: Exploratória, Descritiva ou Explicativa. A pesquisa exploratória é aquela em que se busca explicitar um problema podendo envolver um levantamento bibliográfico, entrevistas com pessoas experientes no problema pesquisado. Assim, pode-se classificar este trabalho como uma pesquisa exploratória.

Para a seleção da literatura sobre a amônia atmosférica foi utilizada, principalmente, a base eletrônica *Web of Science* utilizando as palavras chaves *ammonia and air monitoring* e também *ammonia and air quality*, no período de 2000 a 2014. A maior parte dos artigos sobre o monitoramento da amônia tratam sobre sua origem devido à decomposição de material orgânico e da produção de fertilizantes e suas aplicações.

Foram selecionados 11 artigos que tratavam especificamente do monitoramento da amônia em centros urbanos ou de origem veicular e ainda sobre as emissões de amônia em geral.

A partir das referências citadas nesses mesmos artigos foi possível encontrar outros autores sobre o tema que puderam ser encontrados na própria base *Web of Science* ou ainda nas bases integradas da USP, como a Scielo. Outras fontes foram utilizadas, como: pesquisa na biblioteca da CETESB, no banco de teses e dissertações da USP e ainda no Google Acadêmico, onde foi possível encontrar informações sobre catalisadores.

A proposta deste estudo consistiu em analisar os dados de concentrações de amônia na atmosfera que estão sendo realizadas pela CETESB, na estação Pinheiros (CETESB, 2015b). O período estudado foi de abril de 2012 a setembro de 2013.

Para avaliar possível associação entre as concentrações de amônia e outros poluentes medidos pela CETESB em sua Rede de Avaliação da Qualidade do Ar (CETESB, 2015b), foram selecionados os poluentes reconhecidamente de origem veicular, na RMSP, que são: monóxido de carbono (CO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) medidos na Rede Automática de Qualidade do Ar, e a fumaça e partículas inaláveis finas (MP_{2,5}) medidas na Rede Manual.

Também foram avaliados conjuntamente com a amônia os dados de temperatura e de umidade relativa do ar. Como os dados de umidade relativa do ar da estação Pinheiros não estavam disponíveis foram utilizados os dados da estação Marginal Tietê – Ponte dos Remédios, por ser a estação mais próxima com dados disponíveis para o período de estudo. Essas variáveis meteorológicas foram utilizadas com objetivo de observar a relação entre as concentrações e as variações sazonais.

Os dados dos poluentes e temperatura foram pareados pelas datas de monitoramento de amônia visando uma base comum para análise.

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O Capítulo 1 traz a revisão bibliográfica onde são apresentados estudos sobre a amônia atmosférica realizados no Brasil e em outras cidades ao redor do mundo.

O Capítulo 2 apresenta a caracterização da região de estudo, ou seja, onde os dados de qualidade do ar foram monitorados, bem como os métodos de amostragem utilizados pela CETESB.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados das concentrações de amônia atmosférica no período estudado, bem como as análises estatísticas. Também foram realizadas comparações da amônia com outros poluentes atmosféricos e parâmetros meteorológicos.

O Capítulo 4 apresenta as conclusões do estudo, bem como algumas recomendações.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CANCEGLIERO E ALONSO (1979) apresentaram um estudo no *5th International Clean Air Congress* sobre a influência da amônia na determinação do dióxido de enxofre utilizando o método do peróxido de hidrogênio. Nesse estudo, foram analisados os resultados de concentração do dióxido de enxofre, coletados no período de julho/1978 a junho/1979 em 14 locais na RMSP, com e sem a correção da amônia na média anual. Utilizando os valores fornecidos pelo estudo⁴, foi possível obter os valores de concentração de amônia desses mesmos locais. Apesar de o objetivo do estudo não ser o monitoramento da amônia, propriamente dito, a Tabela 2 apresenta os valores calculados a partir das concentrações de dióxido de enxofre com e sem correção de amônia. Esses são os primeiros resultados de concentração de amônia no Estado de São Paulo.

Tabela 2 - Média aritmética anual de amônia calculada no período de julho/1978 a junho/1979 na RMSP

Local de Amostragem	NH ₃ (µg/m ³)	Local de Amostragem	NH ₃ (µg/m ³)
São Bernardo do Campo (Capuava Industrial)	14,0	Praça da República	11,4
Guarulhos	8,2	Campos Elíseos	14,5
São Bernardo do Campo (Capuava Residencial)	6,6	Aclimação	13,3
São Caetano do Sul	8,7	Cerqueira César	10,4
Osasco	8,9	Moema	10,1
Santo André	8,1	Vila Anastácio	9,0
Tatuapé	12,9	Pinheiros	8,7

Fonte: CANCEGLIERO E ALONSO (1979) - adaptado

⁴ Fórmula utilizada para o cálculo da amônia: $CSO_2\text{corrigido} - CSO_2\text{sem correção} / 1,88$

Os primeiros estudos com objetivo de obter dados sobre amônia atmosférica no Estado de São Paulo foram realizados pela CETESB em 1982, 1983, 1984, 1992 e 1998 no município de Cubatão, pois essa região apresentava graves problemas relacionados à poluição atmosférica. Uma das principais fontes eram as indústrias de fertilizantes que produziam amônia e seus derivados.

No monitoramento realizado no período de julho a outubro de 1998 na Vila Parisi e no Vale do Mogi, foram observadas concentrações menores que as observadas nas campanhas anteriores (CETESB, 1999).

FORNARO et al. (2000) mostram os resultados da amostragem de amônia realizada no inverno de 1999, no município de São Paulo, na Zona Sul (Água Funda) e na Zona Oeste (Cidade Universitária). Apesar da importância da amônia na formação de aerossóis e na neutralização da fase líquida atmosférica, não havia registro, até aquele ano, da sua determinação na região urbana da cidade de São Paulo.

As concentrações médias encontradas na Água Funda, nos períodos noturno e diurno, respectivamente, foram de 3,93 e 1,86 ppbv, (2,73 e 1,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁵, enquanto na Cidade Universitária de 1,83 e 1,85 ppbv (1,27 e 1,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). O estudo sugere que possíveis queimadas clandestinas na região da Água Funda podem explicar a elevada concentração noturna de amônia nesse local e que o perfil da variação da concentração da amônia mostrou-se fortemente dependente das condições meteorológicas.

As concentrações observadas são típicas de regiões urbanas e os resultados são importantes para avaliar a distribuição gás-partícula e na elaboração de modelos de circulação, transporte e remoção de poluentes atmosféricos.

FELIX e CARDOSO (2004) apresentaram um estudo para avaliar métodos de amostragem de amônia e dizem que a amônia atmosférica é de fundamental importância para a química ambiental, pois é um composto que tem a capacidade de tamponar, em determinada extensão, a acidez provocada por gases e partículas. O estudo diz que a maioria dos métodos para amostragem de amônia possuem custo elevado ou envolvem uma série de etapas durante a análise que pode favorecer a contaminação das amostras. Amostras de amônia foram coletadas nos dias 04 e 05/09/2001 na cidade de Araraquara, no interior do Estado de São Paulo. Observou-se valores baixos de concentração de amônia de 0,5 a 6,0 ppbv (0,35 a 4,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), comparáveis aos níveis encontrados em regiões não industrializadas.

É importante avaliar as diferentes concentrações de amônia na atmosfera e suas implicações no ambiente, como mudanças no pH da chuva e efeitos sobre a saúde humana e de animais de criação. Os estudos referentes ao conhecimento e previsão de cada um destes modelos dependem de dados químicos sobre a amônia atmosférica e são essenciais para aprimorar o entendimento de cada um desses processos. Desta forma, informações sobre emissões, concentrações no ar, taxas de transformação e fluxos de deposição podem resultar em conhecimentos que permitirão minimizar as consequências resultantes dos

⁵ Para conversão da unidade expressa em ppb para $\mu\text{g}/\text{m}^3$ utilizou-se 25°C e 760 mmHg.

vários desequilíbrios nos nichos ambientais, provocados pela entrada desta espécie reativa de nitrogênio (FELIX e CARDOSO, 2004).

Estudo realizado por SILVA FILHO et al. (2012), mostra os resultados do monitoramento de amônia dentro e fora do Túnel Jânio Quadros no município de São Paulo, no período de 5 a 10/05/2011. Esse local foi escolhido pelo intenso tráfego de veículos leves.

Os resultados apontaram que a quantidade e velocidade dos veículos influenciaram nas concentrações de amônia e que os valores observados no monitoramento dentro do túnel foram duas vezes maiores que os observados fora. O valor máximo de concentração foi de 98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ com média de 48,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O autor diz que os dados sugerem que a amônia encontrada não está restrita às emissões biogênicas, mas também às emissões veiculares na RMSP.

Outros estudos sobre o monitoramento de amônia foram encontrados em várias cidades do mundo. Neles foram utilizados métodos de amostragem diferentes e, geralmente, o objetivo era avaliar as diferentes concentrações em áreas urbanas e rurais.

PERRINO et al. (2002) realizaram estudo sobre o monitoramento de amônia na cidade de Roma, na Itália, com o objetivo de relacionar as emissões desse poluente com o tráfego veicular.

O monitoramento ocorreu no período de maio/2001 a março/2002 em dois locais situados na área urbana (tráfego e background) e um na área rural (background) situada a 20 km de Roma. As concentrações do período na estação urbana de tráfego (13,5 a 21,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foram maiores que na estação urbana background (2,9 a 5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e maiores também que na estação rural background (1,2 a 3,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Foram feitas análises de correlação entre as concentrações de amônia medidas na estação urbana de tráfego e as de monóxido de carbono, poluente primário emitido principalmente pelos veículos e foi encontrada boa correlação ($R=0,87$) entre elas.

PERRINO et al. (2002) dizem que os níveis de amônia na atmosfera são influenciados por três parâmetros: intensidade do tráfego, mistura atmosférica e a temperatura do ar.

Estudo apresentado por THÖNI et al. (2004) teve como objetivo estimar a emissão de amônia na Suíça e comparar os valores dos monitoramentos realizados, utilizando amostradores passivos em 41 locais, no período de 1999 a 2000.

Esses locais foram selecionados para cobrir diferentes usos do solo, como: área de montanha sem atividade agrícola nem pastagem, clareira em floresta sem atividade agrícola próxima, pouca atividade agrícola, mas próxima aos prados, atividade agrícola intensa, estacionamento em área urbana com rara atividade agrícola e local urbano.

As amostras foram coletadas em 24 locais durante um ano e em 17 locais por dois anos. A média aritmética observada dos 41 locais foi de 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Os valores de concentração variaram de 0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Essa variação pode ter disso influenciada pelo local de amostragem, bem como pela sazonalidade.

Os menores valores foram observados em locais remotos dos Alpes e os maiores valores em locais com intensa atividade agrícola e nas cidades. A maior média anual (7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), foi observada no ponto de monitoramento localizado em área estritamente urbana, o que sugere a importância das emissões das fontes móveis nessas áreas, em particular nos veículos equipados com catalisadores de três vias.

Outro estudo sobre a amônia atmosférica foi apresentado por TANNER (2007) realizado em Hong Kong com o objetivo de relacionar as concentrações obtidas e sua provável origem veicular.

O monitoramento foi realizado no período de 2003 a 2006 em doze locais com diferentes características. Os amostradores foram instalados em quatro telhados de prédios, dois em pontos rurais com criação de porcos, cinco próximos às rodovias e um no pátio de estacionamento de carros.

Observa-se que a menor concentração (0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foi observada na área urbana, sendo que a média das quatro estações foi de 1,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Como era esperado, o maior valor encontrado foi na área rural de criação de suínos (70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), e na sequência na rodovia com tráfego intenso (7,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Nesse estudo, TANNER (2007) observou uma relação no aumento das concentrações de amônia nos locais de amostragem perto das rodovias e também nos níveis de concentração de monóxido de nitrogênio (NO), que é um poluente de origem veicular e conclui que a amônia encontrada nesses locais, provavelmente, seja de origem veicular.

FOUNTOUKIS et al. (2009) apresentaram estudo para caracterizar os aerossóis na cidade do México durante a Campanha de Pesquisa e Observação Local e Global (MILAGRO), realizada no período de 01 a 30 de março de 2006. Nessa campanha também foi monitorada a amônia atmosférica pela sua importância na formação do material particulado fino. A concentração média observada foi de 17,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e o autor considera a atmosfera da cidade do México extraordinariamente rica em amônia.

Outro estudo sobre o monitoramento de amônia foi realizado por CAO et al. (2009) na cidade de Xi'an na China. O monitoramento ocorreu no período de abril/2006 a abril/2007 em dois locais (área urbana e outro na suburbana).

As médias encontradas foram de 12,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na área urbana e 14,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na suburbana. Nesse estudo, foi encontrada uma boa correlação entre os dois locais de monitoramento, o que mostra uma distribuição regional uniforme das concentrações de amônia em Xi'an e não mostrou nenhuma evidência da influência de fontes locais.

Os maiores valores foram observados em junho/julho e os menores em dezembro, que mostra como a volatilização da amônia se comporta em diferentes temperaturas. Foi encontrada boa correlação entre as concentrações de amônia e temperatura ($r = 0,68$ na área urbana e $r = 0,72$ na área suburbana). CAO et al. (2009) afirmam que as variações sazonais são devidas às emissões de fontes biológicas como a atividade agrícola.

Também na China, IANNIELLO et al. (2010) apresentaram estudo realizado na área urbana de Pequim no período de 23/01 a 14/02/2007 (inverno) e 02 a 31/08/2007 (verão). Os valores médios observados foram de 5,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no inverno e 24,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no verão. As concentrações de amônia apresentaram variações temporais regulares, com concentrações significativamente mais elevadas e com maior variação no verão que no inverno.

Não foram encontradas boas correlações da amônia com os poluentes NO_x , CO e $\text{MP}_{2,5}$ quando considerado todo o período de monitoramento, porém ao analisar separadamente os períodos de inverno e verão, nos dias que ocorreram os picos de amônia foram observadas importantes correlações entre a amônia e o NO_x ($r = 0,85$ no inverno e $r = 0,83$ no verão), com o CO ($r = 0,89$ no inverno e $r = 0,83$ no verão) e com $\text{MP}_{2,5}$ ($r = 0,89$ no verão). Essas correlações suportam a hipótese de que as emissões veiculares são uma significativa fonte de emissão de amônia em Pequim.

IANNIELLO et al. (2010) dizem que as altas temperaturas no verão favorecem a volatilização de amônia e também sua emissão por outras fontes como: alojamento de animais, aterros sanitários, lixeiras, sanitários, estrume animal, solos naturais e fertilizados e vegetação.

Um estudo realizado por SAYLOR et al. (2010) apresenta os dados de monitoramento de amônia em Atlanta, Geórgia, Sudeste dos Estados Unidos com objetivo de caracterizar o comportamento desse poluente ao longo do dia. Esse estudo refere-se ao monitoramento da amônia no período de julho a dezembro de 2007, em dois locais, um na zona rural e outro na área urbana. Os maiores valores foram observados em agosto e setembro e os menores em dezembro. Na área urbana as máximas concentrações ocorreram por volta das 8h e as mínimas às 14h. Na zona rural as mínimas ocorreram por volta das 7h e as máximas às 16h. Para comparação, foram utilizados os dados de CO da estação de qualidade do ar mais próxima e, no caso da estação urbana, observou-se que os picos de CO ocorreram às 7h e às 21h e as mínimas no início da tarde, que é o perfil de comportamento desse poluente conhecido por estar relacionado às emissões veiculares. Observou-se um perfil horário semelhante entre a amônia e o CO, porém diferentes fontes podem estar envolvidas.

Outro estudo na China, apresentado por MENG et al. (2011), sobre o monitoramento de amônia no noroeste da área urbana de Pequim e no município de Shangdianzi, área rural situada a 150 km ao nordeste de Pequim. Esse monitoramento foi o mais longo, até aquele momento e foi realizado no período de fevereiro de 2008 a julho de 2010 na área urbana e de janeiro de 2007 a julho de 2010 na área rural.

Além da amônia, foram medidos o CO e o NO_x , entre junho de 2009 e maio de 2010 na área urbana. O objetivo do estudo foi elaborar análises de correlação com os dois poluentes de origem veicular e também para comparar os dados de amônia utilizando dois métodos diferentes.

Foi obtida uma boa correlação ($r = 0,77$) entre os dois métodos. Entre a amônia e o CO, a maior correlação foi de 0,71 no inverno, e com o NO_x também no inverno foi de $r = 0,78$. Essa boa correlação entre a amônia e os poluentes de origem veicular na área urbana, no inverno, indica que o tráfego é uma fonte significativa de amônia neste local.

As concentrações de amônia na área urbana de Pequim variaram de 0,7 a 85,1 ppb (0,49 a 59,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), com média anual de 18,5 ppb (12,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2008 e 23,5 ppb (16,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2009 e para o período de janeiro a julho de 2010, a média obtida foi de 26,9 ppb (18,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Na área rural, variaram de 0,8 a 42,9 ppb, (0,56 a 29,77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), com média anual de 4,5 ppb (3,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2007, 6,6 ppb (4,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2008 e 7,1 ppb (4,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2009.

MENG et al. (2011) dizem ainda que, apesar de a agricultura ser uma importante fonte de amônia na China, a contribuição dos veículos equipados com catalisadores de três vias também é muito importante.

