



Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas
DCA/IAG/USP

AGM5823 – Tópicos em química atmosférica

Material particulado (aerossol atmosférico)

Adalgiza Fornaro

Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG/USP

<adalgiza.fornaro@iag.usp.br>

Aerossóis atmosféricos são suspensões de partículas sólidas e/ou líquidas (excluindo gotas de nuvem) no ar que tem velocidade terminal desprezível (Atmospheric Science – An Introduction Survey, J.M. Wallace e P.V. Hobbs).

Material particulado (poeira)

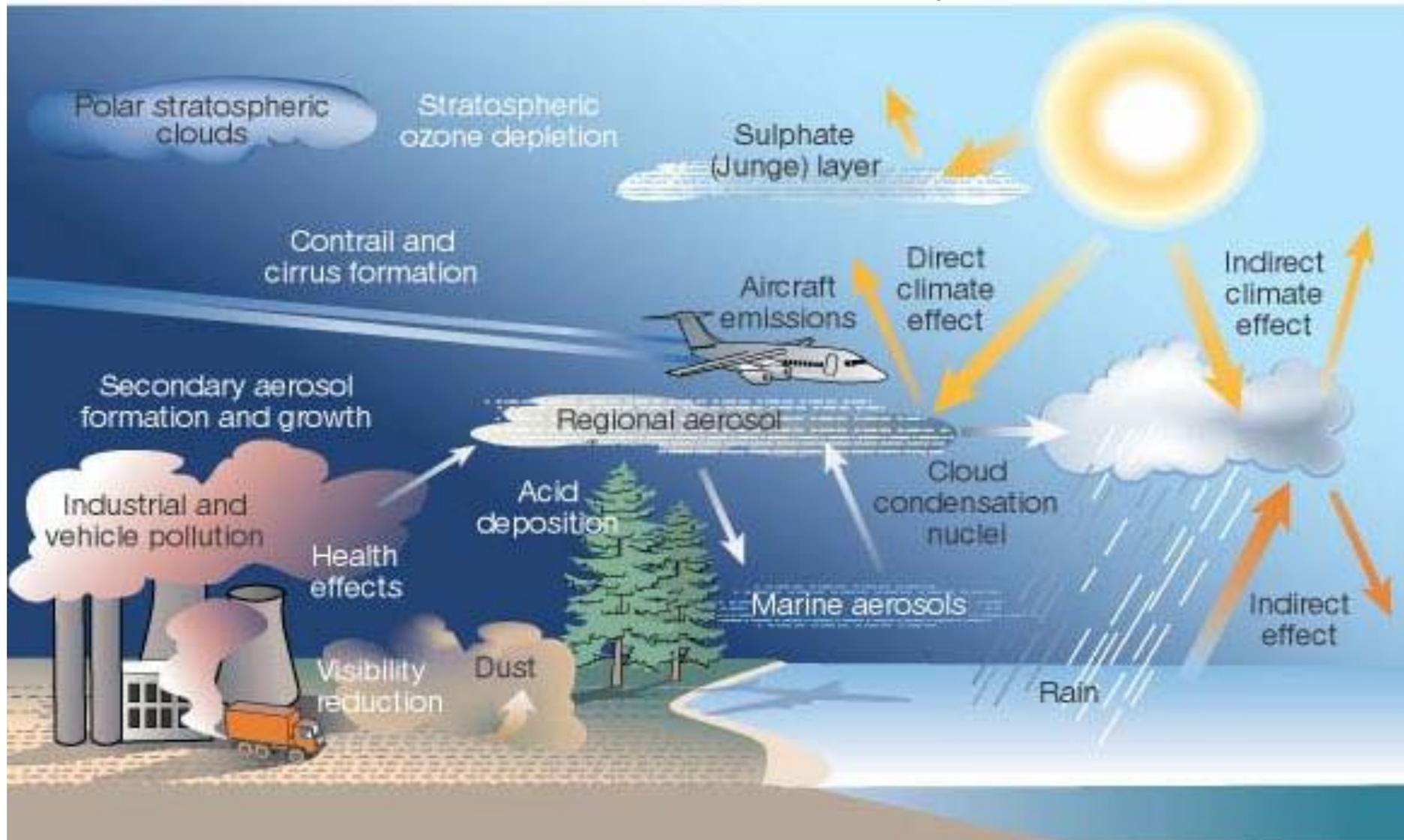
- Distribuição de tamanho
- Massa
- Número de partículas
- Composição química

Obelisco – Ibirapuera – São Paulo efeito do MP na visibilidade



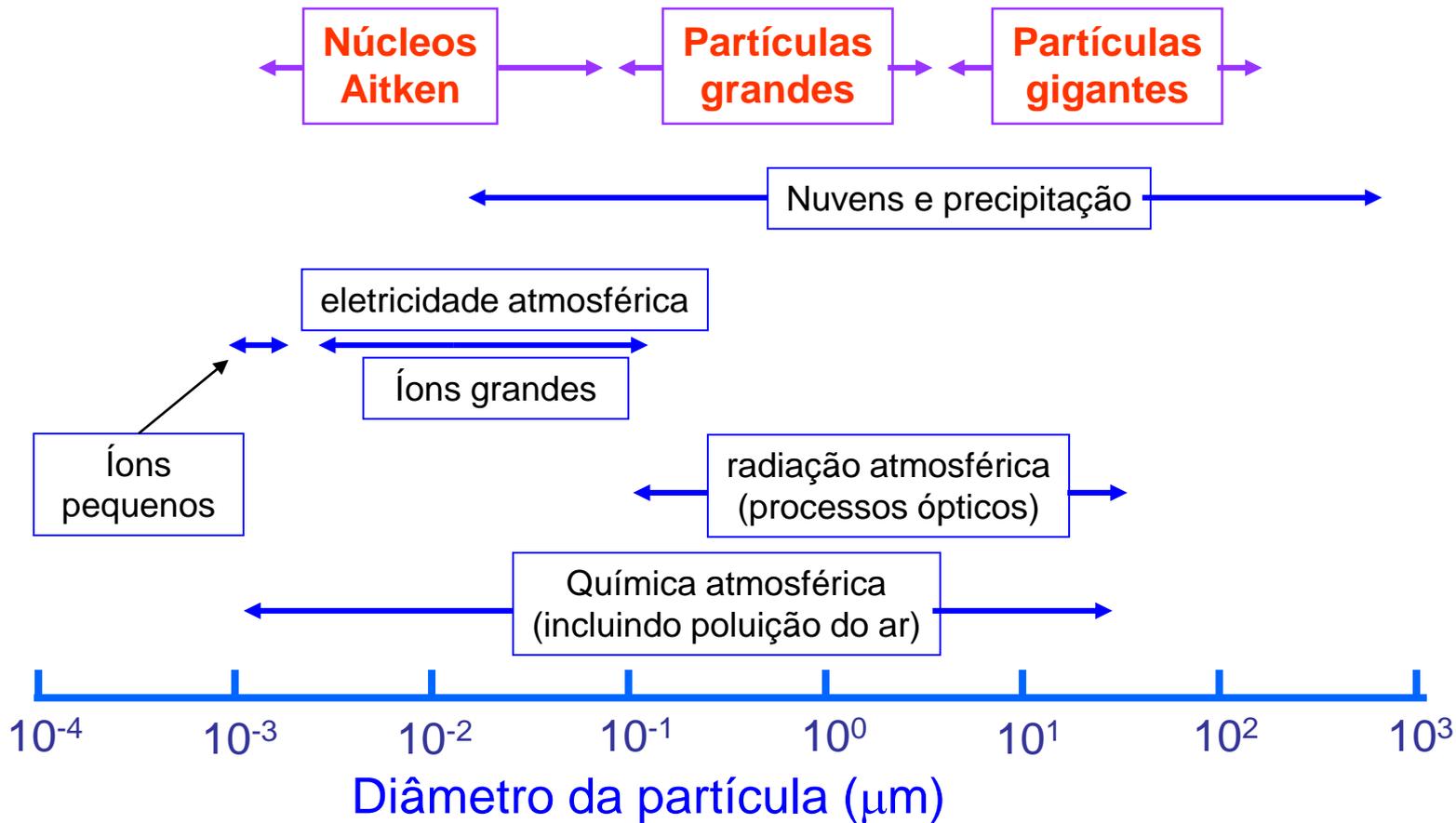
24 de junho de 2005
<http://www.uol.com.br>

Aerosol atmosférico: visão ampla



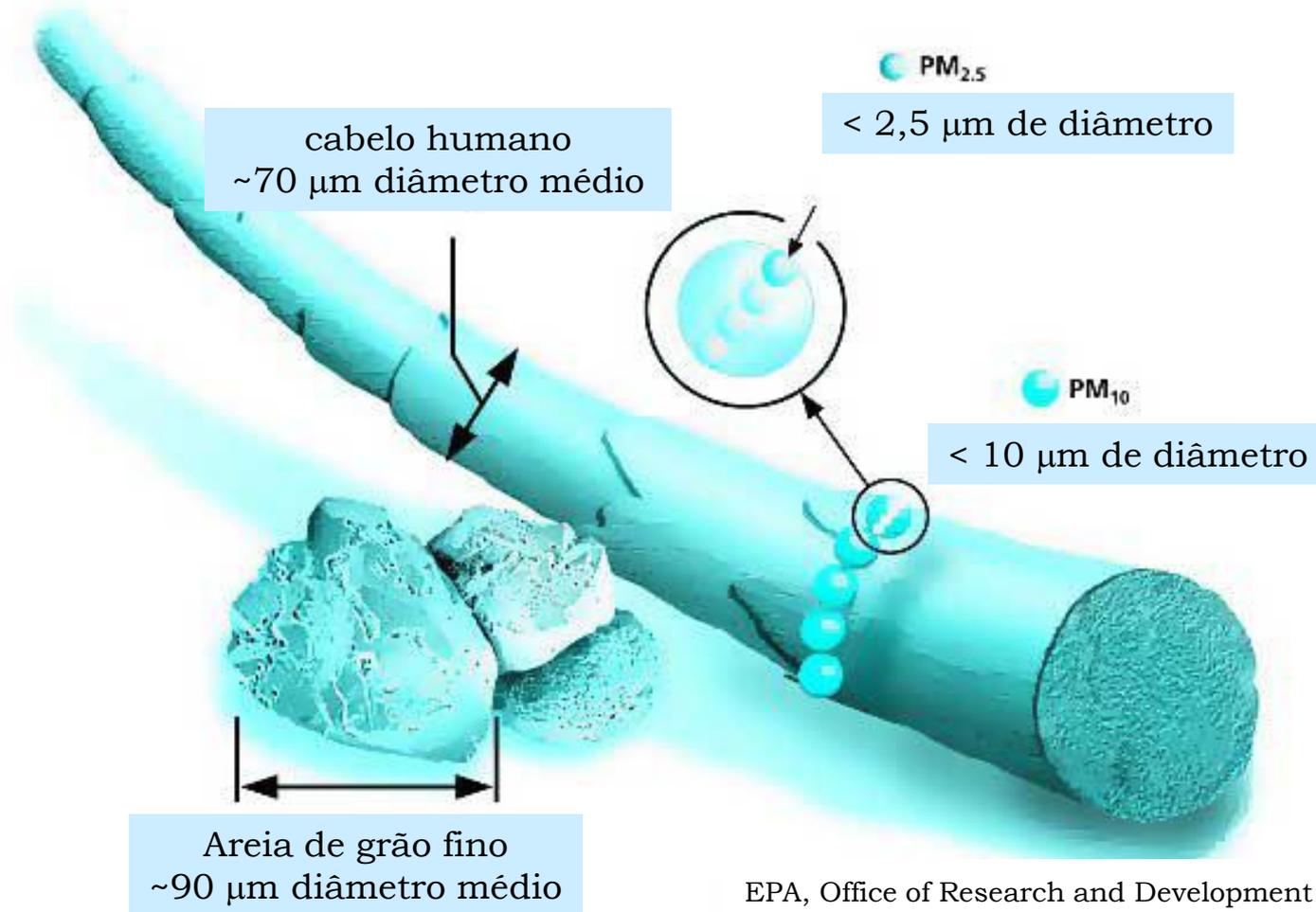
Definições:

- Aerossol é uma suspensão na fase gasosa de partículas sólidas ou líquidas.
- Aerossóis atmosféricos é o material constituído de pequenas partículas sólidas ou líquidas em suspensão no ar.
- Bioaerossol: aerossol de origem biológica.
(Exemplos: vírus, bactéria, fungos, esporos ,e pólenes)
- O tamanho do aerossol, em geral, é medido em unidades de micrometros (μm):
 - $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$
 - $1 \mu\text{m} = 10^4 \text{ angstrom } (\text{\AA})$
 - partículas finas ($<2 \mu\text{m}$) vs partículas grossas ($>2 \mu\text{m}$) (obs.: ou $<1 \mu\text{m}$)
 - partículas ultrafinas, $\text{MP}_{0,1}$ (diâmetro $<0,1 \mu\text{m} = 100\text{nm}$)
 - Material particulado inalável, MP_{10} (diâmetro $<10 \mu\text{m}$)
 - $\text{MP}_{2,5}$ (material particulado com diâmetro menor do que $2,5 \mu\text{m}$).