ZBIERANOWSKI e AHERNE (2012) apresentaram estudo sobre a distribuição espacial e temporal da amônia em Ontário, no Canadá, que é um país com extensa atividade agrícola. O monitoramento de amônia foi realizado entre agosto de 2007 a dezembro de 2010, em onze locais com frequência de monitoramento a cada suas semanas. Os valores médios, a cada duas semanas, observados foram menores no inverno e maiores na primavera consistentes com as sazonalidades das atividades agrícolas. A maior faixa de valor observada (0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 15,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), foi em local com intensa atividade agrícola.

PANDOLPI et al. (2012) apresentaram estudo sobre monitoramento de amônia que foi realizado no período de maio a setembro de 2011, em Barcelona, na Espanha. Foram escolhidos dois locais: um em área urbana com influência de tráfego e outro no centro histórico da cidade.

Os valores encontrados na área central (5,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foram maiores que os da área com influência de tráfego (2,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Essa diferença pode ser atribuída às outras fontes existentes na região central como container de lixo, sistemas de esgoto e pela maior densidade de pessoas nessa área. Outro fator importante são as altas temperaturas durante o período amostrado, que favoreceram o aumento da emissão de amônia dessas fontes.

PANDOLPI et al. (2012) também analisaram em períodos específicos poluentes atmosféricos e as correlações entre eles e os valores de amônia foram:

NO₂ ($r = 0,4$), NO ($r = 0,4$), SO₂ ($r = 0,6$), fumaça ($r = 0,4$), PM₁₀ ($r = 0,2$), PM_{2,5} ($r = 0,3$), PM1 ($r = 0,1$), e os parâmetros meteorológicos: velocidade do vento ($r = 0,2$), direção do vento ($r = 0,1$), temperatura ($r = 0,4$), umidade relativa do ar ($r = 0,5$).

Estudo realizado na cidade de Seul, na Coreia, por PHAN et al. (2013) apresentaram resultados do monitoramento contínuo de amônia em dois locais no período de um ano (setembro/2010 a agosto/2011). Esses locais representam duas importantes regiões de Seul chamadas de Gwang-Jin e Gang-Seo.

Foram medidos também SO₂, NO, NO₂, NO_x, CO e O₃ e parâmetros meteorológicos: temperatura, umidade relativa, velocidade do vento e radiação solar. Os

valores médios de amônia observados em todo o período de amostragem foram de 10,3 ppb (7,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), em GJ, e 12,6 ppb (8,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), em GS.

PHAN et al. (2013) encontraram boa correlação entre NH_3 e NO_x no outono e no inverno e uma correlação moderada com o CO, que leva à conclusão que as emissões veiculares podem ser uma importante fonte de amônia em áreas urbanas. Observaram também que houve um aumento na concentração de amônia quando comparado a um estudo realizado há dez anos. Esse fato pode ser estar relacionado a um aumento na frota de veículos de 2,2 milhões em 1999 para 3 milhões em 2011.

Estudo realizado por TORO et al. (2013) apresenta os dados de monitoramento de amônia realizados em nove locais na cidade de Santiago no Chile, no período de 25/04 a 27/05, 11 a 26/06 e 27/06 a 31/07 de 2008. Os valores médios de concentração de amônia obtidos em cada período foram de 14,8, 14,6 e 16,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

O objetivo do estudo foi conhecer a distribuição espacial das concentrações de amônia em Santiago. Os pontos de amostragem foram distribuídos do lado ocidental da cidade, onde estão importantes fontes de amônia, como áreas agrícolas, planta de tratamento de esgoto e na parte oriental onde estão as áreas comerciais e residenciais.

Não foram encontradas diferenças significativas entre os três períodos, porém foram encontradas diferenças quando os locais foram agrupados por regiões (lado oriental e ocidental da cidade).

TORO et al. (2013) encontraram boa correlação ($r = 0,77$) entre as concentrações de amônia e temperatura no lado ocidental da cidade. No lado oriental observou-se a correlação de $r = 0,81$ entre a amônia e o monóxido de carbono, que indicam que a emissão de amônia do lado oriental da cidade é de origem veicular.

Estudo realizado por YAO et al. (2013) mostra os resultados da amostragem realizada na cidade de Toronto no Canadá no período de 17 a 28 de agosto de 2007 em uma avenida com intenso tráfego de veículos leves. Paralelamente ao monitoramento de poluentes foi estimado o fator de emissão de amônia dos veículos, para poder relacionar a contribuição das emissões veiculares nas concentrações de amônia atmosférica em áreas urbanas.

Entre 26 e 28/08 foram observadas concentrações de amônia de 0,9 a 16,9 ppb (0,62 a 11,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), com média de 4,0 ppb (2,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Foi estimado que aproximadamente 0,4 ppb (0,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dessa média são de origem veicular. Esse estudo conclui que a amônia atmosférica de origem veicular é insignificante quando comparada às outras fontes.

SHARMA et al. (2014) realizaram estudo sobre a amônia atmosférica em Delhi na Índia em local representativo de uma típica atmosfera urbana, rodeada por estrada com tráfego intenso, diferentes indústrias de pequeno, médio e grande porte e campos agrícolas em direção ao sul-oeste. O número total de veículos registrados na cidade, em 2010-2011, era na ordem de 6,35 milhões. Além da amônia foram medidos os gases: NO, NO_2 , SO_2 e CO e as partículas ($\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10}) no período de dezembro de 2011 a junho de 2012. Os valores médios de concentração de amônia foram 21,2 ppb (14,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

durante inverno e 20,8 ppb (14,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), durante o verão. Não foram observadas significativas variações diurnas e sazonais durante os períodos de inverno e verão.

Nesse estudo SHARMA et al. (2014) encontraram boa correlação entre a amônia e os poluentes relacionados à emissão veicular e também com análises de direção do vento. Os autores concluem que, embora a agricultura seja a principal fonte de amônia atmosférica em Delhi, a contribuição de veículos equipados com conversores catalíticos, especialmente o de três vias, pode ser um fator importante na proporção da amônia atmosférica em localidades urbanas e próximas às estradas.

RECHE et al. (2015) apresentaram estudo sobre o monitoramento de amônia em seis cidades na Espanha (Barcelona, Madrid, A Coruña, Valencia, Huelva e Santa Cruz de Tenerife), em períodos diferentes nos anos de 2010 e 2011, abrangendo as estações primavera/verão e outono/inverno. Os pontos de amostragem tinham o objetivo de cobrir diversos usos de solo como: urbano background, urbano com tráfego e influenciado por fontes específicas (estação de tratamento de água e esgoto, resíduos, indústrias).

O estudo identificou ampla variação nas concentrações de amônia dependendo da escala de abrangência do local. A amônia tem um tempo de vida muito curto na atmosfera e suas concentrações dependem muito da ampla gama de fontes de emissão na paisagem urbana. Os valores observados variaram entre cada cidade e dependeram do número de amostras e do tipo de local investigado.

As maiores concentrações foram observadas em Barcelona, no ponto de amostragem localizado na área urbana background e podem estar relacionados às fontes biológicas e à alta densidade demográfica nessa região, associadas às altas temperaturas.

Nos locais com influência de tráfego, com exceção de duas cidades, as concentrações de amônia se correlacionaram ($r = 0,98$) com o número de veículos/ km^2 . Em Madrid, as concentrações nos locais com influência do tráfego foram estaticamente maiores que nos locais urbanos background nos períodos avaliados (primavera/verão e outono/inverno). Em Barcelona, foi observado um aumento proporcional da amônia e do NO_x , com uma correlação negativa ($r = -0,85$), que sugere que os maiores níveis de amônia são atingidos em baixos níveis de NO_x , evidenciando a importância das emissões veiculares. Foi encontrada uma boa correlação entre a amônia e o MP_{10} ($r = 0,79$) em Barcelona, Madrid, A Coruña e Huelva, que pode ser explicada por fatores meteorológicos e as concentrações resultantes de todos os poluentes presentes em uma camada limite inferior da atmosfera.

Além dos estudos com objetivo de apresentar as concentrações de amônia medidos no Brasil e em outras cidades ao redor do mundo, alguns trabalhos foram encontrados relacionados ao assunto e que são interessantes para o entendimento da amônia na atmosfera.

Um estudo realizado por LIVINGSTON et al. (2009) refere-se às emissões de amônia em testes de escapamento em tempo real, com medidas de NH_3 pelo FTIR. Foram feitos 121 testes em 41 veículos. Embora não tenham sido encontradas diferenças, estatisticamente, significativas entre os diversos tipos de veículos, padrão de emissão e ciclos de direção, os resultados desse estudo mostraram que os maiores emissores de

amônia são geralmente os veículos médios com tecnologias mais antigas apresentam valores de emissão mais altos de CO.

Foram feitas análises para determinar a correlação entre as emissões de amônia pós-catalisador e os poluentes formados anteriormente, como o CO e NOx. A correlação entre as emissões de amônia e o CO foi de $r = 0.56$ e as de NOx de $r = -0.02$.

Os fatores de emissão derivados desse estudo poderão ser utilizados no desenvolvimento de inventários de fontes móveis em áreas urbanas, onde as mesmas são a principal fonte (LIVINGSTON et al., 2009).

ZHAN (2009) apresentou um relatório sobre monitoramento utilizando sensoriamento remoto para medir as emissões monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono, hidrocarbonetos (HC), óxido nítrico (NO), dióxido de enxofre, amônia (NH₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) em veículos leves. As medições foram realizadas em março de 2008 em três cidades da Califórnia, nos Estados Unidos (San Jose, Fresno e oeste Los Angeles). O estudo aponta que as emissões de amônia têm uma forte dependência do ano/modelo do veículo. O sensoriamento remoto é capaz de coletar rapidamente um grande número de medições de emissões e podem ser usados para rastrear as tendências de emissões de uma determinada frota. A amônia é uma espécie atmosférica importantes e pouco se sabe sobre sua tendência de longo prazo da frota de veículos dos Estados Unidos.

Um estudo interessante foi realizado por PUCHALSKI et al. (2011) para comparar três métodos diferentes para a medição de amônia: Alpha, Radiello e Ogawa. Esse estudo diz que 80 a 90% das emissões de amônia nos Estados Unidos são provenientes de atividades agrícolas, incluindo a criação de animais e uso de fertilizantes. As outras fontes são processos industriais, emissões veiculares e volatilização do poluente presente no solo e oceano.

As concentrações da amônia atmosférica e seu fluxo variam de acordo com a região e a sazonalidade. A falta de dados de monitoramento de amônia tem causado um abismo no entendimento científico sobre o assunto, pois sem os dados de medição não é possível alimentar os modelos e observar as variações.

PUCHALSKI et al. (2011) dizem que a amônia é importante na formação de material particulado, na degradação da visibilidade e na deposição de nitrogênio nos ecossistemas sensíveis. Também alertam sobre a importância do desenvolvimento de uma rede nacional de monitoramento de amônia para a proteção da saúde humana e do ecossistema.

Um interessante artigo de LEIVA et al. (2013) trata sobre o uso do amostrador passivo para a coleta de amostras de amônia. Diz que comparado aos monitores ativos ou automáticos, são muito mais vantajosos pelo seu baixo custo operacional e sem necessidade de energia elétrica para seu funcionamento. Esses amostradores são de simples manuseio e uma das suas principais características é a flexibilidade, pois podem ser instalados em grande quantidade, facilitando pesquisas com objetivo de identificar a distribuição espacial e temporal das concentrações de amônia.

CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE MONITORAMENTO

O município de São Paulo, capital do Estado de São Paulo, é o maior e mais populoso município brasileiro. Possui uma população de aproximadamente 11.500.000 habitantes, que representam 56% da população da RMSP e 27% da população do Estado. Com uma área total de 1.509 km², possui uma densidade demográfica de 7077,4 hab/km² (SEADE, 2015).

2.1.1. FROTA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO

O município de São Paulo possui a maior frota de veículos do país. A Tabela 3 apresenta a frota circulante estimada do município por categoria. Observa-se que 86% da frota do município de São Paulo é composta por veículos leves e comerciais leves, 11% pelas motocicletas e apenas 3% por veículos pesados.

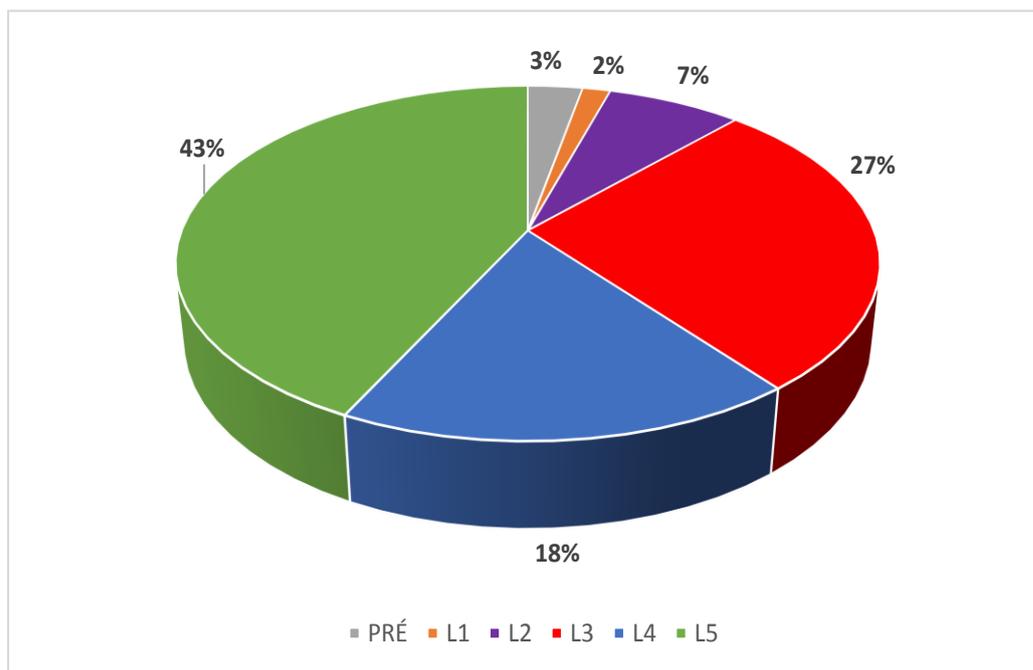
Tabela 3 - Estimativa da frota circulante por categoria no município de São Paulo em 2013.

Categoria	Total de veículos
Automóvel	3.256.279
Comercial Leve	599.056
Caminhão	82.457
Ônibus	33.481
Motocicletas	494.403
Total	4.465.676

Fonte: CETESB (2014a)

As Figuras 4 e 5 apresentam a distribuição percentual da frota de veículos do município de São Paulo separados pelas fases do PROCONVE. Na Figura 4, é possível observar que 88% da frota de automóveis leves encontram-se a partir da Fase L3 onde catalisador de três vias foi introduzido totalmente.

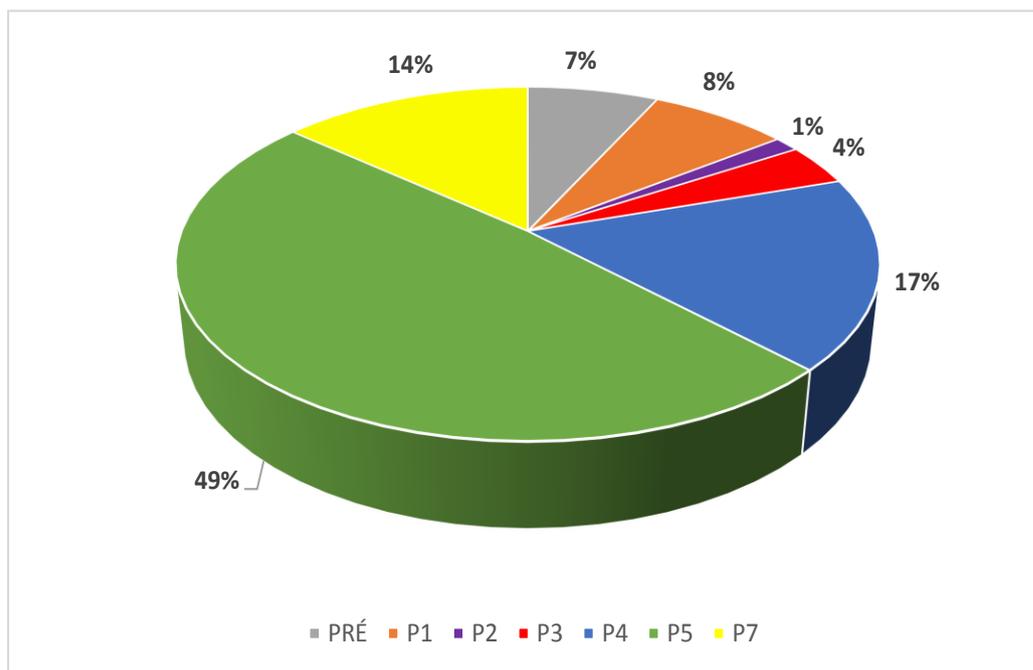
Figura 4 - Distribuição percentual da frota de veículos leves e comerciais leves do município de São Paulo em 2013 por fase PROCONVE



Fonte: CETESB (2014a) – dados brutos

Na Figura 5, que apresenta o percentual da frota para os veículos pesados, observa-se que a grande maioria da frota encontra-se na Fase P5 e que 14% da frota de veículos pesados encontram-se na fase atual (P7) que é equipada parcialmente com sistema de pós-tratamento SCR.

Figura 5 - Distribuição percentual da frota de veículos pesados (ônibus e caminhões) do município de São Paulo em 2013 por fase PROCONVE



Fonte: CETESB (2014a) – dados brutos

Mesmo com a inovação tecnológica da indústria automobilística e a melhora na qualidade dos combustíveis, o tamanho da frota do município de São Paulo sempre causou preocupação com relação à poluição do ar.

2.1.2. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

O Município de São Paulo possui uma rede de monitoramento da qualidade do ar composta por 17 estações automáticas e 9 estações manuais (CETESB, 2014b).

Foram selecionados os dados das estações automática e manual localizadas na Avenida Professor Frederico Hermann Júnior, 345 – Alto de Pinheiros, São Paulo.

O bairro de Pinheiros, está localizado na região oeste da cidade de São Paulo, ao longo do rio Pinheiros e recebeu este nome devido às grandes extensões de pinheiros nativos (*Araucária brasilienses*) que ali existiam. É um dos mais antigos da cidade e surgiu em meados do século XVI. (SÃO PAULO, 2015)

O bairro de Pinheiros, juntamente com Alto de Pinheiros, possui população em torno de 100.000 habitantes (SÃO PAULO, 2015). A Figura 6 mostra o município de São Paulo com as divisões das subprefeituras e em destaque a localização da subprefeitura de Pinheiros.

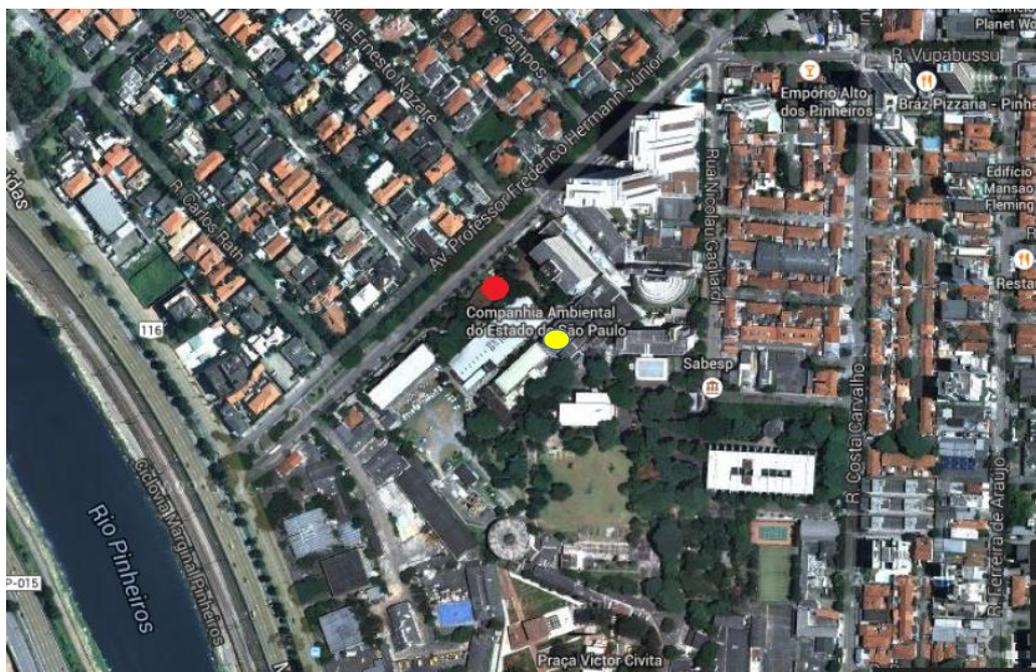
Figura 6 - Município de São Paulo e suas subprefeituras



Extraído de: São Paulo (2015) - adaptado

A Figura 7 mostra a localização das estações de qualidade do ar da CETESB denominadas Pinheiros, localizada na sua sede.

Figura 7 - Localização das estações automática e manual da qualidade do ar - Pinheiros em São Paulo



Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/>>. Acesso em: jan. 2015

- Estação Manual
- Estação Automática

O Quadro 8 mostra os parâmetros e os respectivos métodos de amostragem utilizados pela CETESB nas estações manual e automática de Pinheiros. Apesar de as estações estarem no mesmo endereço estão a aproximadamente 60 metros de distância uma da outra.

Os monitores de partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$) e partículas totais em suspensão (PTS) da Rede Manual estão instalados no mesmo local da Rede Automática.

Quadro 8 - Parâmetros amostrados e métodos de amostragem das estações manual e automática da CETESB – Pinheiros

Tipo de Estação	Parâmetros	Método de Amostragem
Estação Manual	partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	gravimétrico/amostrador dicotômico
	fumaça (FMC)	Refletância
	dióxido de enxofre (SO ₂)	cromatografia iônica/amostrador passivo
	Partículas Totais em Suspensão (PTS)	gravimétrico/amostrador de grandes volumes
	amônia (NH ₃)	espectrofotometria (Nessler)/Impinger
Estação Automática	partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	radiação Beta
	óxidos de nitrogênio (NO, NO ₂ , NO _x)	Quimiluminescência
	monóxido de carbono (CO)	infravermelho não dispersivo
	Ozônio (O ₃)	Ultravioleta
	umidade relativa do ar	elemento capacitivo
	Temperatura	temistor resistivo de platina
	Direção e Velocidade do Vento	óptico-mecânico/ultra-sônico

Fonte: CETESB (2014b), adaptado

A Figura 8 mostra a estação manual de qualidade do ar da CETESB, onde está sendo monitorada a amônia.

Figura 8 - Estação manual de monitoramento da qualidade do ar de Pinheiros localizada na sede da CETESB em São Paulo



Fonte: arquivo pessoal

A Figura 9 apresenta a foto da estação Pinheiros da Rede Automática da qualidade do ar.

Figura 9 - Estação automática da qualidade do ar de Pinheiros – CETESB



Fonte: arquivo pessoal

2.1.3. CLASSIFICAÇÃO DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO

A rede de monitoramento da qualidade do ar da CETESB foi concebida para atender de forma otimizada a uma série de objetivos, garantindo a medição da qualidade do ar em locais de diferentes características, de modo que as estações atendam a necessidades de monitoramento distintas.

As estações são classificadas considerando o impacto de fontes fixas e/ou móveis, além do conhecimento do histórico de análise de eventos de poluição e de avaliação de pontos de monitoramento. No caso das fontes móveis são consideradas distância das vias e volume de tráfego.

Segundo esses critérios e, apesar de estarem localizadas no mesmo endereço, a estação Pinheiros da Rede Manual é classificada como média escala, pois está localizada a 60 metros da via. De acordo com o conceito de escala espacial de representatividade, a classificação de média escala significa que as concentrações nela medidas são

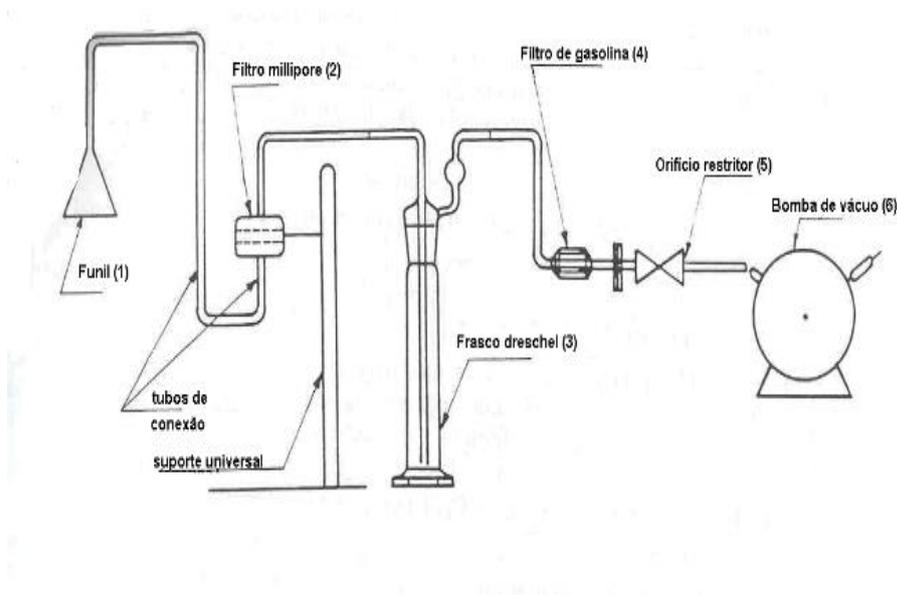
representativas para blocos de áreas urbanas (poucos quarteirões com características semelhantes), com dimensões entre 100 e 500 metros.

A estação da Rede Automática é classificada como microescala, pois está localizada a 7 metros da via. No caso das estações classificadas como microescala, as concentrações nela medidas representam áreas de dimensão de até 100 metros (CETESB, 2014c).

2.2. COLETA E ANÁLISE DA AMÔNIA

Para o monitoramento da amônia, a CETESB, utiliza o método de Nessler com período de coleta de 24 horas (das 0h às 24h), a cada seis dias. O método de Nessler consiste em se fazer borbulhar o ar atmosférico em solução diluída de ácido sulfúrico que reagirá com a amônia presente resultando em sulfato de amônio. O íon amônio é então determinado, quantitativamente, por reação com reagente de Nessler, sendo a determinação realizada espectrofotometricamente. O limite de detecção do método (LD) é de $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CETESB, 2013b). Na Figura 10 está mostrado o trem de amostragem utilizado.

Figura 10 - Trem de amostragem para determinação de amônia gasosa



Fonte: CETESB (2013b)

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. RESULTADOS DE AMÔNIA ATMOSFÉRICA

O monitoramento da amônia foi iniciado em abril de 2012. Em virtude de problemas técnicos na análise das amostras, o monitoramento foi interrompido em setembro de 2013. Os resultados apresentados neste estudo serão do primeiro período de monitoramento e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das concentrações diárias de amônia amostrados de abril/12 a setembro/13 (continua)

Data	NH ₃ (µg/m ³)	Data	NH ₃ (µg/m ³)
04/04/12	13,0	08/01/13	1,3
10/04/12	24,0	14/01/13	2,7
16/04/12	13,0	20/01/13	39,3
22/04/12	19,0	26/01/13	14,5
28/04/12	21,0	01/02/13	18,3
04/05/12	4,2	07/02/13	10,5
10/05/12	15,4	13/02/13	22,2
16/05/12	2,8	19/02/13	29,9
22/05/12	4,2	25/02/13	18,4
28/05/12	21,9	03/03/13	22,2
03/06/12	9,9	15/03/13	16,3
21/06/12	<LD	21/03/13	6,9
27/06/12	18,6	27/03/13	<LD
03/07/12	18,6	02/04/13	<LD
09/07/12	5,0	08/04/13	5,5
15/07/12	7,4	14/04/13	<LD
21/07/12	18,6	20/04/13	9,6
02/08/12	13,7	26/04/13	17,0
08/08/12	<LD	02/05/13	19,7
14/08/12	9,9	08/05/13	1,3
20/08/12	9,3	14/05/13	22,2
01/09/12	17,5	20/05/13	36,6
07/09/12	18,6	26/05/13	10,5
13/09/12	25,5	01/06/13	11,7
19/09/12	9,3	07/06/13	18,4
25/09/12	12,7	13/06/13	15,7
01/10/12	19,8	19/06/13	2,7
07/10/12	24,5	25/06/13	5,5
13/10/12	6,7	01/07/13	8,1
19/10/12	1,3	19/07/13	20,5
25/10/12	9,5	25/07/13	9,3
31/10/12	35,0	31/07/13	21,3

Tabela 4. Resultados das concentrações diárias de amônia amostrados de abril/12 a setembro/13 (continuação)

Data	NH ₃ (µg/m ³)	Data	NH ₃ (µg/m ³)
06/11/12	17,5	06/08/13	18,7
12/11/12	18,9	12/08/13	13,3
18/11/12	21,6	18/08/13	40,0
24/11/12	25,7	24/08/13	1,3
30/11/12	18,9	30/08/13	2,7
12/12/12	25,6	05/09/13	5,4
18/12/12	21,7	11/09/13	8,1

Nota: <LD: Limite de Detecção do método = 1,3 µg/m³

No caso dos dados de qualidade do ar, para que uma média aritmética anual seja representativa é necessário que ela atenda ao critério de representatividade dos dados. Para a Rede de Qualidade do Ar operada pela CETESB, o monitoramento de um determinado poluente deve ter pelo menos 50% das médias diárias válidas para os quadrimestres de janeiro-abril, maio-agosto e setembro-dezembro (CETESB, 2014b).

Assim, como no primeiro quadrimestre de 2012 não ocorreram medições nos meses de janeiro a março e no último quadrimestre de 2013 não ocorreram medições nos meses de outubro, novembro e dezembro, os anos de 2012 e 2013 não atenderam ao critério de representatividade dos dados para o cálculo da média aritmética anual quando calculada de janeiro a dezembro de cada ano.

A Tabela 5 apresenta os valores de médias, desvio padrão e faixa de valores das concentrações de amônia abril/2012 a setembro/2013 e também no período de um ano, mas calculadas entre abril/12 a abril/13 e setembro/12 a setembro/13. Para o cálculo das médias foi utilizado o valor de 0,65 µg/m³, metade do limite de detecção do método.

É possível observar na Tabela 5 que os valores das médias e faixas de valores são muito próximos independente do período utilizado para o cálculo. Portanto, a discussão será feita para todo o período de medição (abril/12 a setembro/13).

Tabela 5 - Valores de médias, desvio padrão e faixa de valores das concentrações de amônia nos períodos de abril/2012 a setembro/2013, de abril/12 a abril/13 e de setembro/12 a setembro/13

Período	Média (µg/m ³)	Desvio Padrão (µg/m ³)	Faixa de Valores
abril/12 a setembro/13	14,3	9,5	1,3 - 40,0
abril/12 a abril/13	14,4	9,1	1,3 - 39,3
setembro/12 a setembro/13	15,1	10,1	1,3 - 40,0

Nota: 1,3 µg/m³ = Limite de detecção do método

Não existe padrão de qualidade do ar para a amônia, porém a CETESB (1993 e 1999) considerou como referência o valor de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período de 24 horas. Esse valor também é utilizado pelo Ministério do Meio Ambiente de Ontário no Canadá (OME, 2012).

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000) sugere em sua publicação *Air Quality Guidelines for Europe* o valor de referência para a amônia de 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para exposição de curto prazo (24 horas) e 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média anual).

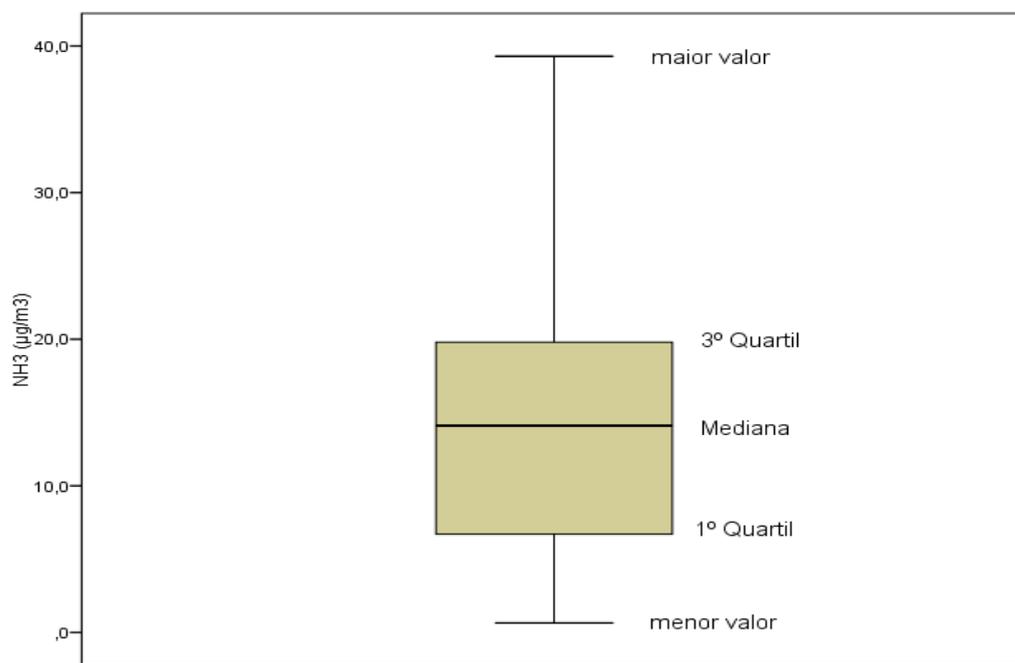
O programa que subsidia a Organização Mundial de Saúde chamado de *International Programme on Chemical Safety*, diz que as concentrações atmosféricas de amônia podem variar de acordo com o local e uso do solo. Em geral, as áreas urbanas apresentam concentrações na ordem de 5 a 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24h de exposição. Em zonas rurais sem intensiva produção de estrume ou utilização de fertilizantes, podem chegar a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Porém em áreas com criação intensiva de animais ou altas taxas de aplicação de estrume, os valores de concentração podem ser na ordem de 100 a 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (IPCS/INCHEM,1986).