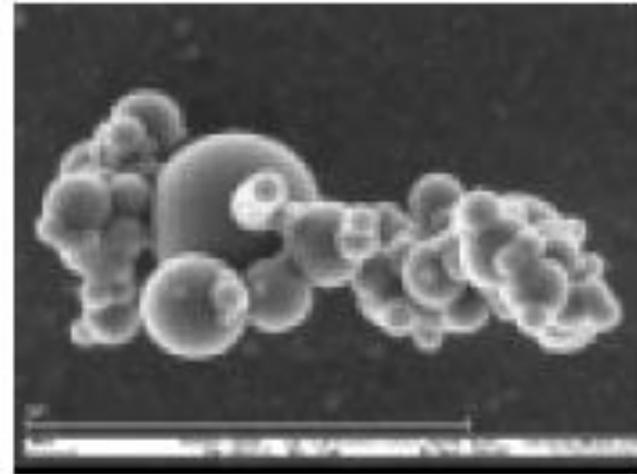
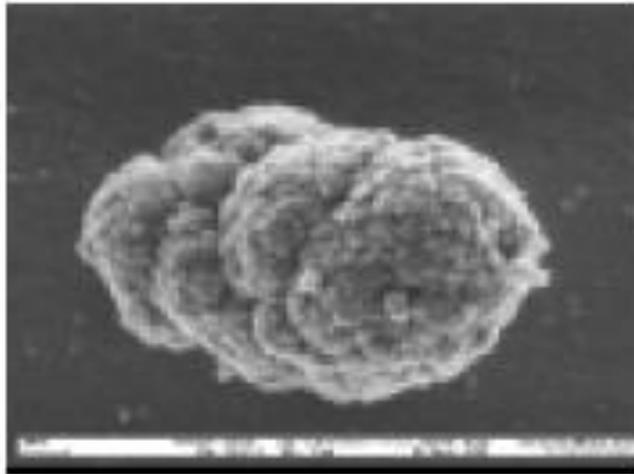
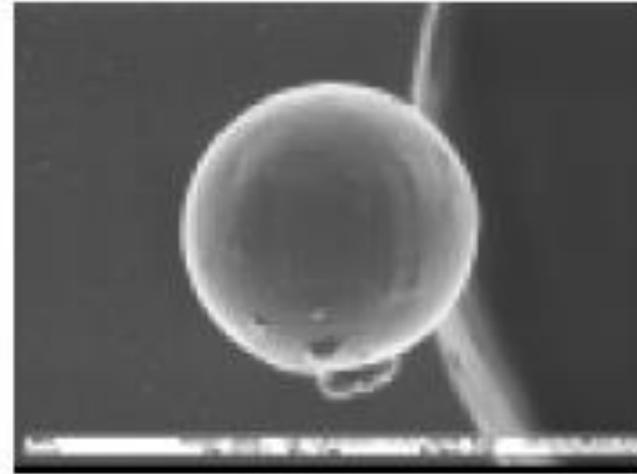
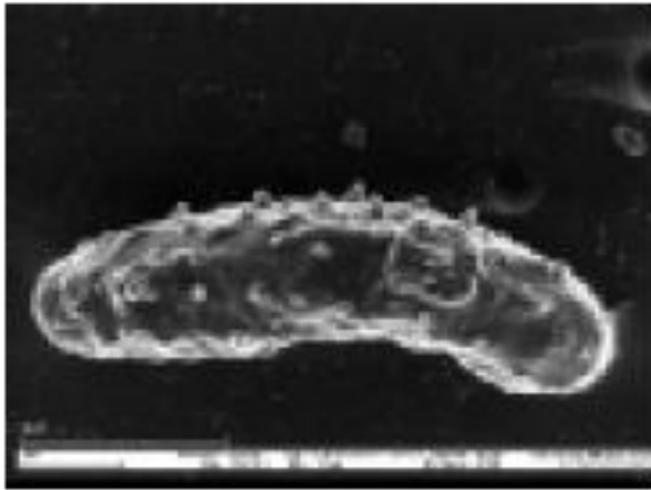


Classificação e comparação por tamanho das partículas atmosféricas

Comparação dos diâmetros de um fio de cabelo humano e areia com $PM_{2,5}$ e PM_{10}



EPA, Office of Research and Development



Source: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/>

Exemplos de imagens de partículas atmosféricas

Tamanho da partícula: diâmetro aerodinâmico

- Partículas atmosféricas são geralmente consideradas como tendo um raio ou diâmetro, ou seja, idealizadas como partículas esféricas.
- Na realidade, muitas partículas atmosféricas têm formas irregulares, portanto raios e diâmetros geométricos podem não ser significativos.
- Na prática, o tamanho das partículas de forma irregular é expresso em termos de algum tipo de diâmetro equivalente ou efetivo que dependem de propriedade físicas, em vez de propriedade geométrica.
- Diâmetro aerodinâmico é o mais usado para “diâmetro equivalente ou efetivo”.
 - É definido como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g/cm³) que tem a mesma velocidade terminal de queda no ar como a partícula em consideração.

$$D_a = D_g k \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}$$

D_a : aerodynamic Diameter

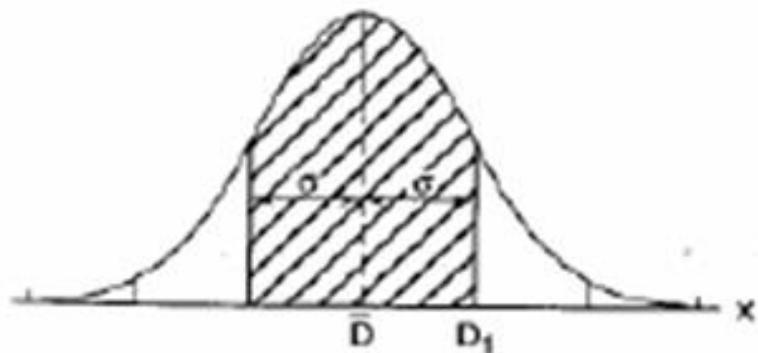
D_g : geometric diameter

k : shape factor, 1.0 in the case of a sphere

ρ_p : the density of the particle

ρ_0 : the reference density (1 g/cm³)

Descrição matemática de uma distribuição log-normal de partículas



Desvio padrão para uma distribuição normal, sendo que a área riscada representa 68% do total da área sob a curva.

$$\frac{dN}{d \ln D} = \frac{N_T}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln D - \ln \bar{D}_{gN})^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right],$$

The geometric number mean diameter, \bar{D}_{gN} , is related to the arithmetic mean of $\ln(\text{diameter})$:

$$\ln \bar{D}_{gN} = \frac{\sum n_j \ln d_j}{N_T}$$

Here n_j is the number of particles in a group whose diameters are centered around d_j . Thus $\ln \bar{D}_{gN}$ is really a weighted value of $\ln d$, where the weighting is by the number of particles in that size interval.

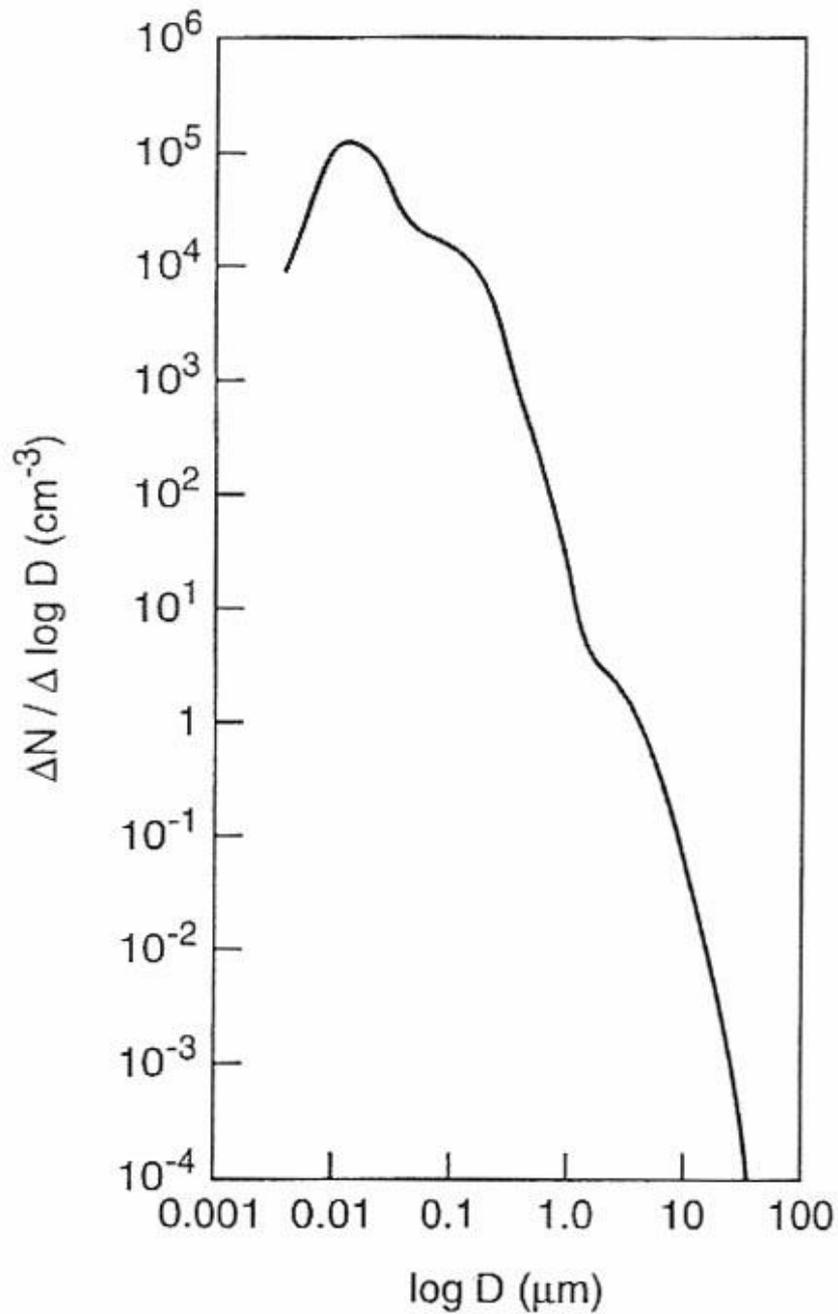
$$\ln \bar{D}_{gM} = \frac{\sum m_j \ln d_j}{M_T}$$

$$\ln \bar{D}_{gM} = \frac{(\pi\rho/6)\sum(n_j d_j^3) \ln d_j}{(\pi\rho/6)\sum n_j d_j^3} = \frac{\sum n_j d_j^3 \ln d_j}{\sum n_j d_j^3}$$

m_j is the mass of particles in group j having representative diameter d_j and M_T is the total mass in the sample, $M_T = \sum m_j$