A ATSDR – *Agency for Toxic Substances & Disease Registry* apresenta que a concentração média global de amônia na atmosfera varia de 0,2 a 4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e que podem ser encontradas concentrações mais elevadas na vizinhança de zonas agrícolas ou industriais (ATSDR, 2004).

Assim, se considerados os valores de amônia utilizados como referência observa-se que os valores diários estão na faixa usual para áreas urbanas e também dentro do valor de referência de curto prazo segundo a OMS, porém superiores ao valor de referência para longo prazo. Devido ao curto período de estudo, não é possível avaliar nenhuma tendência de comportamento da amônia.

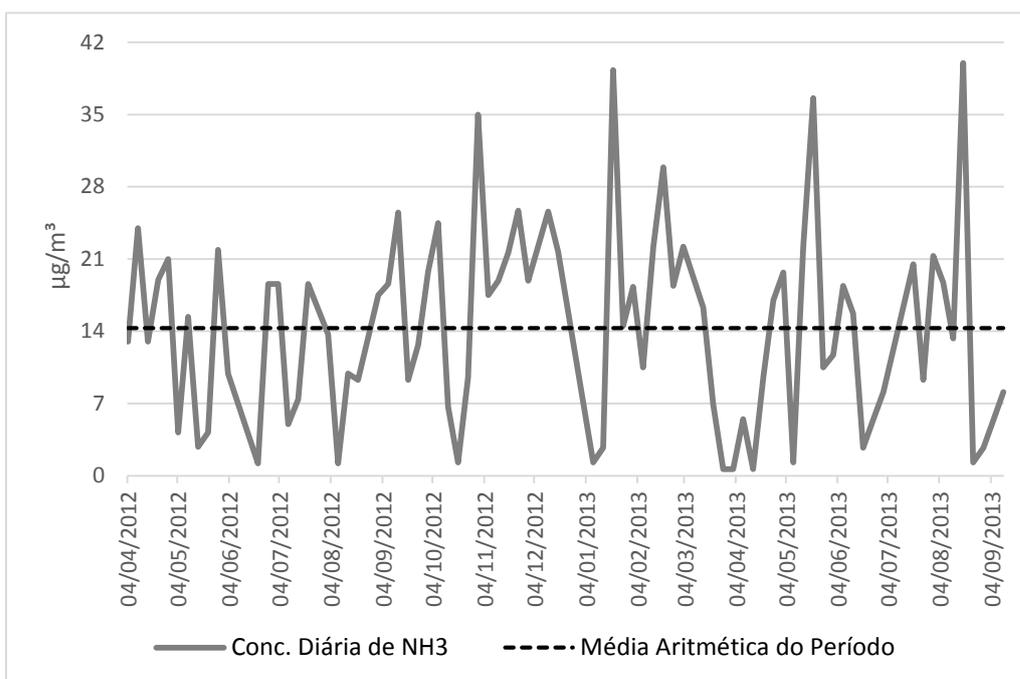
A Figura 11 é um *Boxplot* dos valores de concentração de amônia do período monitorado. Observa-se que os dados variaram de 0,65 a 40,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com valor do 3º Quartil igual a 19,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a mediana de 14,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e o 1º Quartil igual a 6,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Conclui-se, então, que 75% dos dados estão abaixo de 19,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 50% estão abaixo de 14,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 25% abaixo de 6,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 11 - *Boxplot* das concentrações de amônia no período de abril/2012 a setembro/2013



A Figura 12 apresenta as concentrações diárias de amônia no período de abril/12 a setembro/13. Observa-se que os maiores valores de concentração de amônia, em torno de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ocorreram em 2013.

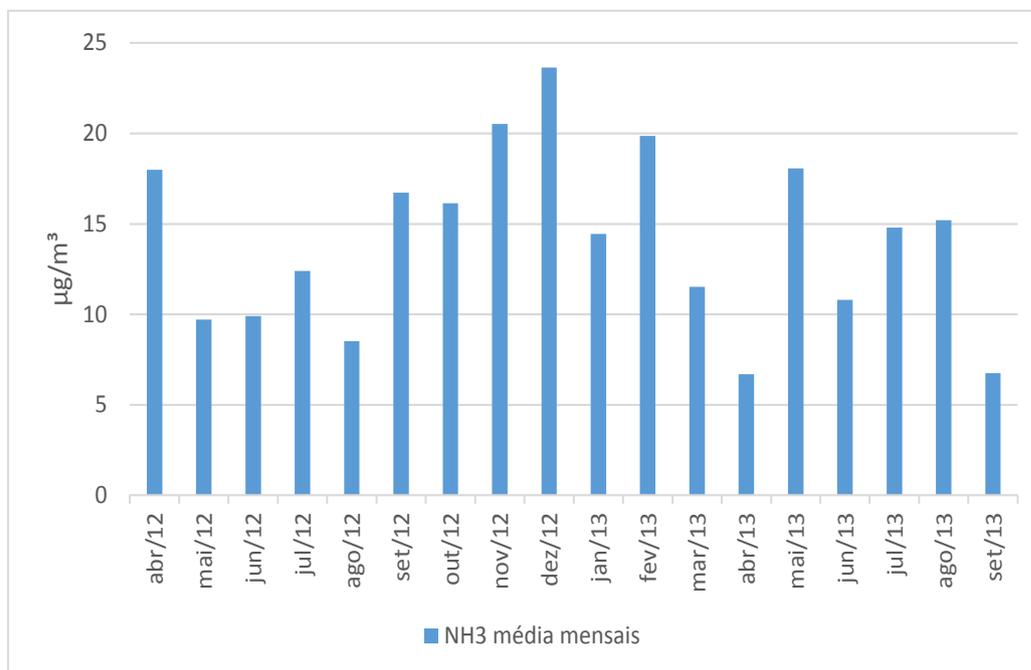
Figura 12 - Concentrações diárias de amônia entre abril/12 e setembro/13



A Figura 13 apresenta as concentrações médias mensais de amônia com o objetivo de analisar a sazonalidade deste poluente. Observa-se que as maiores concentrações ocorreram entre novembro/2012 e fevereiro/2013, período de verão.

O mês de abril/2012 chama a atenção por apresentar concentrações acima do esperado para o comportamento da série, porém ao analisar as médias mensais de amônia conjuntamente com as médias das máximas de temperatura, que são mostradas adiante na Figura 28, observa-se que o mês de abril também apresentou um valor médio de temperatura acima do comportamento esperado para a série.

Figura 13 - Concentrações médias mensais de amônia entre abril de 2012 a setembro de 2013

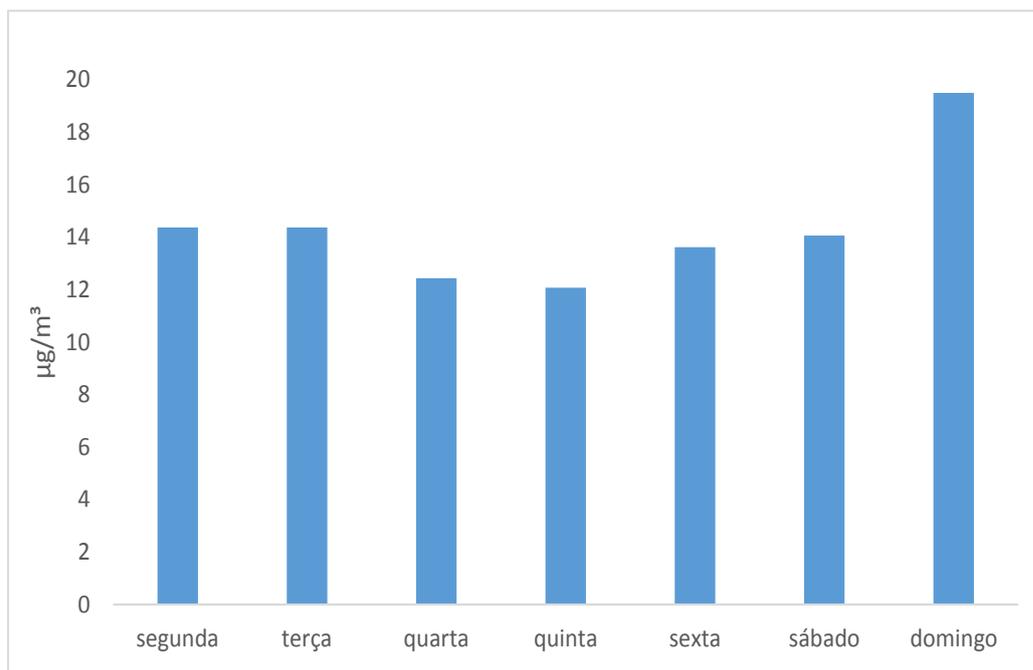


Geralmente as concentrações mais altas dos poluentes primários ocorrem no período compreendido entre os meses de maio a setembro, devido à maior ocorrência de inversões térmicas em baixos níveis, alta porcentagem de calmaria, ventos fracos e baixos índices pluviométricos. Com relação aos poluentes secundários, principalmente o ozônio, ocorrem com maior frequência no período compreendido entre setembro e março (primavera e verão), meses mais quentes e com maior incidência de radiação solar no topo da atmosfera (CETESB, 2009).

Estudos apresentados por IANNIELLO et al. (2010), PANDOLFI et al. (2012) e RECHE et al. (2015) mostram o aumento nas concentrações de amônia no verão. Esses autores dizem que é esperado que os níveis de amônia sejam maiores no verão devido ao aumento do seu potencial de volatilização e sua emissão a partir de fontes biológicas sob altas temperaturas.

A Figura 14 mostra as concentrações médias de amônia por dia da semana. Observa-se que as concentrações médias variaram de 12,1 a 19,0 µg/m³, sendo que a maior média foi observada no domingo. O fato de as concentrações não serem mais baixas nos finais de semana, dias em que, geralmente, o volume de tráfego é menor, aponta para a influência de outras fontes além das emissões veiculares para esse poluente. O número de amostras variou de 9 a 13 para cada dia da semana.

Figura 14 - Concentrações médias de amônia nos dias da semana entre abril/2012 a setembro/2013



3.2. COMPARAÇÃO COM OUTROS LOCAIS

Em que pese os métodos de amostragem e análise serem diferentes, o Quadro 9 apresenta alguns resultados de concentração de amônia obtidos em estudos realizados em diversas cidades, onde o monitoramento ocorreu em áreas urbanas com influência de tráfego.

A média do período das concentrações de amônia em São Paulo, encontradas neste estudo ($14,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) é muito próxima às encontradas em Santiago (TORO et al., 2013), Roma (PERRINO et al., 2002), Cidade do México (FOUNTOUKIS et al., 2009) e Xi'an (CAO et al., 2009) e menor que as encontradas em Pequim de $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por IANIELLO et al. (2010), e $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por MENG et al. (2011).

A maioria dos autores listados no Quadro 9, PERRINO et al. (2002), THÖNI et al. (2004), RECHE et al. (2005), TANNER (2007), PANDOLPI et al. (2012), MENG et al. (2011), SILVA FILHO et al. (2012), PHAN et al. (2013) e TORO et al. (2013), consideram as emissões veiculares como fontes importantes nas concentrações de amônia observadas.

Os dados do monitoramento de amônia realizado no município de Cubatão, estão apresentados no Quadro 9, por ter sido o único realizado com o mesmo método de amostragem e análise deste estudo em São Paulo. Vale salientar que a região de Cubatão possuía fontes industriais de emissão de amônia e os dois locais estudados eram influenciados fortemente por essas fontes.

Quadro 9 - Compilação das concentrações de amônia medidas em outros estudos

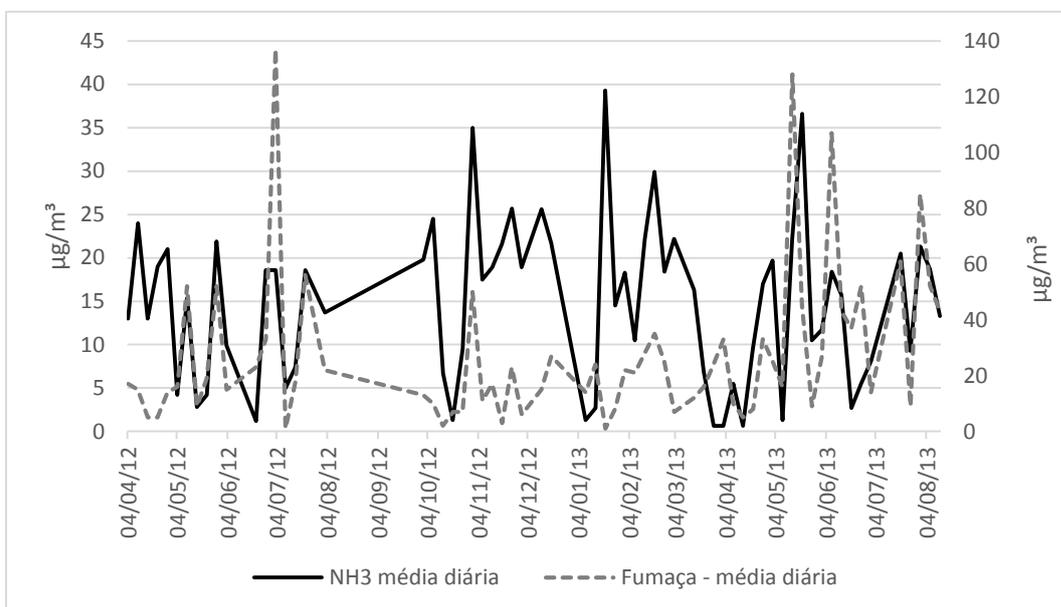
Local	Período	NH ₃ faixa de valores média em µg/m ³	Amostragem/Análise	Estudo	
São Paulo (Brasil)	São Paulo (Brasil)	abril/12 a setembro/13	1,3 - 40,0 14,3	Nessler/Espectrofotometria	Este estudo
	Cubatão - Vila Parisi (Brasil)	julho a outubro/1998	33	Nessler/Espectrofotometria	CETESB (1998)
	Cubatão - Vale do Mogi (Brasil)	julho a outubro/1998	27	Nessler/Espectrofotometria	CETESB (1998)
	Araraquara (Brasil)	04 e 05/09/2001	0,35 - 4,16	Filtros com ácido oxálico/Eletroforese capilar	FÉLIX E CARDOSO (2004)
	São Paulo (Brasil) Túnel Jânio Quadros	05 a 10/05/2011	48,1	Impinger/Condutrimetria	SILVA FILHO et al. (2012)
América do Sul e Norte	Cidade do México (México)	01 a 30 de março/06	17,7	Quantum Laser (QCL)/Espectrômetro	FOUNTOKIS et al. (2009)
	Toronto (Canadá)	17 a 28/08/07	2,78	Denuder/Cromatografia iônica	YAO et al. (2013)
	Santiago (Chile)	25/04 a 27/05/08 11/06 a 31/07/08	7,7 - 19,8 15,4	Passivo Ogawa/Cromatografia iônica	TORO et al. (2013)
Europa	Suiça	1999 a 2000	0,4 - 7,5 2,5	Passivo Zurcher	THÖNI et al. (2004)
	Roma (Itália)	maio/01 a março/02	13,5 - 21,6 17,2	Denuder	PERRINO et al. (2002)
	Barcelona, Madrid, A Coruña, Valencia, Huelva e Santa Cruz de Tenerife (Espanha)	2010/2011	1,3 - 4,6 7,6 - 0,5	Passivo Alpha	RECHE et al. (2015)
Ásia	Barcelona (Espanha)	maio a setembro/2011	0,2 - 10,6 2,2	AirRmonia (amostrador automático)	PANDOLFI et al. (2012)
	Hong Kong (China)	2003 a 2006	1,71	Passivo Ogawa	TANNER (2007)
	Xian (China)	abril/06 a abril/07	0,35 - 40,0 12,9	Passivo Ogawa/Cromatografia iônica	CAO et al. (2009)
	Pequim (China)	23/01 a 14/02/07	0,20 - 14,08 5,12	Denuder/Cromatografia iônica	IANNIELLO et al. (2010)
		02/08 a 31/08/07	14,87 - 44,38 24,33		
	Pequim (China)	fev a dez/08	2,78 - 39,28 12,84	Passivo Ogawa	MENG et al. (2011)
		jan a dez/09	0,49 - 59,06 16,31		
		jan a jul/10	7,56 - 48,86 18,67		
	Seul (Coreia) Gwang-Jin	setembro/2010	7,15	WSCRDS	PHAN et al. (2013)
	Seul (Coreia) Gang-Seo	a agosto/2011	8,74		
Delhi (Índia)	dez/11 a jun/12		NH ₃ Analyzer M/S Environ/Quimiluminescência	SHARMA et al. (2014)	
	inverno	0,71 - 63,0 14,7			
	verão	0,71 - 59,2 14,4			

3.3. COMPARAÇÃO COM OUTROS POLUENTES

As Figuras 15 a 25 apresentam a comparação entre as concentrações diárias de amônia com os poluentes monitorados na Estação Pinheiros que são reconhecidamente de origem veicular.