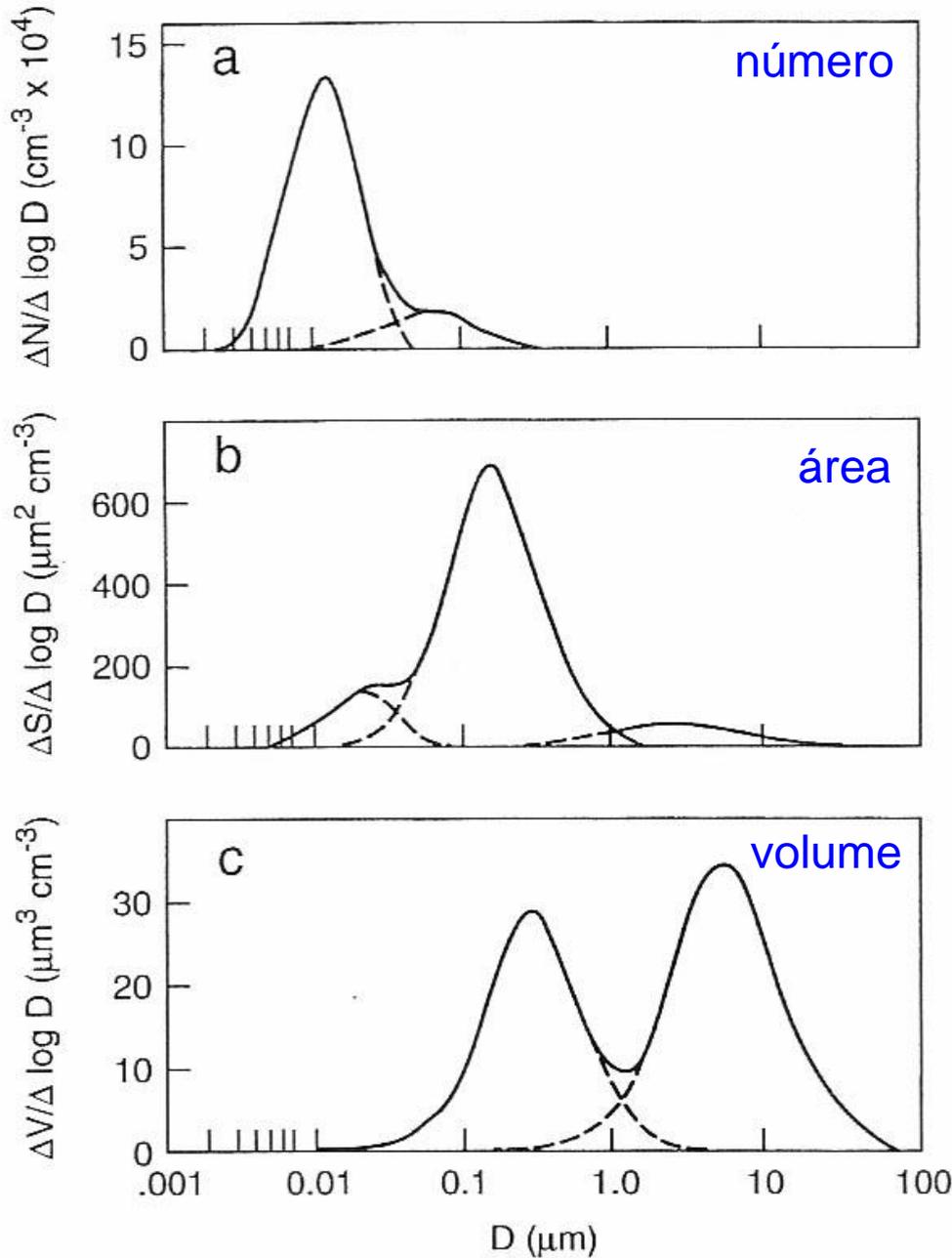
Modas de tamanho das partículas atmosféricas

- as curvas observadas de distribuição de tamanho do aerossol atmosférico indicam ser uma combinação de distribuições múltiplas diferentes → modas múltiplas
- Moda dos núcleos de Aitken: 0.01-0.08 μm
- Moda acumulação: 0.08-2 μm
- Moda grossa : 2-10 μm



Distribuição de número ($\Delta N / \Delta \log D$) versus diâmetro ($\log D$) para um modelo de aerossol urbano típico.

Distribuição de número, área e volume para um modelo de aerossol urbano típico.



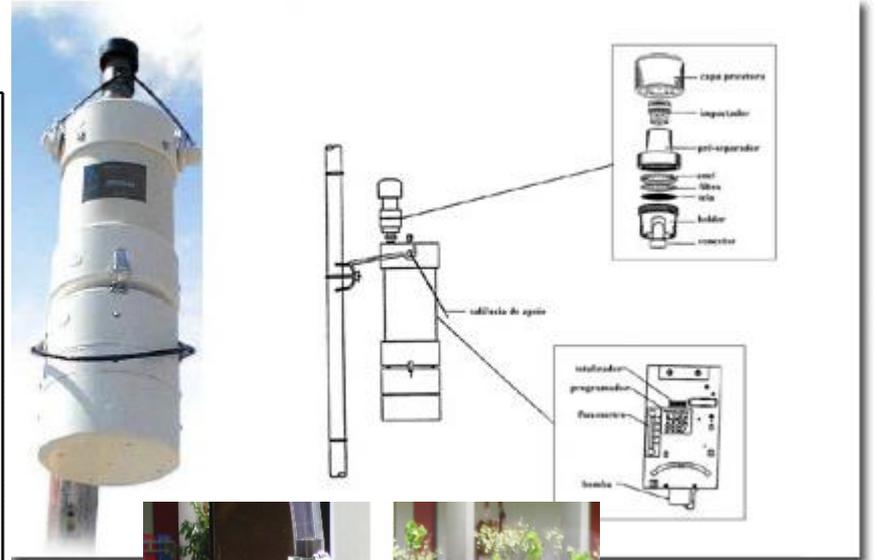
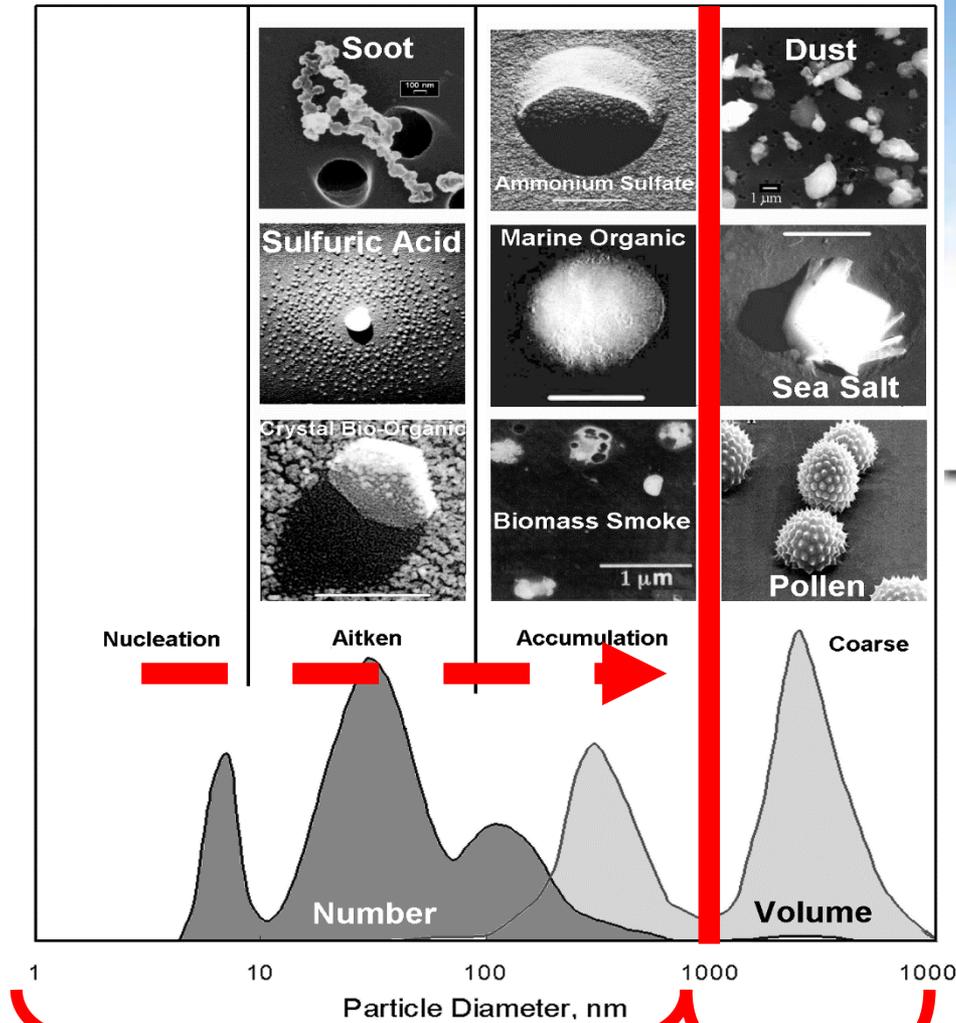
A área sob a curva resulta no **número total de partículas** na faixa de tamanho.

A área sob a curva resulta na **área superficial total de partículas** na faixa de tamanho.

A área sob a curva resulta no **volume total de partículas** na faixa de tamanho.

As distribuições de área e volume são importantes para reações de gases na superfície ou mesmo reações dentro da partícula.

MATERIAL PARTICULADO

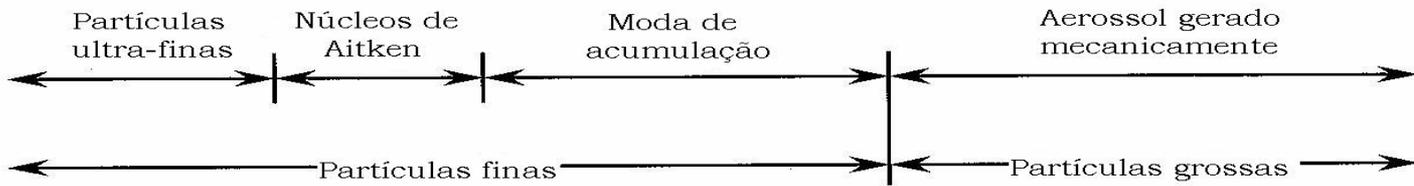
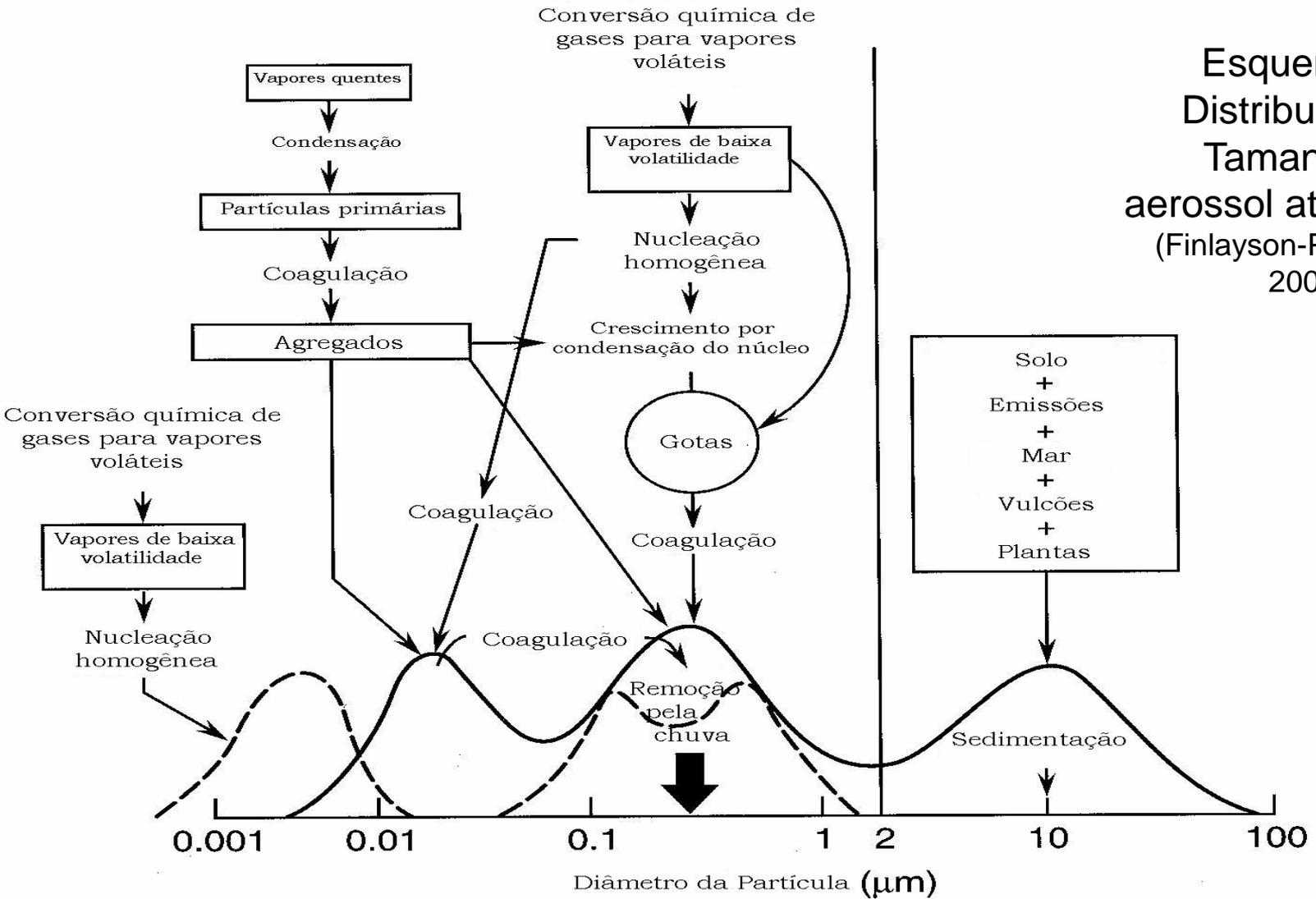


Partículas Finas

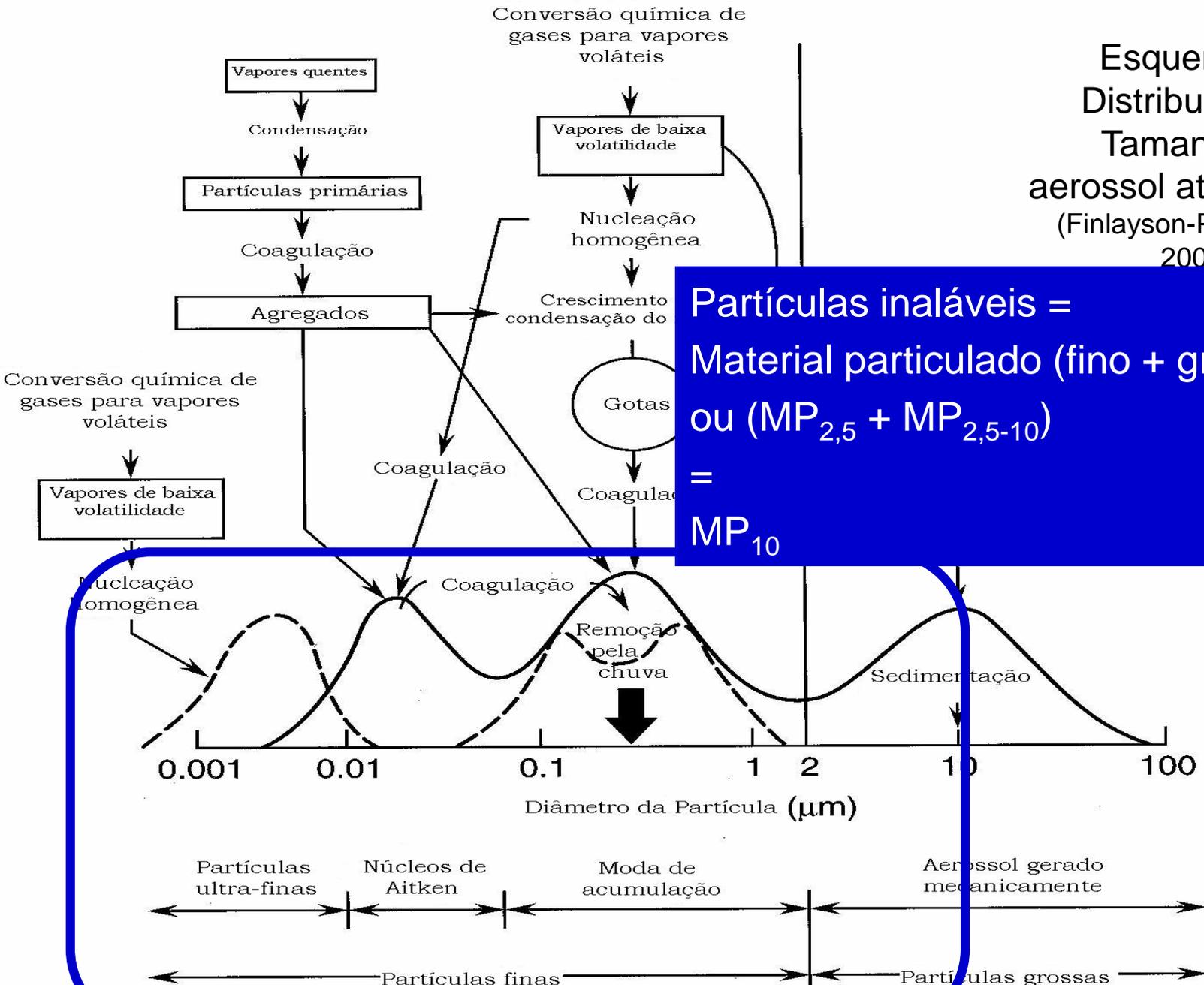
Partículas Grossas

Esquema da Distribuição de Tamanho do aerossol atmosférico.

(Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).



Esquema da Distribuição de Tamanho do aerossol atmosférico. (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).



Partículas inaláveis =
 Material particulado (fino + grosso)
 ou (MP_{2,5} + MP_{2,5-10})
 =
 MP₁₀