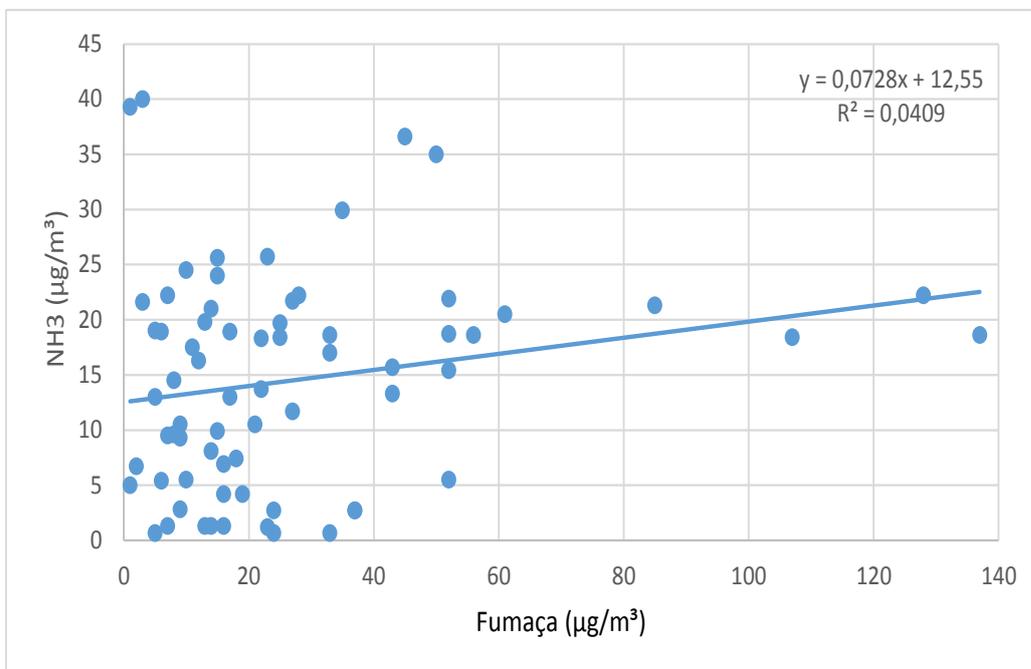
A Figura 15 mostra a evolução das concentrações de amônia e fumaça medidas na estação Pinheiros. A fumaça é um poluente de origem veicular cuja principal fonte são os veículos movidos a diesel. A fumaça e a amônia são os únicos parâmetros, analisados neste estudo, medidos exatamente na mesma estação. Observa-se que em alguns momentos da série a fumaça tem comportamento parecido com a amônia.

Figura 15 - Concentrações médias diárias de NH₃ e fumaça de abril/2012 a setembro/2013



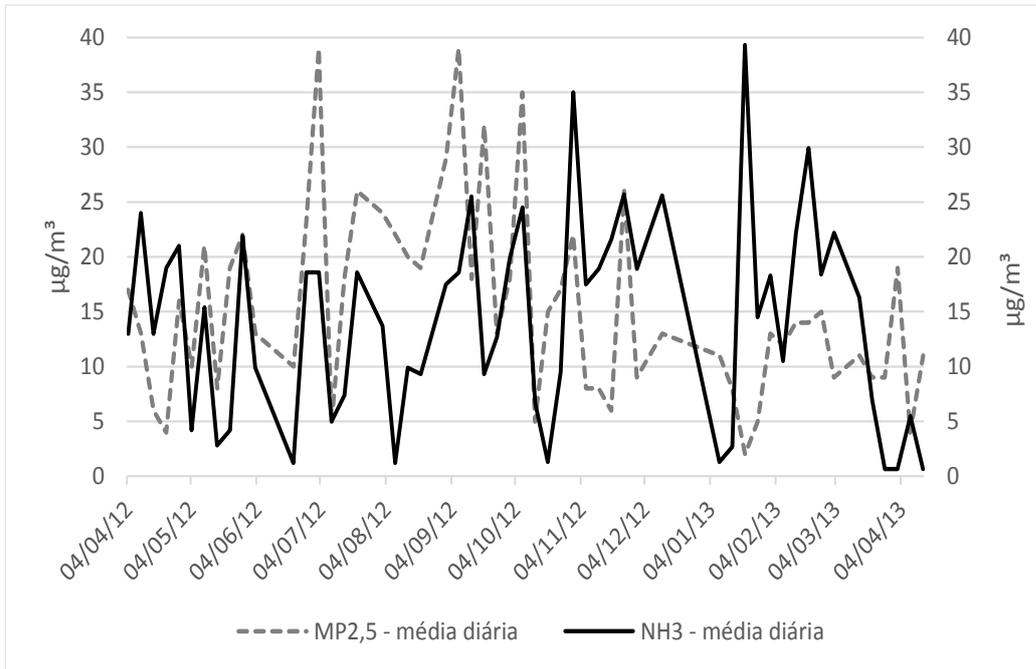
A Figura 16 apresenta a dispersão entre as médias diárias de NH₃ e fumaça no mesmo período. Foi encontrada uma fraca correlação ($r = 0,2$) entre os dois poluentes.

Figura 16 - Correlação entre as médias diárias de NH₃ e fumaça no período de abril/2012 a setembro/2013



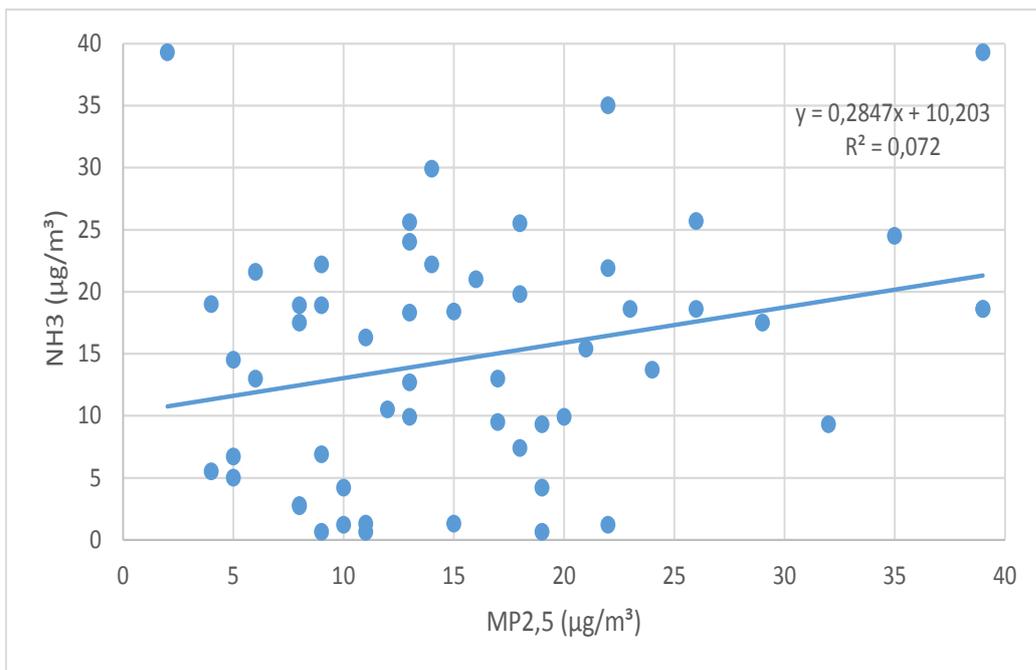
O monitoramento de material particulado fino monitorado pela CETESB por meio da Rede Manual encerrou-se em abril/2013. Paralelamente ocorreu o monitoramento pela Rede Automática a partir de janeiro/2013. Assim optou-se por fazer a análise das concentrações de amônia juntamente com o MP_{2,5} da Rede Manual por apresentar um ano de dados (Figura 17). Observa-se que em 2012 os dois poluentes tem uma tendência parecida, que não acontece no início de 2013. Como não estão disponíveis os dados a partir de abril de 2013 não é possível analisar se existe a mesma variação nesse caso.

Figura 17 - Concentrações médias diárias de NH₃ e MP_{2,5} no período de abril/2012 a abril/2013



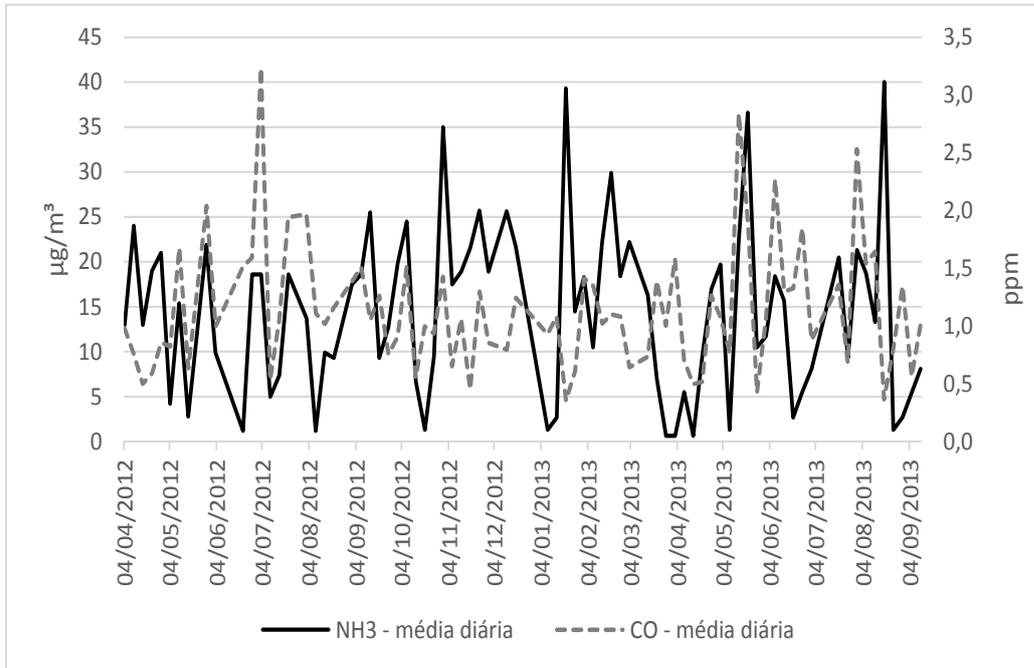
A Figura 18 apresenta a dispersão entre as médias diárias de NH₃ e MP_{2,5} no mesmo período. Apesar de aparentar que em alguns períodos o comportamento dos dois poluentes era semelhante, foi encontrada uma fraca correlação ($r = 0,2$) entre os mesmos.

Figura 18 - Correlação entre as médias diárias de NH₃ e MP_{2,5} no período de abril/2012 a abril/2013



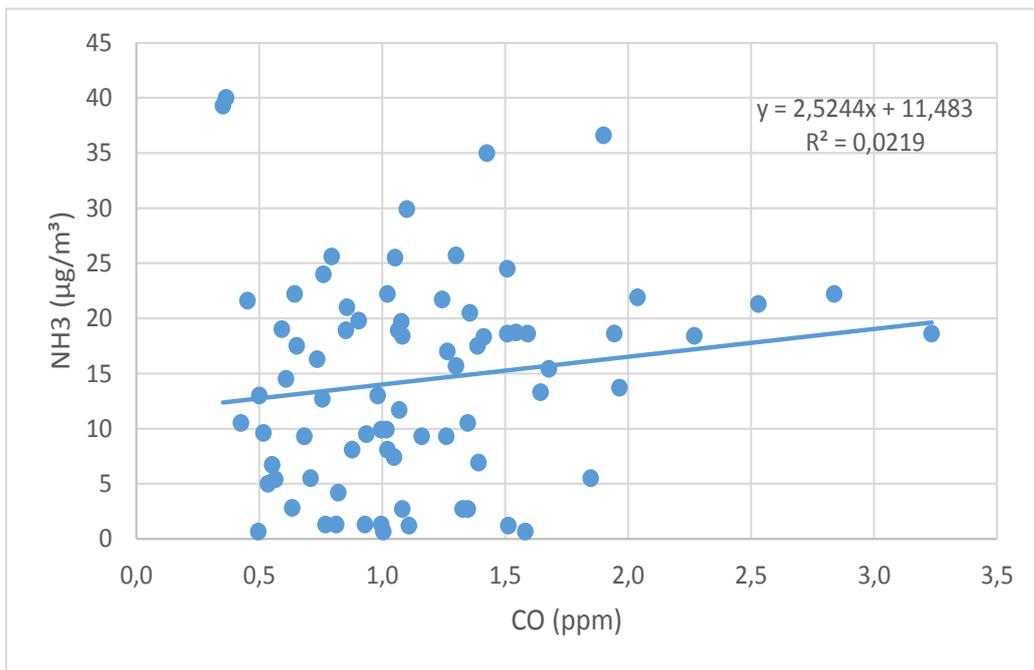
A Figura 19 mostra a evolução das concentrações médias diárias de amônia e do monóxido de carbono. Em alguns períodos pode-se observar uma tendência semelhante entre os dois poluentes, principalmente, nos meses de maio a novembro de 2012 e abril a julho de 2013.

Figura 19 - Concentrações médias diárias de NH₃ e CO de abril/2012 a setembro/2013



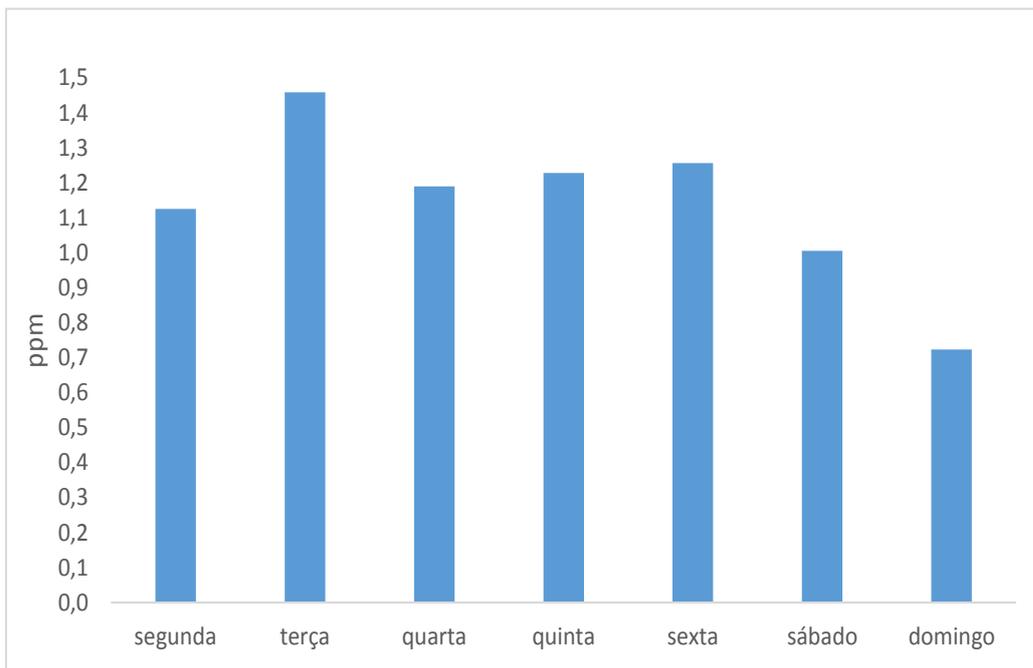
A Figura 20 apresenta a dispersão entre as médias diárias de NH₃ e CO no mesmo período. Nesse caso também foi encontrada uma fraca correlação entre os dois poluentes ($r = 0,1$).

Figura 20 - Correlação entre as médias diárias de NH₃ e CO no período de abril/2012 a setembro/2013



A principal fonte de emissão do CO na RMSP são os veículos leves. A Figura 21 mostra as concentrações médias de CO, por dia da semana, com o objetivo de verificar se há diferença no comportamento desse poluente entre os dias da semana e final de semana. Pode-se observar que, conforme o esperado, as concentrações foram menores no sábado e no domingo onde, geralmente, o volume de tráfego é menor.

Figura 21 - Concentrações médias diárias de CO por dia da semana no período de abril/2012 a setembro/2013

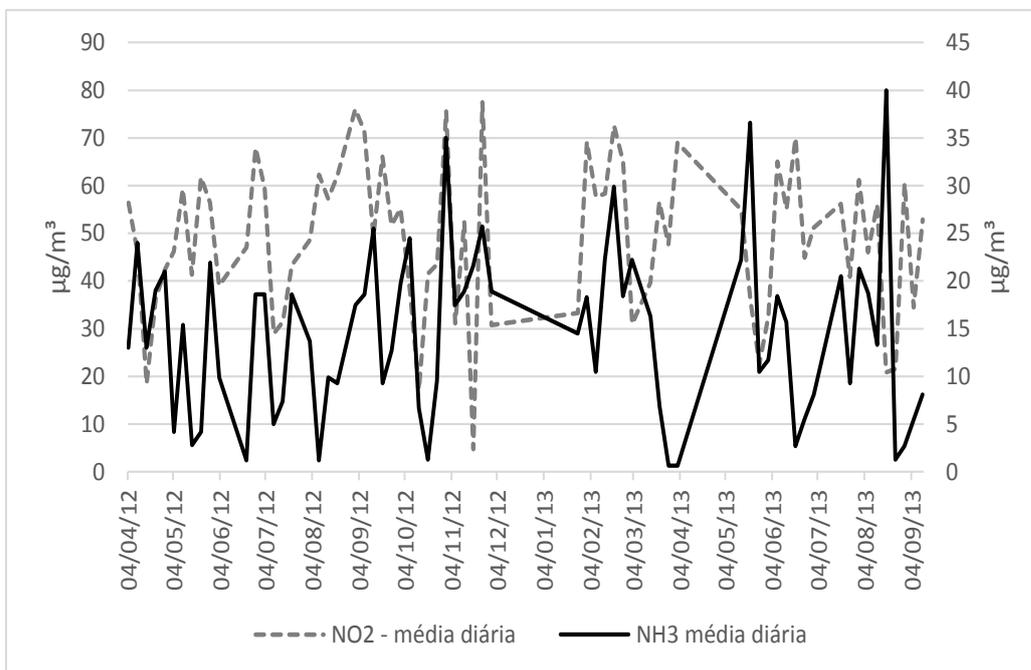


Apesar de a correlação ter sido melhor quando selecionado o período em que o comportamento das concentrações de amônia e CO foram semelhantes, ao observar as Figuras 14 e 21, que mostra as concentrações por dia da semana, nota-se que a distribuição não é parecida.