AEROSSÓIS e VISIBILIDADE: MP₁₀ em BEIJING 2008

WHO Guideline: 50 µg/m³
averaged over 24 hrs



8 µg/m³
12 July

26 µg/m³
15 July

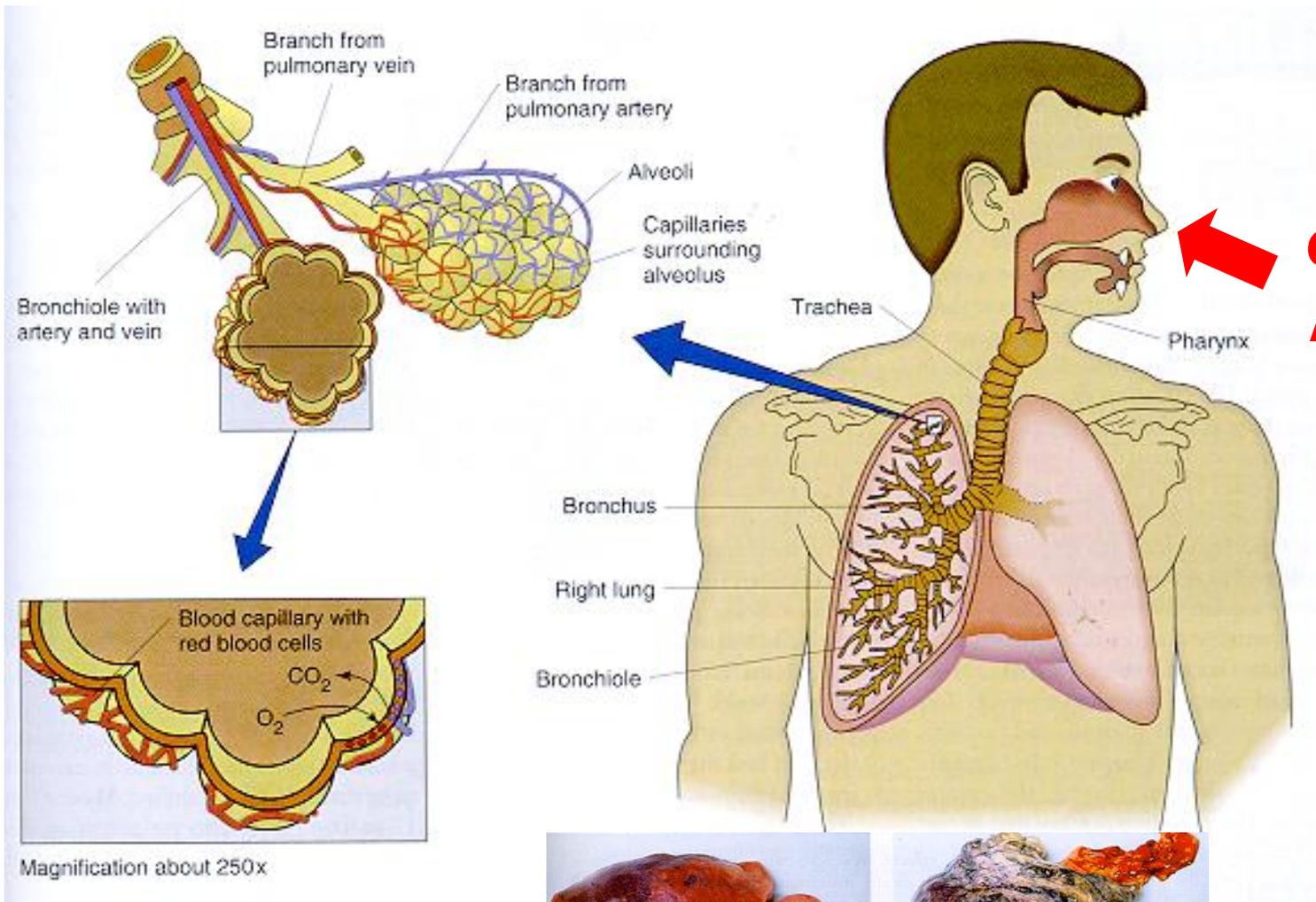
32 µg/m³
20 July

104 µg/m³
5 August

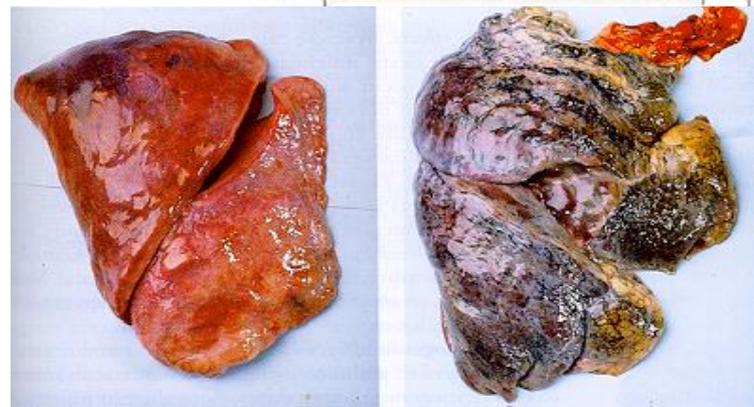
191 µg/m³
7 August

278 µg/m³
10 August

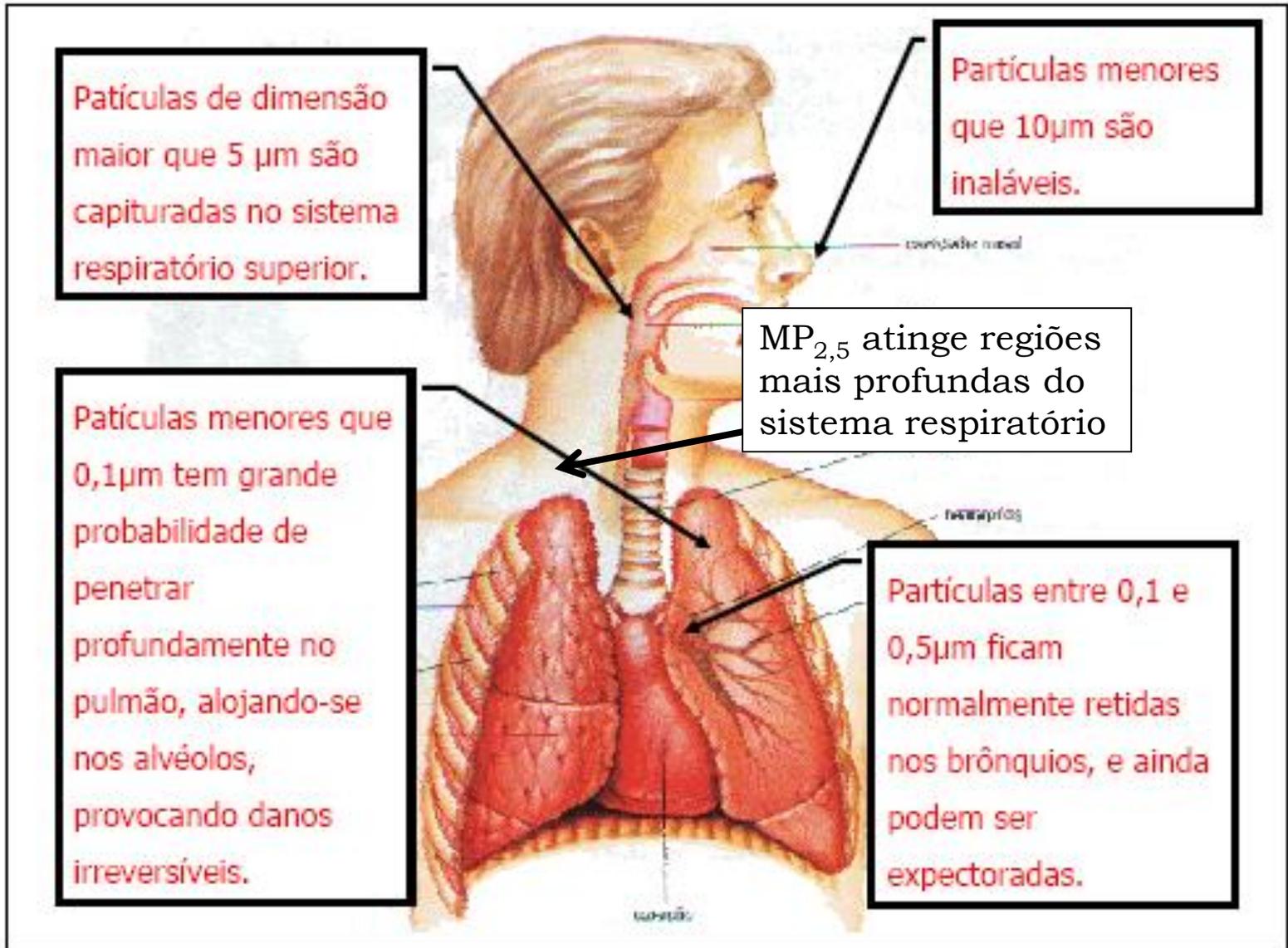
Efeitos da poluição do ar: saúde

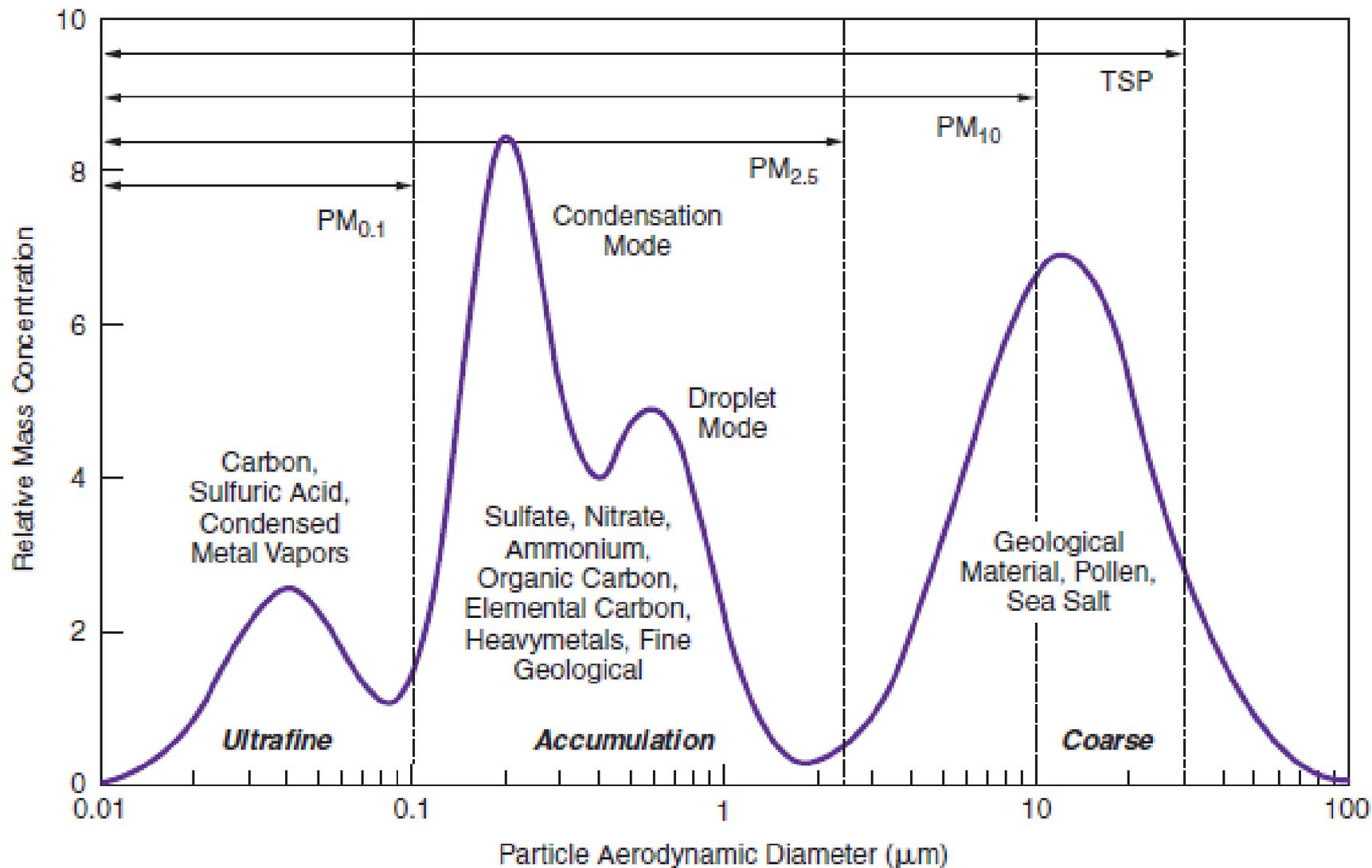


6 L de ar /minuto



Efeito na saúde





Fontes de partículas de diferentes modas:

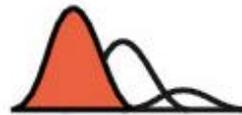
- (1) As partículas grossas são geralmente produzidas por processos mecânicos como a moagem, o vento ou erosão
- (2) Partículas na faixa de acumulação tipicamente surgem do crescimento de partículas da moda dos núcleos de condensação de vapores de baixa volatilidade e de coagulação das partículas menores na faixa de núcleos.
- (3) Dois picos no modo de acumulação são resultado de diferentes processos atmosféricos agindo sobre as partículas menores: modo de condensação e modo de gotículas.
- (4) As partículas de modo Aitken surgem à temperatura ambiente, da conversão de gás de partículas (nucleação) e processos de combustão.

Classificação por modas (distribuição de número por tamanho) das espécies mais abundantes no aerossol e solubilidade.

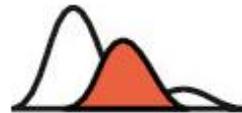


Nucleação

Aitken



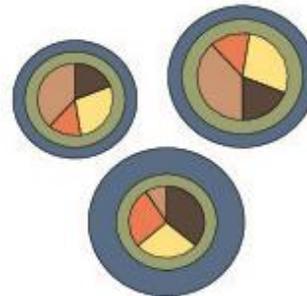
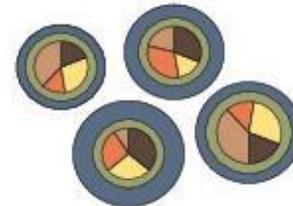
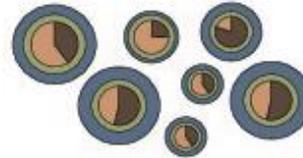
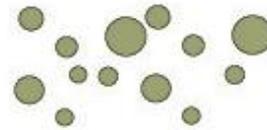
Acumulação



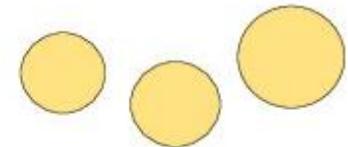
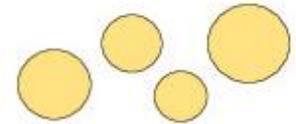
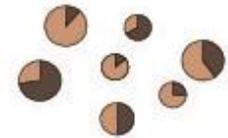
Moda grossa



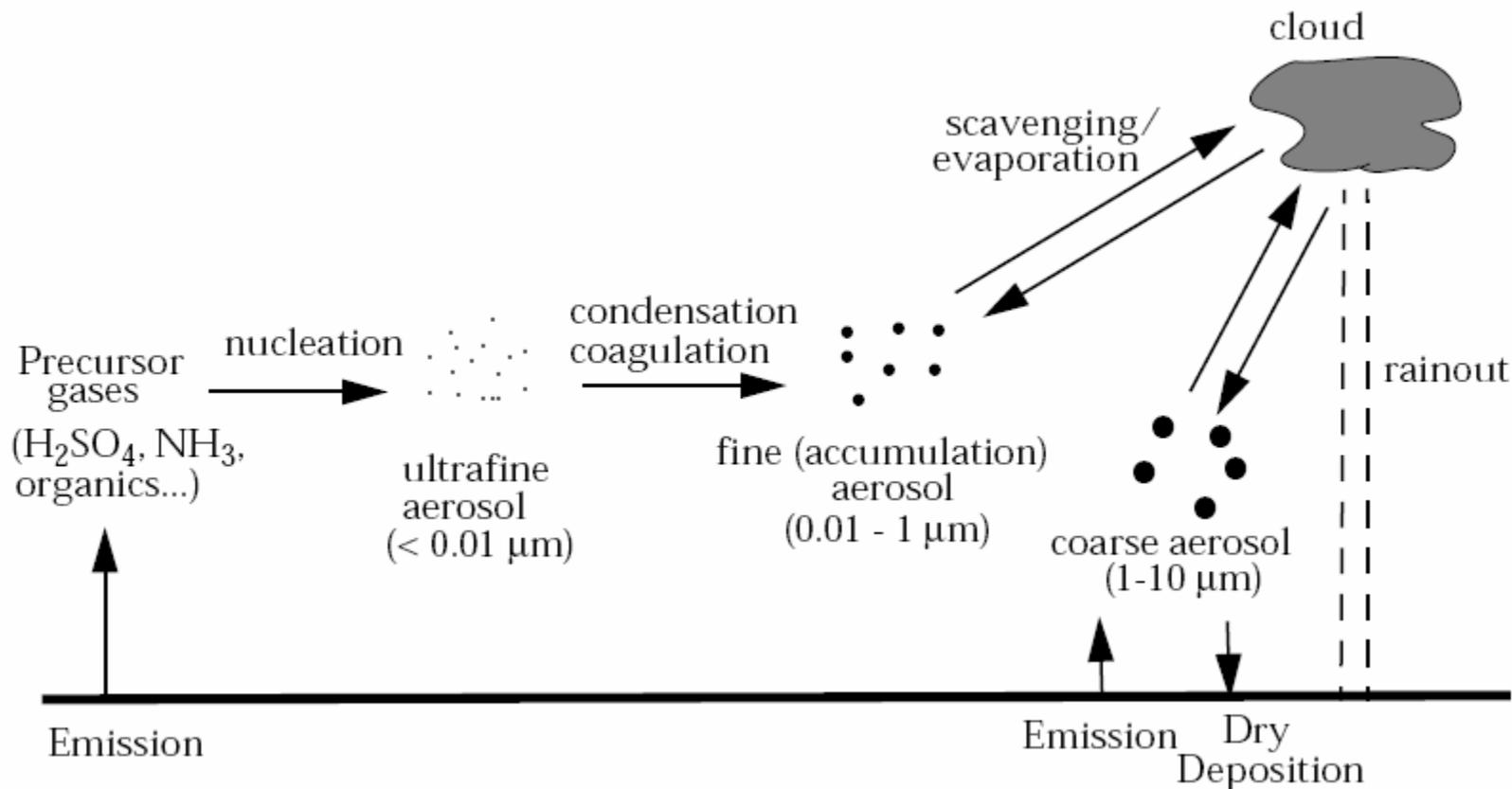
Mistura interna / solúvel



insolúvel

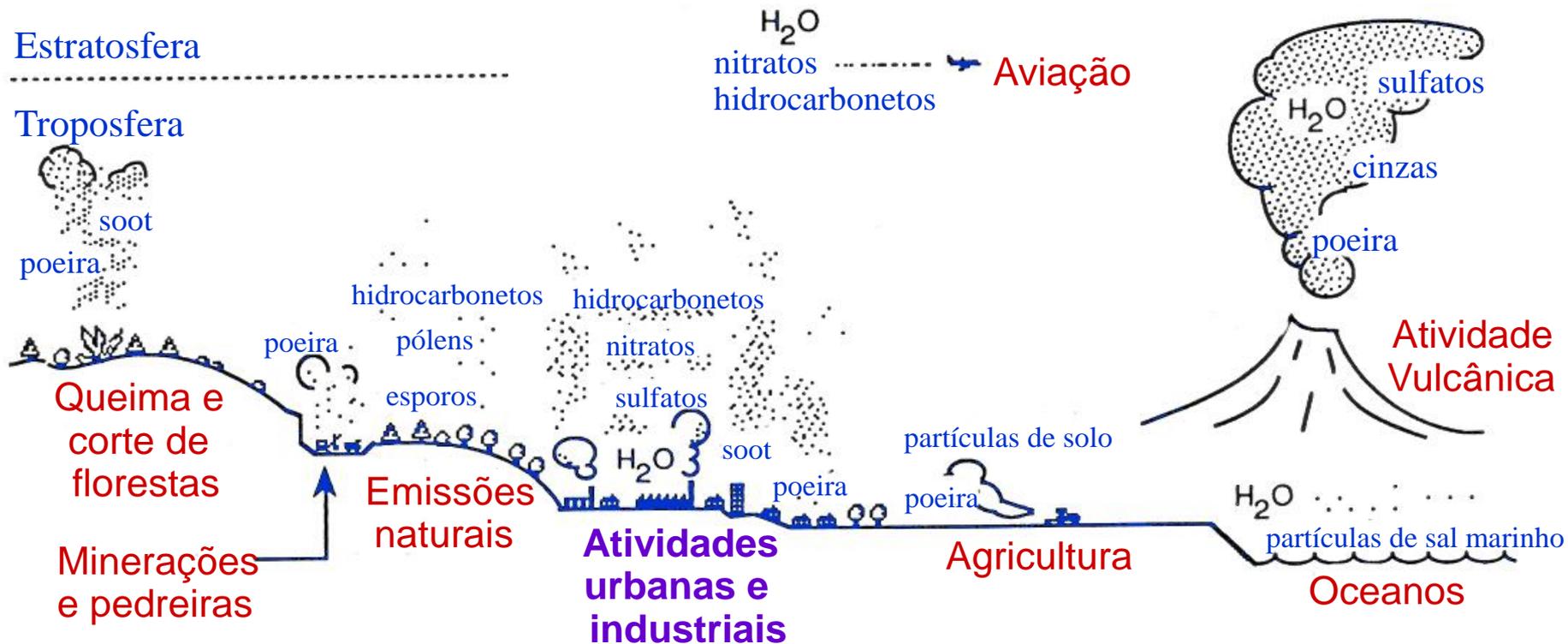


Processos de formação, crescimento e remoção de aerossol atmosférico

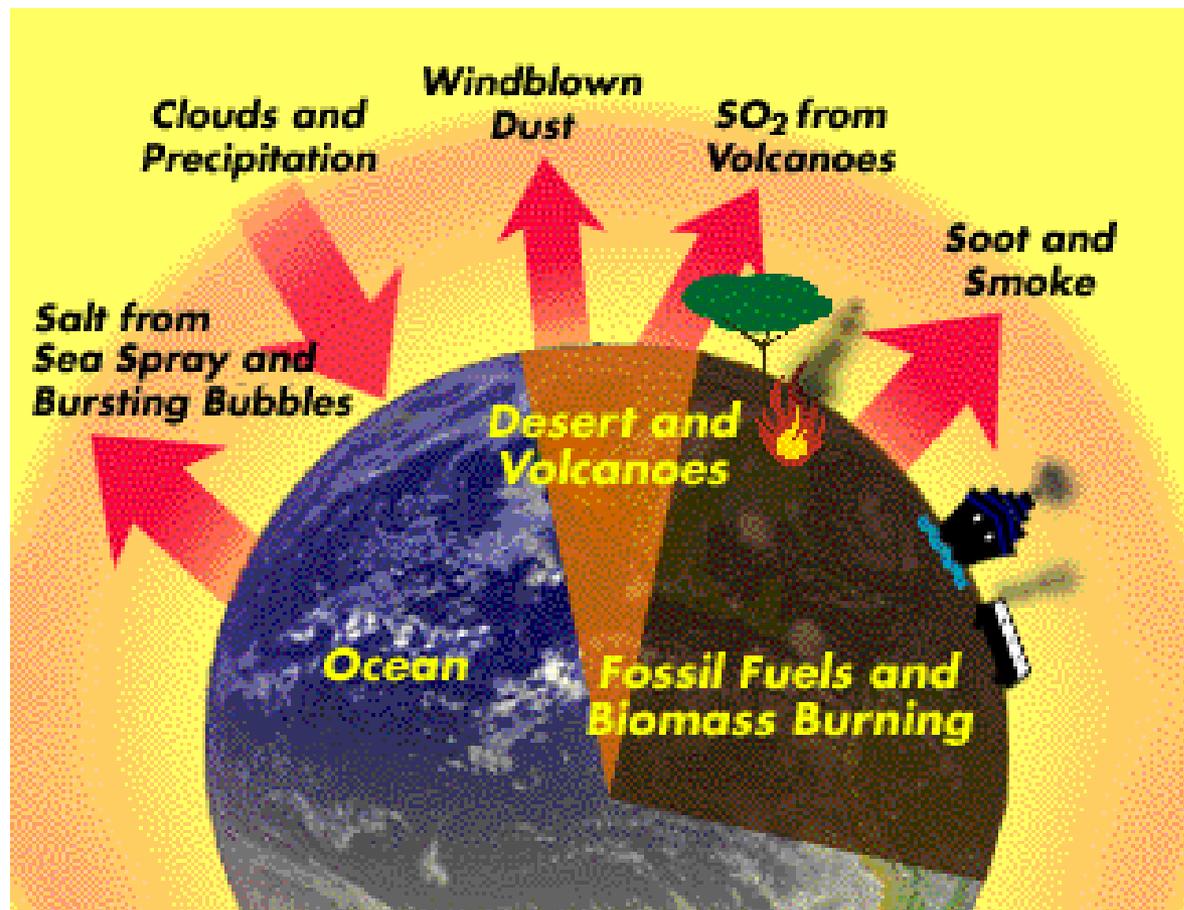


Nucleação
Condensação / coagulação
Limpeza / evaporação
Sedimentação
Desintegração mecânica

Fontes de gases e partículas



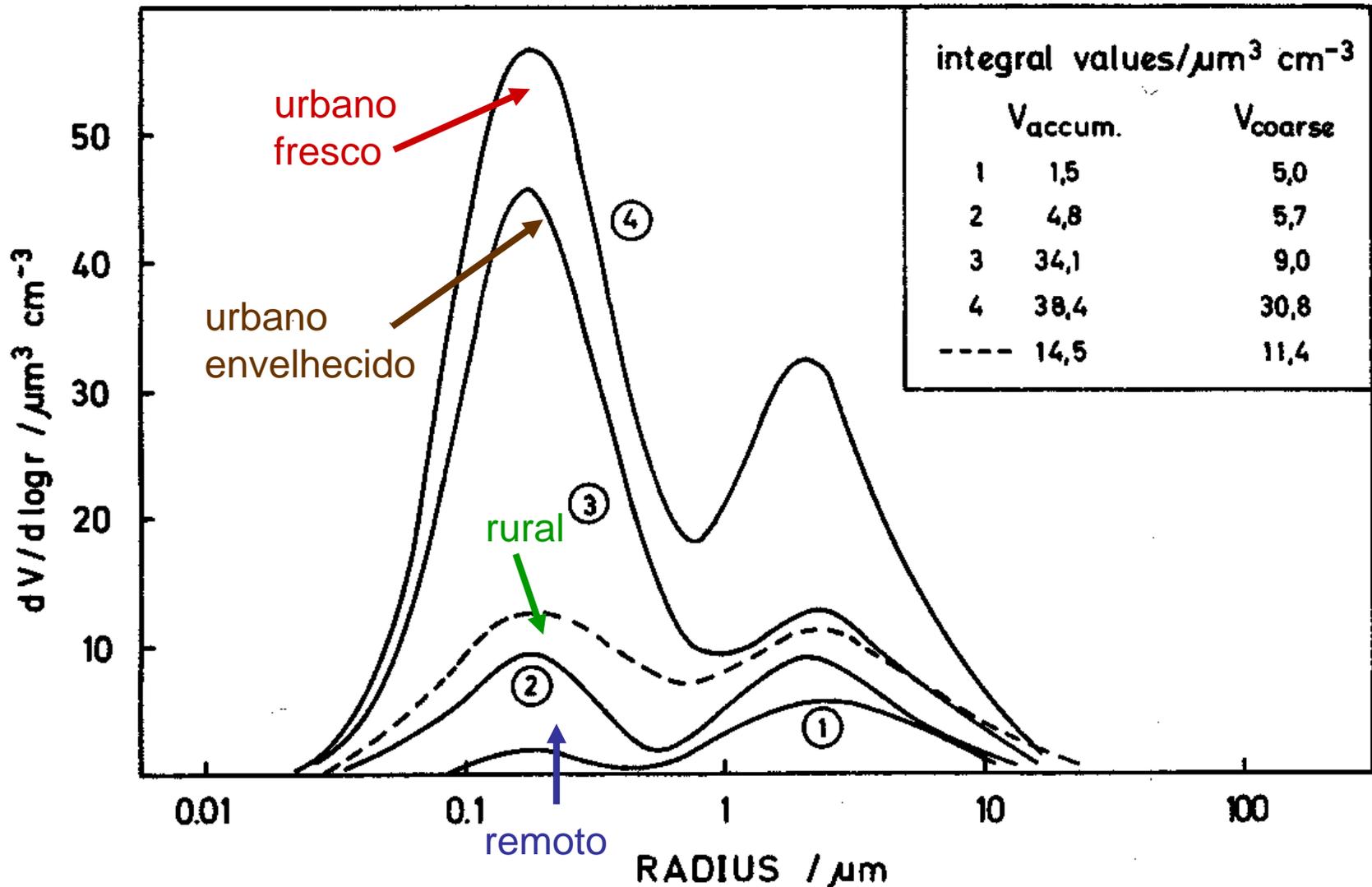
Principais fontes de material particulado



Aerossol secundário????

- Inorgânico (sais de nitrato e sulfato de amônio)
- Orgânico (emissões biogênicas e antrópicas de COVs seguido de reações fotoquímicas)

Distribuição de tamanho de partículas representativo de diferentes regiões



Diferenças entre material particulado:

	fino (MP _{2,5})	grosso (MP _{2,5-10})
Caminho de formação	reação química, nucleação, condensação, coagulação de nevoeiro/nuvem	Perturbação mecânica, suspensão de poeira
Composição	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , carbono elementar, moléculas orgânicas, água, metais (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Mn, etc)	Poeira suspensa, cinzas de carvão e óleo, óxidos de elementos da crosta (Si, Al, Ti, Fe), CaCO ₃ , NaCl, pólen, mofo, esporos, restos de animais e vegetais
Fontes	Combustão (carvão, óleo, gasolina, diesel, madeira); conversão gás-partícula de NO _x , SO ₂ e COVs, fundição, moinhos (farinhas)	Ressuspensão de poeira de solo (industrial, agricultura, mineração, estradas de terra), de fontes biológicas, construção / demolição, spray marinho
Tempo de vida (atmosfera)	Dias a semanas	Minutos a dias
Distância percorrida	Entre 100 e 1000 km	Geralmente < 10 km

Material particulado (MP)

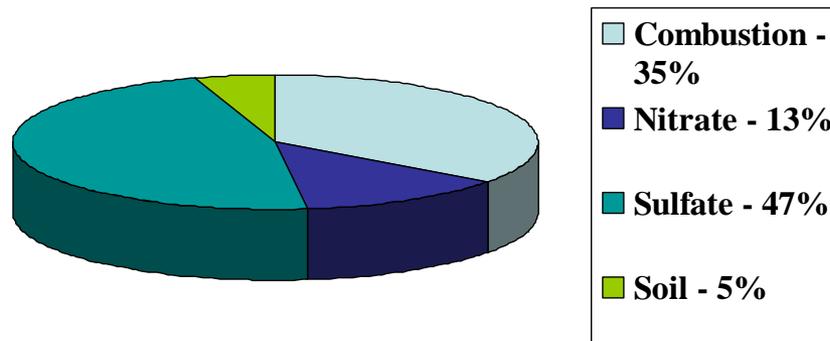
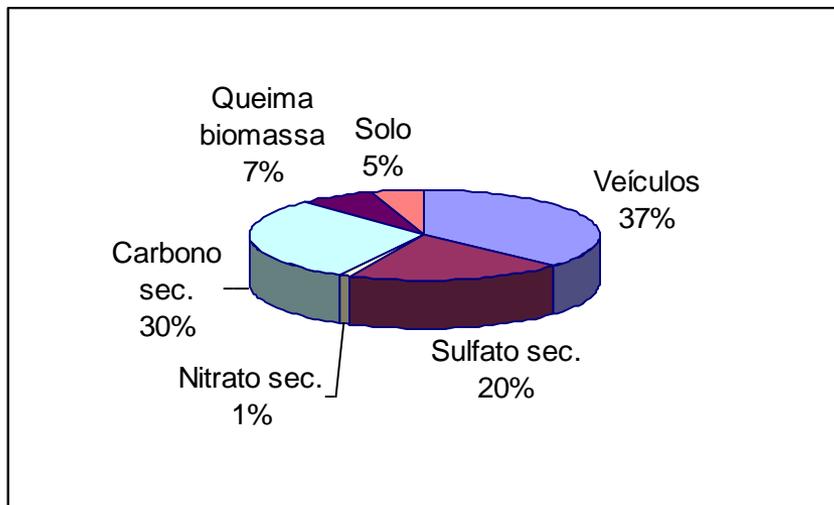
Inalável – MP_{2,5-10}