Para entender melhor o comportamento da amônia seria interessante conhecer o perfil horário das concentrações, como fez SAYLOR (2010) et al. onde encontraram um comportamento muito parecido entre a amônia e o CO.

A Figura 22 mostra a evolução das concentrações médias diárias de amônia e do dióxido de nitrogênio. Nota-se que, em alguns períodos, onde os valores de concentração de amônia são menores, as concentrações de dióxido de nitrogênio são mais elevadas.

Figura 22 - Concentrações médias diárias de NH₃ e NO₂ de abril/2012 a setembro/2013



Os óxidos de nitrogênio (NO_x) tem um papel importante no ciclo do nitrogênio na atmosfera e podem ser encontrados em diversas formas, entre elas o monóxido de nitrogênio (NO), cuja maior parte é emitida na atmosfera por processos de combustão, principalmente nos motores de combustão interna, e o dióxido de nitrogênio (NO₂) formado na atmosfera a partir de reações com o oxigênio (LENZI e FAVERO, 2009).

Normalmente assume-se que o dióxido de nitrogênio é responsável por apenas 5,0% em volume do total de NO_x emitido pelos escapamentos de veículos (CARSLAW e BEEVERS, 2005).

Assim fez-se a análise com o seu precursor o monóxido de nitrogênio (NO) e também com a soma dos dois (NO_x), que são medidos conjuntamente na Rede da CETESB.

No caso do NO e NO_x (Figuras 23 e 24), pode-se observar um comportamento parecido de maio a novembro/12 e novamente de maio a setembro/13.

Figura 23 - Concentrações médias diárias de NH₃ e NO de abril/2012 a setembro/2013

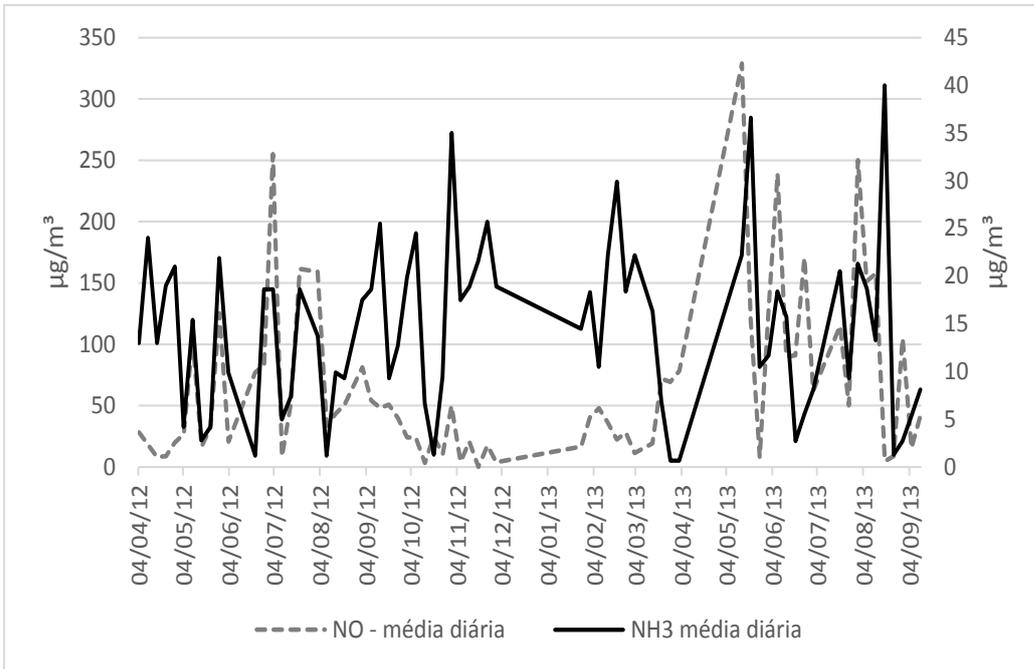
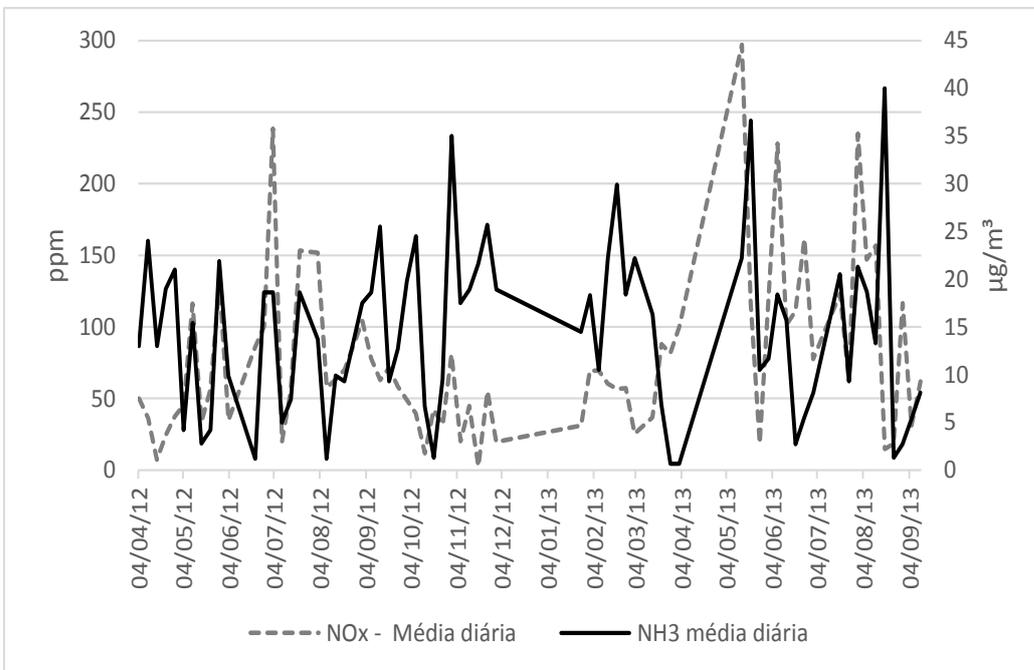
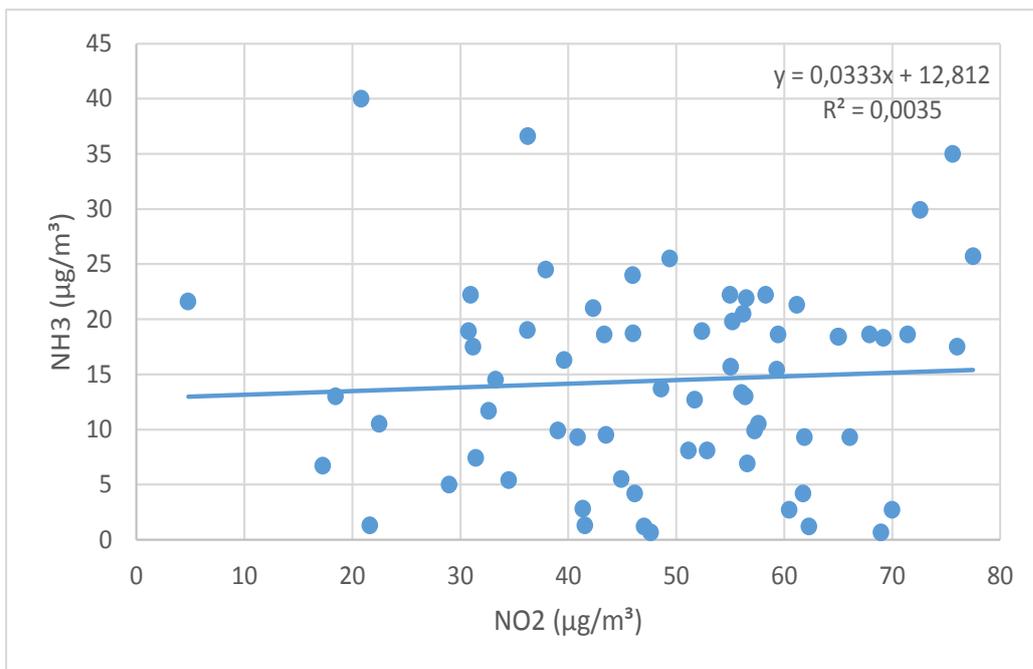


Figura 24 - Concentrações médias diárias de NH₃ e NO_x de abril/2012 a setembro/2013



A Figura 25 apresenta a dispersão entre as médias diárias de NH₃ e NO₂ no mesmo período. Foi encontrada uma correlação muito fraca entre os dois poluentes (r = 0,1), a mesma obtida para o NO e NO_x.

Figura 25 - Correlação entre as médias diárias de NH₃ e NO₂ no período de abril/2012 a setembro/2013



Ao comparar a amônia com os poluentes atmosféricos regulamentados (Fumaça, MP_{2,5}, CO e NO₂) e ainda com o NO e NO_x medidos na estação Pinheiros, observa-se que em alguns meses do ano há um comportamento semelhante entre eles, porém foi obtida uma correlação muito fraca em todos os casos. Portanto, não é possível identificar se a amônia atmosférica medida nessa estação é de origem veicular.

3.4. COMPARAÇÃO COM PARÂMETROS METEOROLÓGICOS

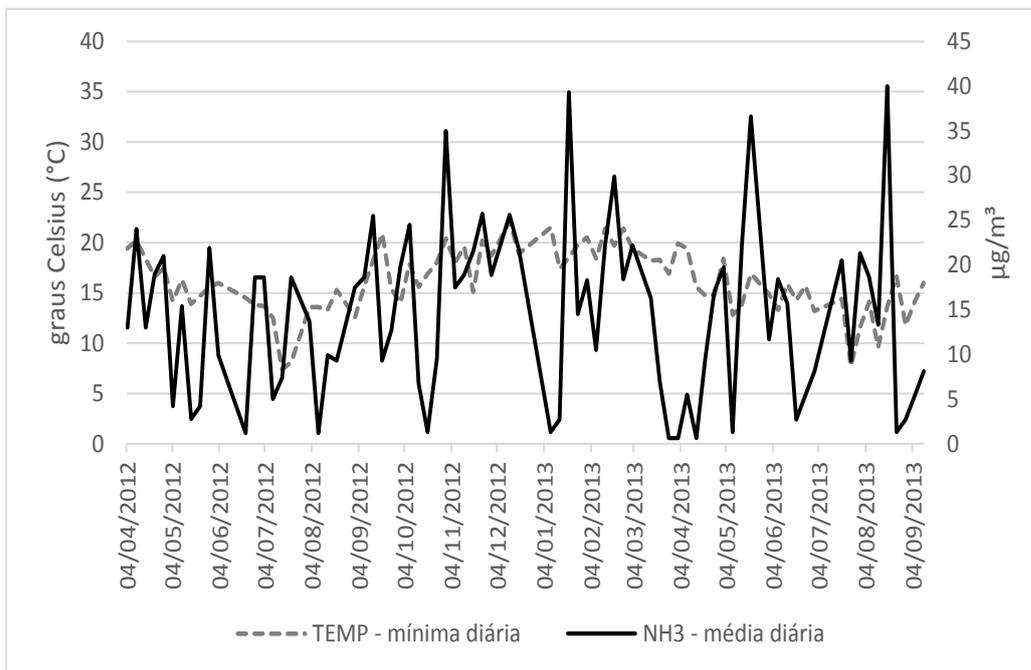
As condições da atmosfera são fortemente influenciadas pelas situações meteorológicas. O regime dos ventos, a umidade do ar, a radiação solar, a temperatura ambiente, a opacidade, a estabilidade atmosférica, a altura da camada de mistura e a ocorrência de chuvas são alguns fatores climáticos locais, que podem interferir no tempo de permanência dos poluentes na atmosfera. A circulação geral da atmosfera também interfere na dispersão, uma vez que a movimentação das grandes massas de ar afeta a circulação local (DAMILANO, 2006).

3.4.1. TEMPERATURA

A temperatura do ar constitui um parâmetro de interesse para o estudo da dispersão de poluentes. Temperaturas mais elevadas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados (convecção), gerando um eficiente arrastamento dos poluentes localizados dos níveis mais baixos para os níveis mais elevados da atmosfera. Por outro lado, temperaturas mais baixas não induzem aos movimentos verticais termicamente induzidos, o que permite a manutenção de poluentes nos níveis mais baixos da atmosfera (DAMILANO, 2006).

A Figura 26 mostra as concentrações médias diárias de amônia e as mínimas diárias de temperatura. Durante o período de monitoramento da amônia as menores temperaturas ocorreram em 15/07/2012 (7,4 °C) e 25/07/2013 (7,7 °C) e os valores de concentração de amônia também foram baixos nesses dias (7,4 µg/m³ e 9,3 µg/m³, respectivamente).

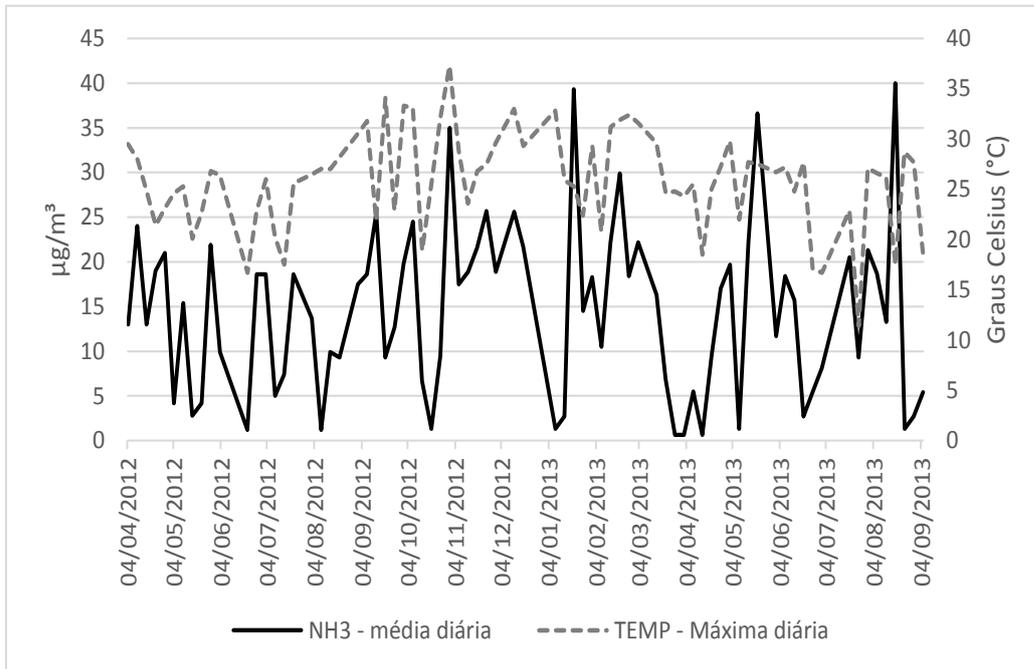
Figura 26 - Concentrações médias diárias de NH₃ e mínimas diárias de Temperatura de abril/2012 a setembro/2013



Como a literatura indica que a amônia tende a ser mais alta em períodos mais quentes, a Figura 27 mostra as concentrações médias da amônia juntamente com as médias das máximas de temperatura. Observa-se que em vários momentos da série as concentrações de amônia e máximas de temperatura apresentam uma tendência semelhante.

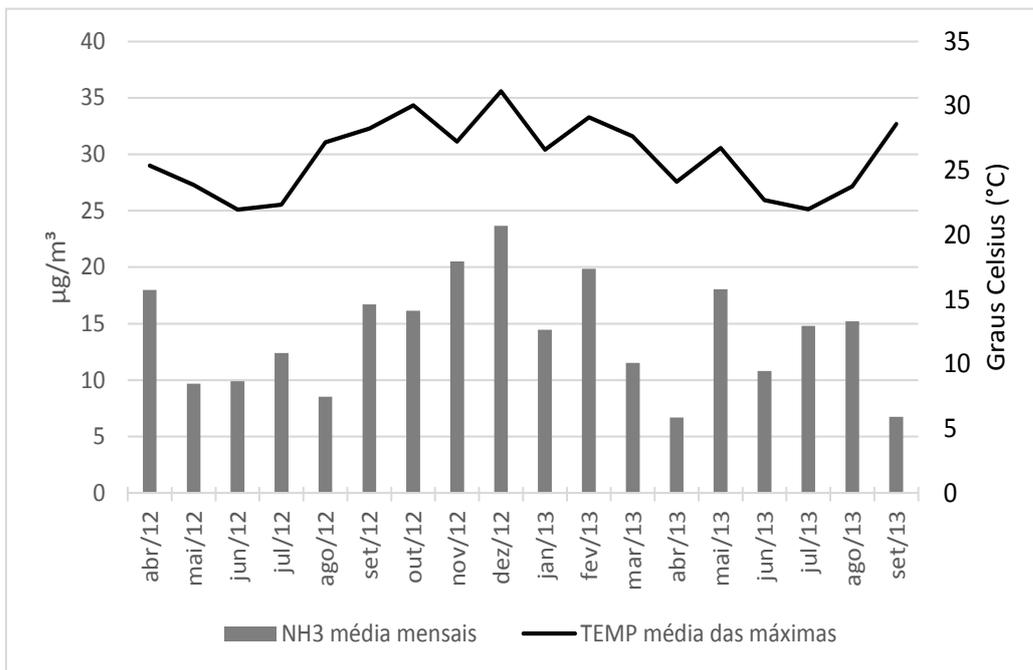
Observa-se também que quando ocorreu a máxima de temperatura (37,3 C° em 31/10/12) foi observado um valor de concentração de amônia elevado (35 µg/m³). Porém no dia em que ocorreu a máxima concentração de amônia em todo o período amostrado (18/08/13), a temperatura máxima foi apenas de 17,5 °C.