Fino – MP_{2,5}

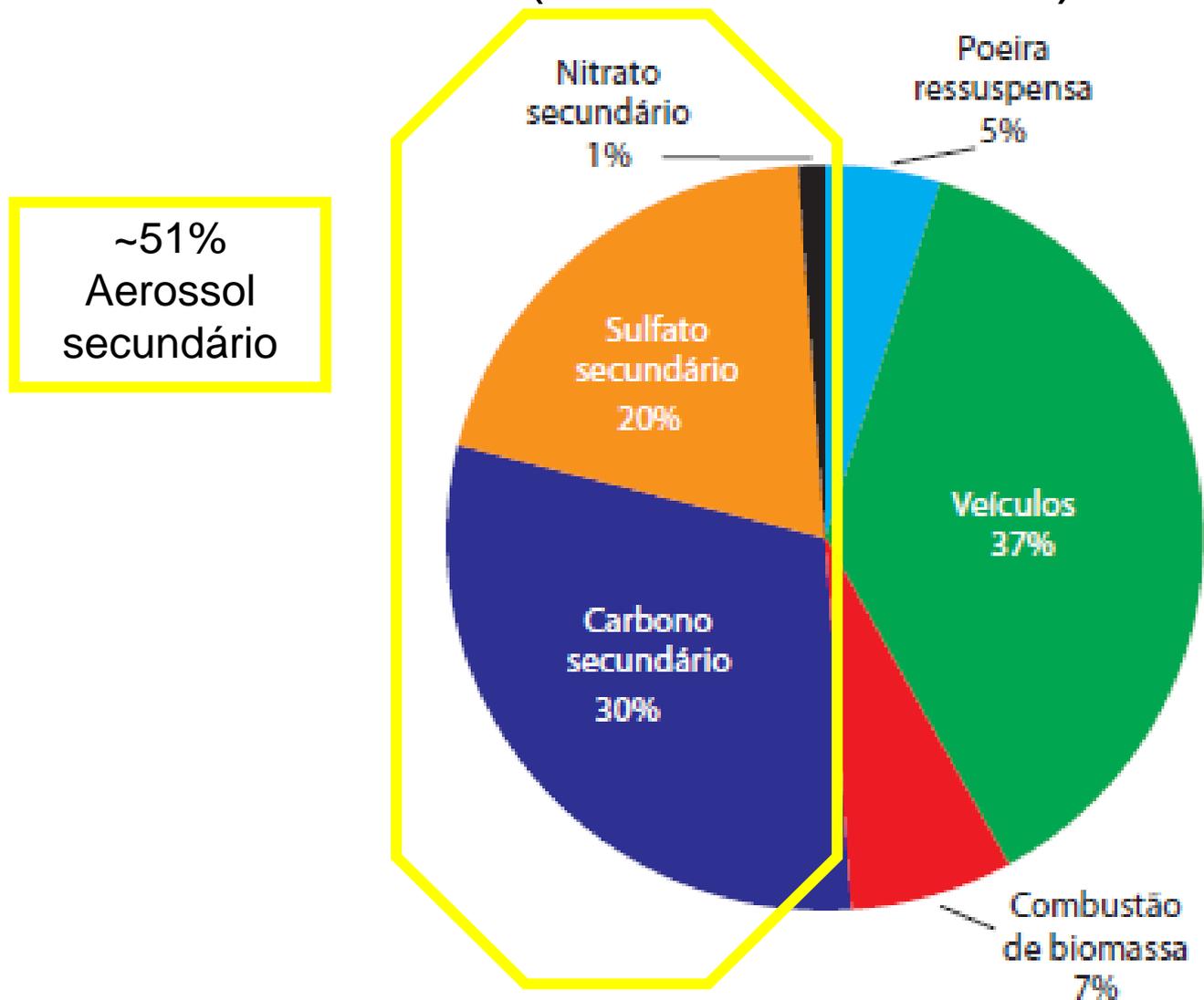
Composição química

Composição média do Material Particulado inalável- São Paulo

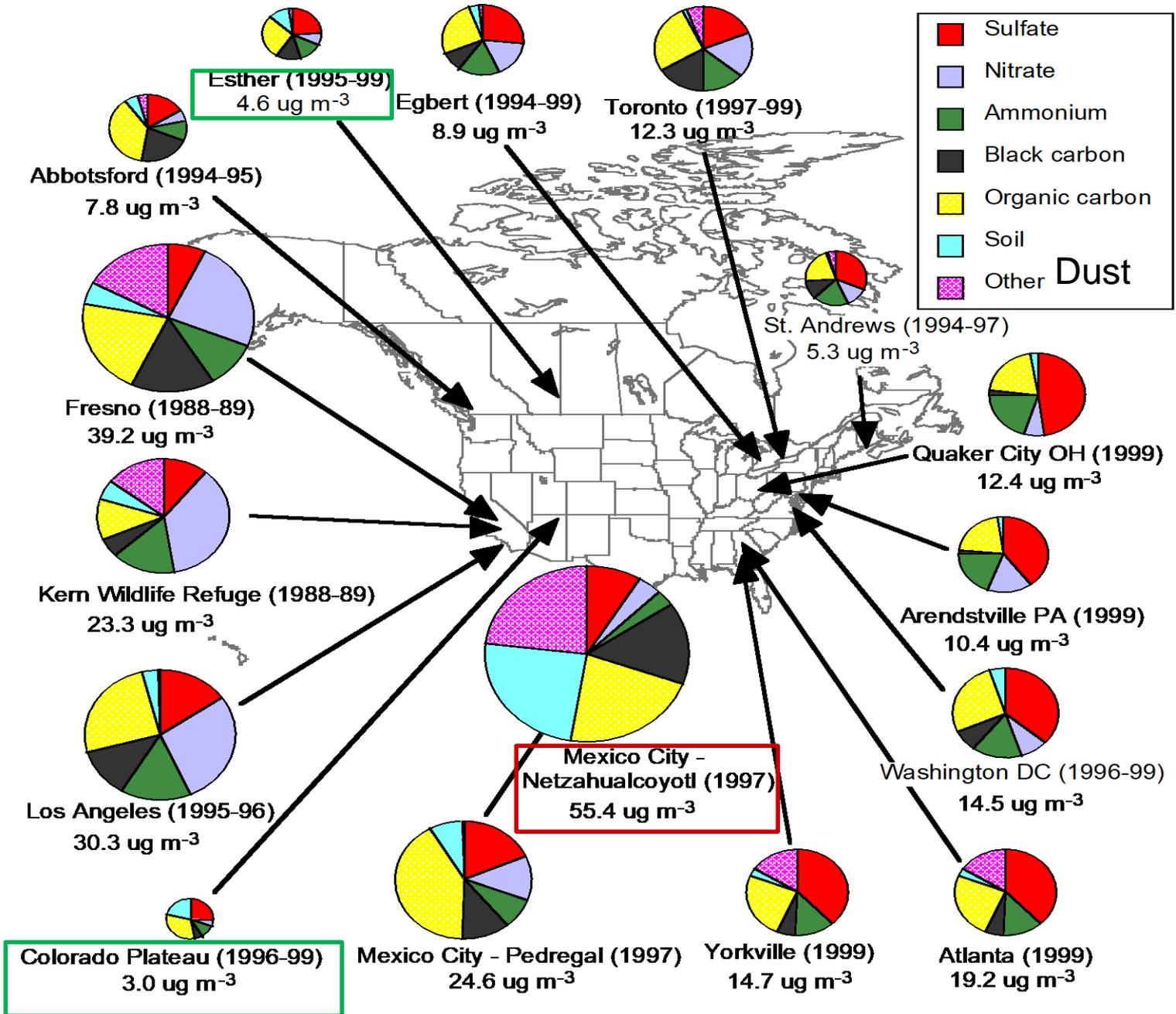
Composição do Material Particulado Fino na parte leste dos EUA.

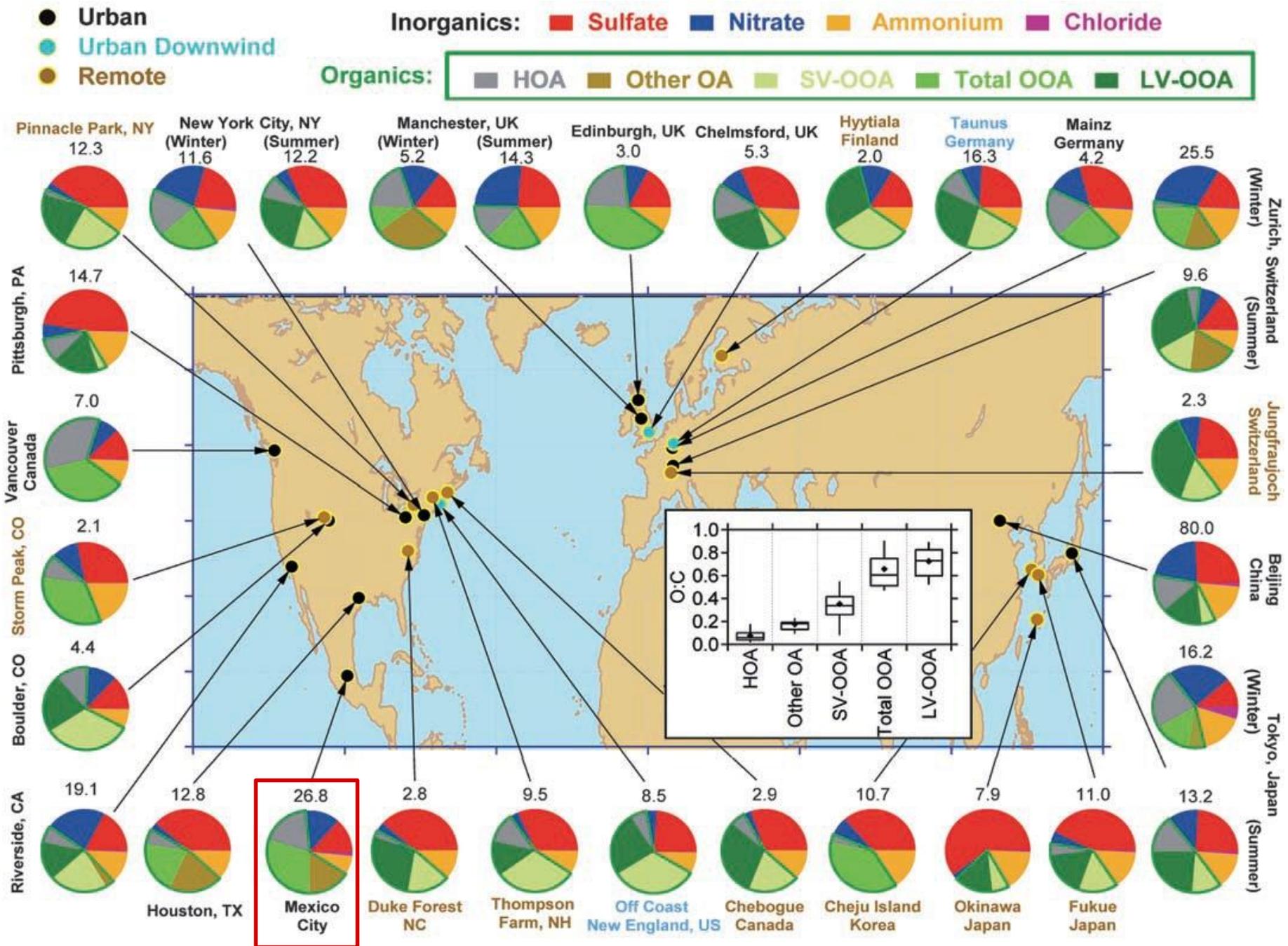


Material particulado fino ($MP_{2,5}$), distribuição de fontes para a RMSP (CESTESB, 2009)



COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MP_{2,5} (NARSTO PM ASSESSMENT)