Figura 27 - Concentrações médias diárias de NH₃ e máximas diárias de Temperatura de abril/2012 a setembro/2013



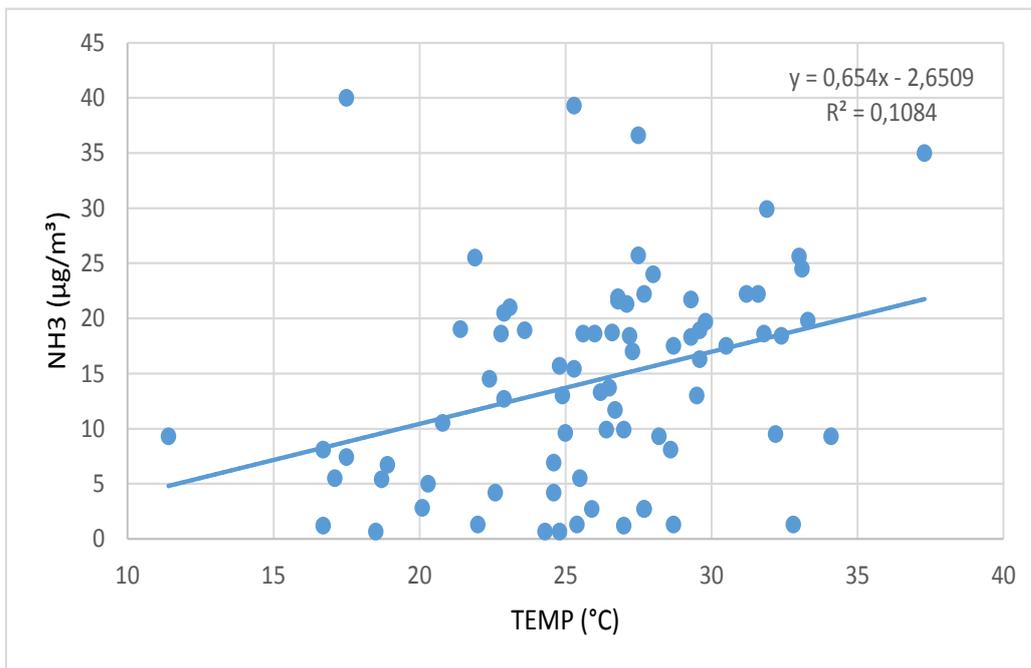
A Figura 28 mostra as médias mensais das concentrações de amônia juntamente com os valores médios mensais das máximas diárias de temperatura, onde observa-se a semelhança entre o comportamento da amônia e temperatura, onde as concentrações médias de amônia são mais elevadas nos meses mais quentes e mais baixas nos meses mais frios.

Figura 28 - Concentrações médias mensais de amônia e médias mensais das máximas diárias de temperatura entre abril de 2012 e setembro de 2013



Apesar de as concentrações de amônia e temperatura apresentarem tendência parecida ao longo da série, a Figura 29 mostra uma fraca correlação entre elas ($r = 0,3$), porém a melhor obtida entre todas as correlações efetuadas.

Figura 29 - Correlação entre as médias diárias de NH₃ e máximas diárias de Temperatura no período de abril/2012 a setembro/2013



Assim, percebe-se que a amônia não apresenta um comportamento típico de poluente primário, pois seria esperado que os valores de concentração fossem mais elevados no período de inverno onde, geralmente, piora a dispersão de poluentes, o que não ocorreu.

Por outro lado, foi possível observar que nos meses mais quentes as concentrações de amônia foram maiores, com exceção do dia em que ocorreu a máxima de todo o período em que a temperatura máxima foi baixa.

Estudos feitos por PERRINO (2002), PANDOLPI (2012) e RECHE (2015) sobre a amônia atmosférica sugeriram que as variações na temperatura ao longo do ano, afetam substancialmente as emissões de amônia oriundas de atividades agropecuárias ou de fontes como: aterros sanitários, lixeiras, esgotos, etc., pois sua volatilização é muito sensível à temperatura do ar.

Sabendo que a amônia é também originada da biodegradação de matéria orgânica nitrogenada (SCHIRMER e LISBOA, 2008) e que as fontes de nitrogênio nas águas naturais são diversas, sendo que os esgotos sanitários constituem, em geral, a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico (CETESB, 2015d), uma possível fonte de emissão de amônia na região de Pinheiros seria o próprio Rio Pinheiros, classificado como rio classe 4, que fica a, aproximadamente, 350 metros da estação de monitoramento da CETESB utilizada neste estudo.

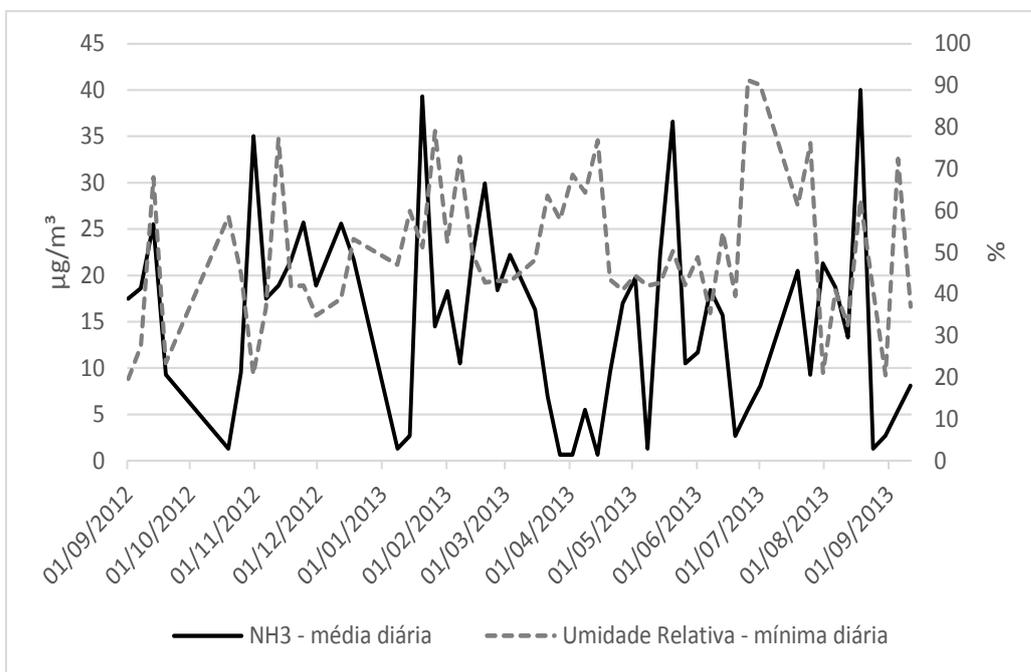
3.4.2. UMIDADE RELATIVA DO AR

A umidade relativa do ar é um parâmetro meteorológico que caracteriza o tipo de massa de ar que está atuando sobre a região. Os dados de umidade relativa do ar utilizados neste estudo são da estação Marginal Tietê-Ponte dos Remédios, por serem os melhores dados disponíveis no mesmo período de monitoramento da amônia.

Ao analisar os dados de umidade diários, observou-se que os valores máximos diários ficam entre 70 e 100%, não sendo possível analisar uma variação entre eles. Assim, optou-se por utilizar os dados de percentuais mínimos diários onde a variação entre os dias secos e úmidos é mais visível. Esses dados são apresentados na Figura 30.

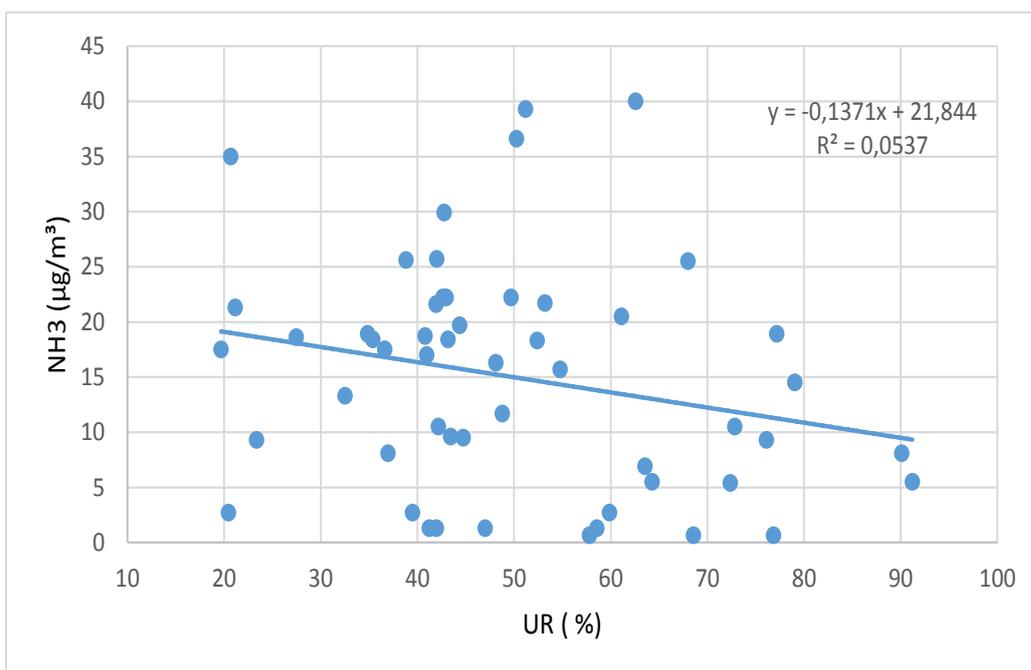
Observa-se que, em alguns momentos da série, os dias com os maiores percentuais de umidade relativa do ar, apresentaram valores baixos de concentração de amônia (Por exemplo: os dias 25/6/13 e 01/07/13 apresentaram 91,2 e 90,1% de umidade relativa e 5,5 e 8,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de amônia, respectivamente). Nos dias em que as concentrações de amônia foram mais altas (20/01, 20/05 e 18/08/13), os percentuais de mínimos diários de umidade relativa do ar estavam em torno de 55%.

Figura 30 - Concentrações médias diárias de NH_3 da estação Pinheiros e percentuais de umidade relativa do ar mínimos da estação Marginal Tietê-Ponte dos Remédios de agosto/2012 a setembro/2013



A Figura 31 apresenta a dispersão entre as médias diárias de NH_3 da estação Pinheiros e os percentuais mínimos de umidade relativa do ar medidos na estação Marginal Tietê-Ponte dos Remédios. Foi obtida uma correlação negativa ($r = -0,2$) entre as variáveis, indicando que as concentrações de amônia são inversamente proporcional à umidade relativa. Como a amônia é muito solúvel em água, o aumento da umidade relativa do ar deve facilitar sua remoção.

Figura 31 - Correlação entre as concentrações médias diárias de NH_3 da estação Pinheiros e percentuais de umidade relativa do ar mínimos da estação Marginal Tietê-Ponte dos Remédios de agosto/2012 a setembro/2013



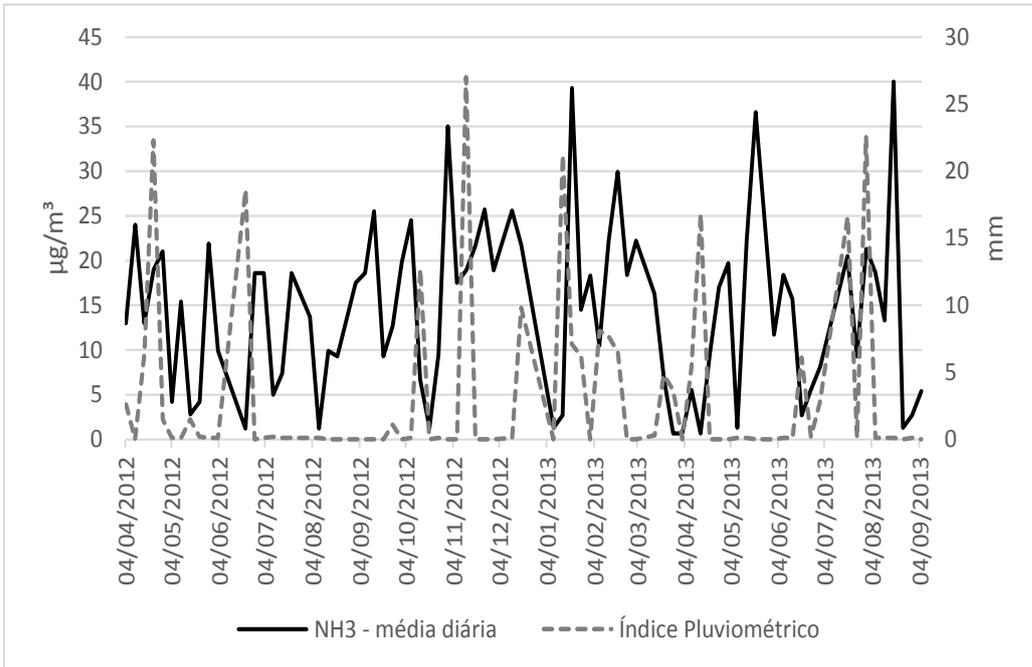
3.4.3. PRECIPITAÇÃO

Outro fenômeno importante na dispersão dos poluentes são as chuvas, elas “lavam” a atmosfera decantando não só os particulados, mas também ajudam na dissolução de gases (ROMÃO et al., 2015).

Como a amônia é muito solúvel em água é esperado que seu comportamento na atmosfera esteja intimamente ligado à ocorrência de precipitação. A Figura 32 mostra o perfil das concentrações médias diárias de amônia e o índice pluviométrico medido na estação do Sistema Cantareira no município de São Paulo (SABESP, 2015).

Observa-se que dos quatro dias onde ocorreram as máximas concentrações de amônia, em três deles não ocorreu a presença de chuva e por outro lado, nos quatro menores valores diários de concentração de amônia em três dias ocorreu a presença de chuva.

Figura 32 - Concentrações médias diárias de NH₃ da estação Pinheiros e índices pluviométricos da estação do Sistema Cantareira no município de São Paulo de agosto/2012 a setembro/2013



Ao analisar a influência dos parâmetros meteorológicos no comportamento da amônia, é possível observar a influência da temperatura e da chuva nos valores de concentração, porém somente a temperatura, umidade e precipitação não explicam todas as situações registradas.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Analisando os resultados das concentrações de amônia medidas entre abril/12 e setembro/13 no bairro de Pinheiros, no município de São Paulo, pode-se concluir que:

- O valor médio das concentrações de amônia no período estudado é muito próximo aos encontrados em cidades como Santiago, Roma, Cidade do México e Xi'an e menor do que o encontrado em Pequim. Vários autores que realizaram estudos sobre a amônia atmosférica em centros urbanos consideram as emissões veiculares como fontes importantes nas concentrações de amônia observadas.
- Os resultados de correlação entre as concentrações de amônia e os poluentes conhecidos de origem veicular foram muito fracos, não sendo possível afirmar qual a contribuição das emissões veiculares nas concentrações observadas.
- Os resultados de correlação entre as concentrações de amônia e os parâmetros meteorológicos, apesar de fracos, foram melhores dos que os observados com os poluentes, porém não explicam todas as situações analisadas.
- Os resultados indicam haver um aumento das concentrações médias de amônia nos meses mais quentes, provavelmente em decorrência do aumento de sua volatilização.
- A análise com os dias em que ocorreu precipitação indicam que esta pode ter um papel importante na remoção da amônia na atmosfera, o que é explicado pela sua solubilidade com água.
- Para afirmar que o Rio Pinheiros, possível fonte de biodegradação de matéria orgânica próxima à estação de monitoramento de amônia, é em parte responsável pelas concentrações observadas neste estudo, seria necessário um mapeamento de todas as possíveis fontes no entorno da estação e sua influência.
- Para identificar a possível fonte da amônia medida em determinado local, é necessário entender seu comportamento na atmosfera e também adequar a metodologia de amostragem para comparar com outros poluentes, por ex.: local e periodicidade das amostras.

- Os valores observados neste trabalho podem servir de base para um estudo futuro com objetivo de avaliar o impacto da introdução da tecnologia de pós-tratamento de emissões nos veículos pesados.
- O tema amônia atmosférica oriunda de fontes móveis tem despertado interesse de vários pesquisadores em diversos países. Devido à contribuição de amônia na formação do material particulado fino, é unânime a preocupação em ampliar o conhecimento deste poluente para quantificá-lo e conhecer melhor sua distribuição espacial.

Como recomendação, este estudo sugere que:

- Como a amônia é muito importante na formação do material particulado fino, que é um poluente que requer atenção, a continuidade do monitoramento da amônia é importante para aumentar a base de dados desse poluente.
- O monitoramento seja ampliado para outros locais, preferencialmente, abrangendo usos do solo diferentes para avaliar o comportamento da amônia na área urbana e áreas sem influência de tráfego.
- A amônia seja monitorada na área urbana próxima aos locais com grande circulação de veículos pesados, para avaliar a possível influência da tecnologia SCR.
- Verificar a conveniência do uso do método passivo de monitoramento, pois pode ser mais adequado para mapear as concentrações de amônia, aumentando a área de abrangência, com custo operacional baixo, porém para avaliar o comportamento da amônia juntamente com outros poluentes atmosféricos, métodos automáticos com monitoramento horário seriam mais adequados.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR ISO 1176**: Veículos rodoviários automotores - Massas - Vocabulário e códigos. Rio de Janeiro, 2006.

ABNT. **NBR 6601**: Veículos rodoviários automotores leves Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro, 2012.

ALBERTA ENVIRONMENT AND WBK & ASSOCIATES INC. **Assessment Report on Ammonia for Developing Ambient Air Quality Objectives.**, Vol. I, Canada, Jan. 2004. Disponível em: <<http://esrd.alberta.ca/air/objectives-directives-policies-and-standards/documents/AssessmentReport-VolI-Ammonia-Jan2004.pdf>>. Acesso em: maio 2013.

ATSDR. **Toxicological Profile for Ammonia**. Sep. 2004. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp126.pdf>>. Acesso em: maio 2015.

BEHERA, S.N., SHARMA, M. Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of PM_{2,5}: an environmental chamber study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 4, p. 1187-1197, may 2012.

BEHERA, S.N. et al. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science Pollution Research**, 2013. 20:80923-8131, DOI 10.1007/s11356-013-2051-9.

BELOTTI, L. **Efeitos cardiopulmonares da exposição ao material particulado fino (MP_{2,5}) proveniente do concentrador de partículas ambientais (CPA) na hipertrofia ventricular esquerda de ratos wistar**. Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciências pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BENTO, M.H.S. et al. Efeitos da poluição do ar causada por veículos automotores na saúde humana e no meio ambiente. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, ISSN 2176-7270 V. 4, No. 3, Página 19-34, dez. 2012.

BORSARI, Vanderlei. **Emissão de amônia de veículo automotor leve e sua importância para a saúde ambiental**. 2014. 176 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 18, de 06 de maio de 1986**. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores– PROCONVE. Com alterações posteriores. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=41>>. Acesso em: maio 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Com alterações posteriores. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: nov. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: maio 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 403, de 11 de novembro de 2008**. Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores– PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v. 145, n. 220, 12 nov. 2008. Seção 1, p. 92-93. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=12/11/2008&jornal=1&pagina=92&totalArquivos=120>>. Acesso em: set. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, Relatório Final**. Brasília, 2011a.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores**, Coleção Meio Ambiente, Série Diretrizes – Gestão Ambiental, nº 3 – pág 17-19, Brasília, 2011b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Documento. 2015.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf>. Acesso em: 26 abril 2015.

CANCEGLIERO, C.L.F; ALONSO, C.D. **Influence of Ammonia on the determination of sulfur dioxide using the hydrogen peroxid method.** In: 5th INTERNATIONAL CLEAN AIR CONGRESS, Argentina, 1979.

CANÇADO et al. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, 32 (Supl 1): S5-S11, 2006.

CAO J. J. et al. Characterization of Atmospheric Ammonia over Xi'an, China. **Aerosol and Air Quality Research**, Vol. 9, nº 2, pp. 277-289, 2009.

CARSLAW D.C.; BEEVERS S.D. Estimations of road vehicle primary NO₂ exhaust emission fractions using monitoring data in London. **Atmospheric Environment**, 39, 167–177, 2005.

CETESB. **Estudo de amônia na atmosfera de Cubatão - 1992.** São Paulo, 1993.

CETESB. **Amônia na atmosfera de Cubatão - 1998.** São Paulo, 1999. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: abril 2014

CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2001.** São Paulo, 2002. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: abril 2015

CETESB. **Material particulado inalável fino (MP_{2,5}) e grosso (MP_{2,5} - 10) na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo - (2000 – 2006).** São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: abril 2015

CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2008.** São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: abril 2015.

CETESB. **Emissão Veicular – curso interno**. São Paulo, 2011.

CETESB. **Revisão dos padrões de qualidade do ar e aprimoramento da gestão integrada da qualidade do ar no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2013a.
Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/tecnologia-ambiental/86-gt>.
Acesso em: 10 out. 2013.

CETESB. **Descrição Método de Nessler**, Documento elaborado pelo Setor de Amostragem e Análise do Ar, São Paulo, 2013b.

CETESB. **Emissões Veiculares no Estado de São Paulo – 2013**, São Paulo, 2014a.

CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2013**, São Paulo, 2014b.
Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em: abril 2015.

CETESB. **Classificação da representatividade espacial das estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB no Estado de São Paulo - Segunda etapa**. São Paulo, 2014c. Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/ar/relatorios/relatorio-classificacao-M1.pdf>. Acesso em: 08 abril 2015

CETESB. **Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2014**, Série Relatórios/CETESB, ISSN 0103-4103, São Paulo, 2015a.

CETESB. **Aquisição de dados de qualidade do ar – QUALAR**. São Paulo, 2015b.
<<http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/exportaDados.do?method=pesquisarInit>>. Acesso em: 22 jan. 2015.

CETESB. **Padrões e Índices. Padrões de qualidade do ar**. São Paulo, 2015c.
Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22- Padr?es-e-?ndices>. Acesso em: 16 abril 2015

CETESB. **Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade**. São Paulo, 2015d. Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/apendices-relatorio-aguas-superficiais-2013/Ap%C3%AAndice%20D%20-%20Significado%20Ambiental%20e%20Sanit%C3%A1rio%20das%20Vari%C3%A1veis%20de%20Qualidade%2029-04-2014.pdf>. Acesso em: maio 2015.

COLORADO STATE UNIVERSITY. **Ammonia best management practices (BMP) for livestock operations: impacts of ammonia**. Colorado, 2008.

Disponível em:

<<http://ammoniabmp.colostate.edu/link%20pages/impacts%20of%20ammonia.html#smog>>. Acesso em: abril 2015.

DAMILANO, D.C.R. **Estudo da influência da poluição atmosférica e das condições meteorológicas na saúde em São José dos Campos**. Relatório final de projeto de iniciação científica, (PIBIC/CNPq/INPE) - (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq) INPE, julho/2006.

DANNI-OLIVEIRA, I.M. Poluição do ar como causa de morbidade e mortalidade da população urbana. **R. RAÍGA**, n. 15, p. 113-126, Curitiba, 2008. Editora UFPR.

DIESELNET. **Emissions Standards**. Disponível em:

<<http://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php#stds>> Acesso em: 03 jan. 2014.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, São Paulo, jan./fev. 2004.

FERNANDES, J. S. et al. Poluição Atmosférica e efeitos respiratórios, cardiovasculares e reprodutivos na saúde humana. **Revista Médica de Minas Gerais**; 20(1):92-101, 2010.

FIGUEIREDO, S. A. **Avaliação técnico-econômica das principais tendências e alternativas do transporte rodoviário nacional sob o ponto de vista energético e ambiental**. 2013, 196 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FORNARO, A. et al. Determinação de amônia na atmosfera de São Paulo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas. **Resumos**.

Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0148/index.html>>.

Acesso em: 20 abr. 2013.

FOUNTOUKIS, C. et al. Thermodynamic characterization of Mexico City aerosol during MILAGRO 2006. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Vol. 9, 2141-2156, 2009.

GIL, A.C. **Como elaborar projetos de pesquisa**, 4ª edição. São Paulo: Atlas, 2002.
Disponível em:
<https://www.academia.edu/4405328/GIL_Antonio_Carlos_COMO_ELABORAR_PR_OJETOS_DE_PESQUISA_Copia>. Acesso em: abril 2015

HOBBS, P.V. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. United States of America: Cambridge University Press, P. 23-25, 2000.

HRISTOV, A.N. Technical note: Contribution of ammonia emitted from livestock to atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}) in the United States. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 6, p. 3130-3136, June 2011. DOI 10.3168/jds.2010-3681.

IANNIELLO, A. et al. Occurrence of gas phase ammonia in the area of Beijing (China). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Vol. 10, 9487-9503. 2010.

IPCS/INCHEM. **Environmental Health Criteria 54 - Ammonia**. Genebra, 1986.
Disponível em:
<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm#SectionNumber:1.3.>>. Acesso em: 16 mar. 2015.

LEIVA G., M.A. et al. Estimating the uncertainty in the atmospheric ammonia concentration in an urban area using Ogawa Passive Samplers. **Microchemical Journal**, 110, 340-349, 2013.

LENZI, E.; FAVERO L.O.B. **Introdução à Química da Atmosfera – ciência, vida e sobrevivência**, capítulo 7, Compostos Inorgânicos Gasosos na Atmosfera, editora LTC, 2009.

LIVINGSTON, C. et al. Ammonia emissions from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South coast Air Basin. **Atmospheric Environment**, 2009. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.04.009.

LUZ, H.A.S; MATOS, M. **Sistema de redução catalítica de NOx com injeção de ureia**. Monografia apresentada para conclusão do Curso de Tecnologia em Eletrônica Automotiva, FATEC Santo André. Santo André, 2013.

MENDES, F.E. **Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil**. Tese submetida ao Programa de pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências em Planejamento Energético. Rio de Janeiro, março 2004.

MENG, Z.Y. et al. Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing, China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 11, 6139–6151, 2011.

OME. **Ontario's ambient air quality criteria**, April 2012. Disponível em: <<http://www.airqualityontario.com/downloads/AmbientAirQualityCriteria.pdf>>. Acesso em: maio 2015

OLMO, N.R.S. **Poluição atmosférica e exposição humana: a evolução científica epidemiológica e sua correlação com o ordenamento jurídico**. Tese para obtenção do título de doutor em Ciências pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

PAIXÃO, E. V. **Inspeção Veicular: Contribuição do Catalisador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.

PANDOLPI, M. et al. Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 12, 7557-7575, 2012.

PEREIRA, F.A.C et al. Air pollution lung tumors in urethane treated mice. **CLINICS**, 66(6):1051-1054, 2011. Disponível em: <<http://producao.usp.br/handle/BDPI/9889>>. Acesso em: abril 2015. Downloaded from: Biblioteca Digital da Produção Intelectual - BDPI, Universidade de São Paulo

PERRINO, C. et al. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5385-5394, 2002.

PHAN, N.T. et al. Analysis of ammonia variation in the urban area. **Atmospheric Environment**, v. 65, p. 177-185, 2013.

PINDER, R.W. et al. Environmental impact of atmospheric NH₃ emissions under present and futures conditions in the eastern United States. **Geophys. Res. Lett.**, 35, L12808, doi: 10.1029/2008GL033732, 2008.

PUCHALSKI M.A., et al. Passive ammonia monitoring in the United States: Comparing three different sampling devices. **J. Environ. Monitoring**, 13, 3156, 2011.

RECHE, C. et al. Urban NH₃ levels and sources in six major Spanish cities. **Chemosphere**, Vol. 119, 769-777, 2015.

RIBEIRO, A.A. **Estudo de correlação das internações hospitalares por câncer, poluição relacionada ao tráfego e nível sócio-econômico no município de São Paulo**. Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciências pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

ROMÃO, M. et al. **Uso da Meteorologia no controle da poluição do ar**. Vento Noroeste - Meteorologia & Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.luzimarteixeira.com.br/wp-content/uploads/2011/03/metereologia-e-poluicao.pdf> Acesso em junho 2015.

SABESP. **Situação dos Mananciais. Índices Pluviométricos**.

Disponível em: <http://www2.sabesp.com.br/mananciais/DivulgacaoSiteSabesp.aspx> Acesso em julho 2015.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto n ° 59113, de 23 de abril de 2013**. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/norma/?id=170057>>. Acesso em: nov. 2014.

SÃO PAULO (Cidade). Informações sobre o município de São Paulo. Disponível em: <http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/cultura/bibliotecas/bibliotecas_bairro/bibliotecas_a_l/alceu/index.php?p=82>

SÃO PAULO (Cidade). Informações sobre o município de São Paulo. Disponível em: <http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/subprefeituras/upload/pinheiros/arquivos/tabela_26-populacao_recenseada_e_estimada-2000_a_2010.pdf>. Acesso em: maio 2015.

SÃO PAULO (Cidade). Mapa do Município de São Paulo. Sem escala. Disponível em: <<http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/subprefeituras/subprefeituras/mapa/index.php?p=14894>>. Acesso em: maio 2015.

SAYLOR, R.D. et al. Continuous gaseous and total ammonia measurements from the southeastern aerosol research and characterization (SEARCH) study. **Atmospheric Environment**, 44, 4994-5004, 2010.

SCANIA DO BRASIL. Tecnologia Scania SCR. Disponível em: <<http://www.scania.com.br/caminhoes/tecnologia-do-veiculo/scania-scr/>> Acesso em: 28 set 2015.

SCHIRMER, W.N.; QUADROS, M.E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. **REVSBAU: Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, v. 5, n. 1, p. 25-42, 2010. Disponível em: <http://www.revsbau.esalq.usp.br/artigos_cientificos/artigo102-publicacao.pdf>. Acesso em: nov. 2014.

SCHIRMER, W. N., LISBOA, H. M. Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. **Revista Tecno-Lógica**, v. 12 n. 2, p. 37-46, Santa Cruz do Sul, jul./dez. 2008.

SEADE. **Principais Indicadores do Município de São Paulo**. Disponível em: <http://produtos.seade.gov.br/produtos/msp/tabela_sintese.htm> Acesso em: 25 maio 2015.

SEADE. **Projeções Populacionais**. Disponível em: <http://produtos.seade.gov.br/produtos/perfil_regional/index.php>. Acesso em: Acesso em: 25 maio. 2015.

SHARMA S.K. et al. Characteristics of ambient ammonia over Delhi, India. **Meteorol Atmos Phys**, 2014. 124:67–82 - DOI 10.1007/s00703-013-0299-8.

SILVA FILHO M. V. et al. Ammonia determination in a roadway tunnel of the metropolitan area of Sao Paulo, Brasil. **Geophysical Reserch Abstracts**, Vol. 14, EGU2012-3780-1, 2012. EGU General Assembly, 2012.

SOUZA, A. A. **O Uso da Simulação no Desenvolvimento de Motores Diesel.** Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado, 2010.

SUTTON, M. Atmospheric Ammonia: Detecting emission changes and environmental impacts. In: Scope and overview of the UNECE Expert Workshop in ammonia. Leith, Edinburg, 4-6, December 2006.

SUTTON, M. et al. Towards a climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition. **Phil Trans R Soc B**, 368: 20130166, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0166>>. Acesso em: jun. 2014.

TANNER, P. A. Vehicle-related ammonia emissions in Hong Kong. **Environ Chem Lett**, 7:37-40. DOI 10.1007/s10311-007-0131-0, 2009.

THÖNI, L. et al. Ammonia monitoring in Switzerland and with passive samplers: patterns, determinants and comparison with modelled concentrations. **Environmental Monitoring and Assessment**, Netherlands, 98: 93-107, 2004.

TORO, R.A. et al. Urban Atmospheric Ammonia in Santiago City, Chile. **Aerosol and Air Quality Research**, Vol. 14: 33-44, 2014. ISSN: 1680-8584 print / 2071-1409 online doi: 10.4209/aaqr.2012.07.0189.

WHO. **Environmental Health Criteria 213.** Genebra, 1999. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/ehc_213_part_1.pdf?ua=1>. Acesso em: maio 2015.

WHO. **Air Quality Guidelines for Europe. Regional Office for Europe.** WHO Regional Publications, European Series, Nº. 91 Second Edition, Copenhagen, 2000. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>. Acesso em maio 2015.

WHO. **Health effects of particulate matter.** Genebra, 2013. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf?ua=1>. Acesso em: maio 2015.

WHO. **Ambient (outdoor) air quality and health - Fact sheet N°313**. Genebra, 2014.
Disponível em:
<<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acesso em: 01 maio 2015.

YANAGI, Y. **Estudo da influência do material particulado na incidência e mortalidade por causa de câncer na cidade de São Paulo**. Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciências pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

YAO, X. et al. Is Vehicular Emission a Significant Contributor to Ammonia in the Urban Atmosphere? **Atmospheric Environment**, Vol. 80, 499-506, 2013.

ZBIERANOWSKI, A.; AHERNE J. Spatial and temporal concentration of ambient atmospheric ammonia in Southern Ontario, Canada. **Atmospheric Environment**, v. 62, p. 441-450, 2012.

ZHAN, T. **On-Road Motor Vehicle Emissions including NH₃, SO₂ and NO₂ - Final Report**. Prepared for the California Air Resources Board and the California, Environmental Protection Agency, Estados Unidos, 2009.