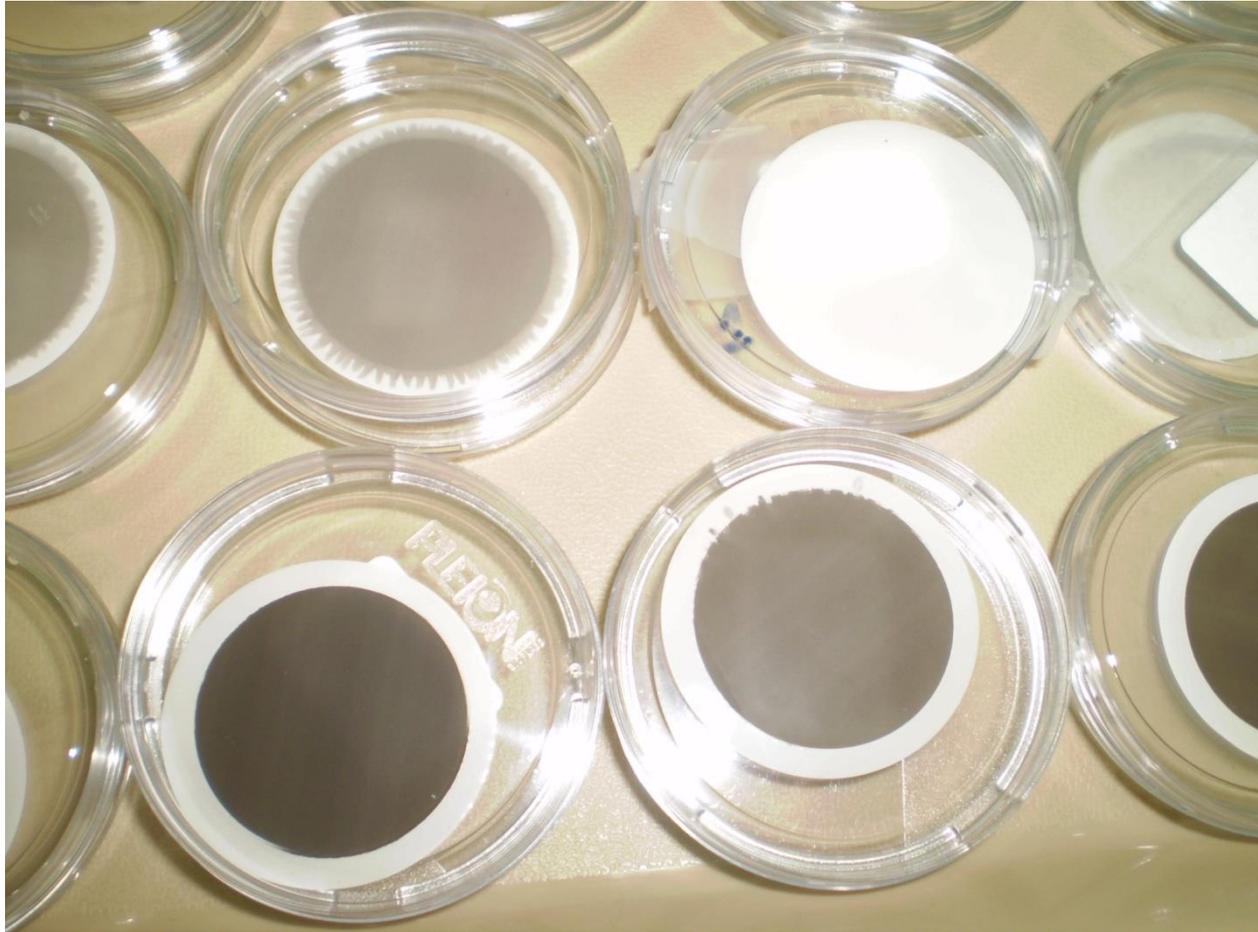
J. L. Jimenez, *et al*, Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science* 326, 1525 (2009)

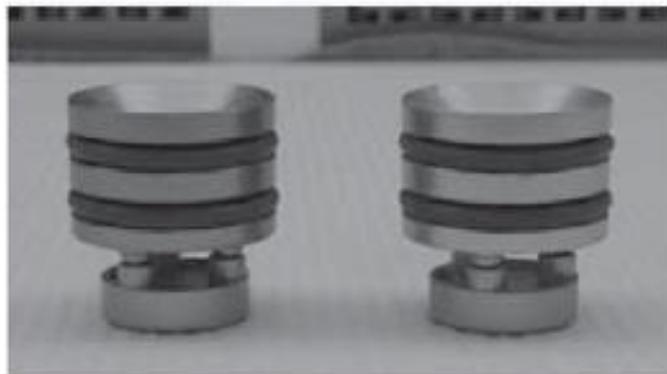


Filtros de policarbonato, antes da amostragem, deixados para climatização em sala apropriada
T ~ 22 °C
UR ~ 45%



Amostragens diárias (24h) a partir de maio de 2007





PM_{2.5}
inlet

PM₁₀
inlet



inlet
holder



Source: Watson and Chow (2003).

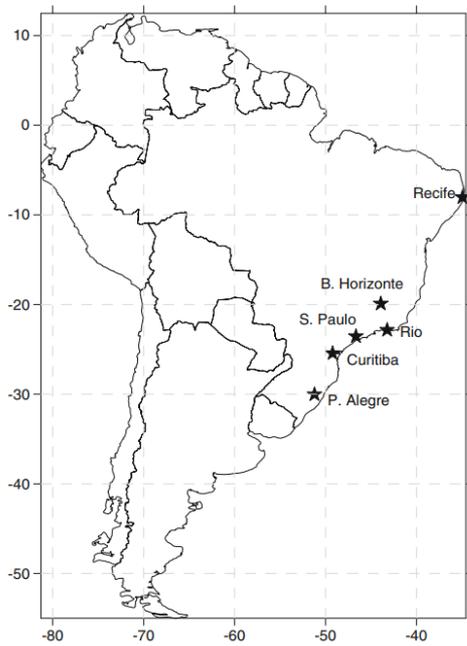


Fig. 1 Sampling area locations in Brazil and in South America

WHO Air quality guidelines

2005

MP_{2.5}

10 µg/m³ média anual

2021

MP_{2.5}

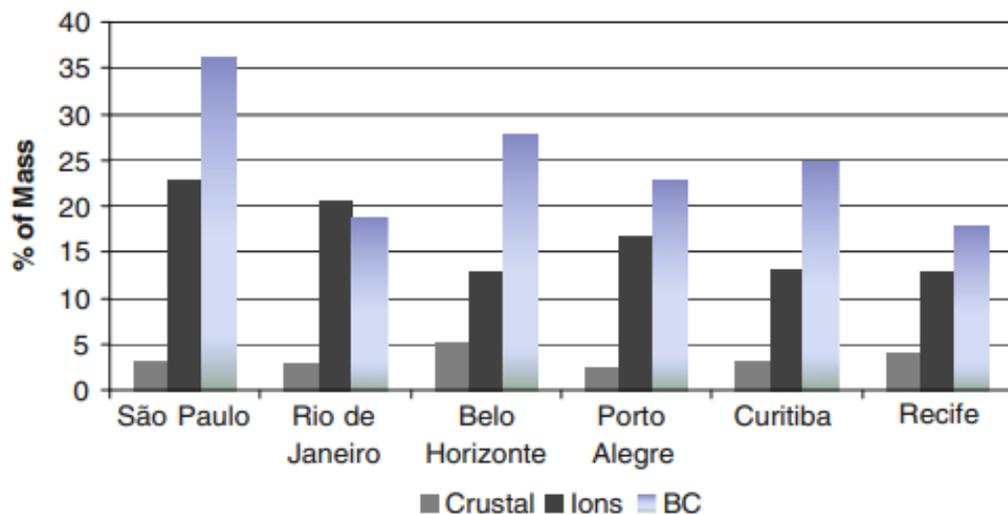
5 µg/m³ média anual

Concentrações médias de PM_{2,5}, *black carbon*, e contribuição percentual de BC, em seis cidades brasileiras, junho de 2007 – agosto de 2008.

City	N	PM _{2.5} (µg m ⁻³) Mean (SD)	BC (µg m ⁻³) Mean (SD)	%BC Mean (SD)
São Paulo	340	28.1 (13.6)	10.6 (6.4)	38 (14)
Rio	427	17.2 (11.2)	3.4 (2.5)	20 (7)
Belo Horizonte	371	14.7 (7.7)	4.5 (3.3)	31 (13)
Curitiba	320	14.4 (9.5)	4.4 (4.0)	30 (11)
Porto Alegre	342	13.4 (9.9)	3.9 (4.3)	26 (11)
Recife	327	7.3 (3.1)	1.9 (1.1)	26 (12)

Concentrações médias de íons e elementos no MP_{2,5} em seis capitais brasileiras, junho de 2006 – agosto de 2008.

Ion	Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)					
	São Paulo Mean (SD)	Rio de Janeiro Mean (SD)	Belo Horizonte Mean (SD)	Porto Alegre Mean (SD)	Curitiba Mean (SD)	Recife Mean (SD)
Cl ⁻	0.24 (0.29)	0.11 (0.25)	0.04 (0.03)	0.15 (0.17)	0.07 (0.15)	0.15 (0.16)
NO ₃ ⁻	1.22 (1.09)	0.56 (0.80)	0.19 (0.13)	0.43 (0.43)	0.16 (0.13)	0.11 (0.06)
SO ₄ ²⁻	3.09 (1.98)	1.91 (1.41)	1.15 (0.51)	1.17 (0.91)	1.08 (0.68)	0.61 (0.33)
Na ⁺	0.24 (0.16)	0.21 (0.11)	0.08 (0.04)	0.19 (0.11)	0.10 (0.05)	0.33 (0.14)
NH ₄ ⁺	1.25 (0.89)	0.80 (0.78)	0.34 (0.19)	0.35 (0.36)	0.37 (0.27)	0.18 (0.13)

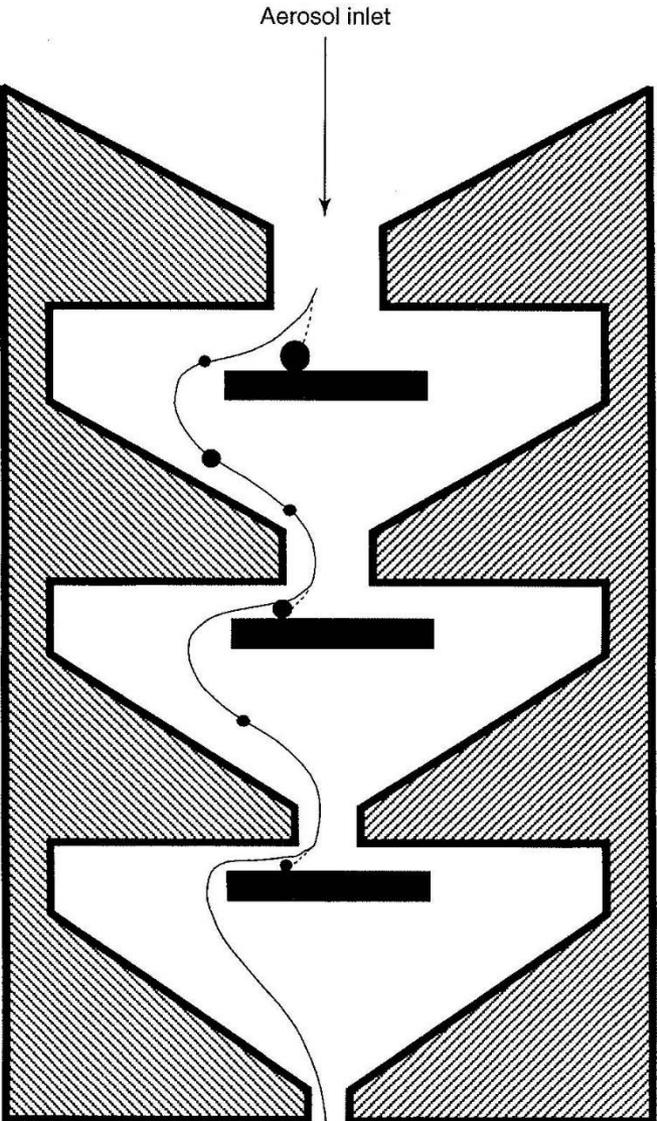


Miranda et al., Urban air pollution: a representative survey of PM_{2,5} mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual Atmos Health* (2012) 5:63–77 e *Air Qual Atmos Health* (2012) 5:79–88

Element This study^a
Annual mean concentration (ng m⁻³)

Al	43.9
Si	125.3
P	10.9
S	496.6
Cl	66.6
K	225.3
Ca	64.0
Ti	5.5
V	1.53
Cr	1.40
Mn	11.71
Fe	108.3
Ni	1.00
Cu	4.42
Zn	29.7
Se	3.45
Br	3.75
Pb	8.39

Amostragem: impactador em cascata (Microorifice Uniform Deposit Impactor -MOUDI)



Metodologia de amostragem Aerossóis atmosféricos

Amostradores: Coletor de Particulados Fino e Grosso e
Impactador em Cascata

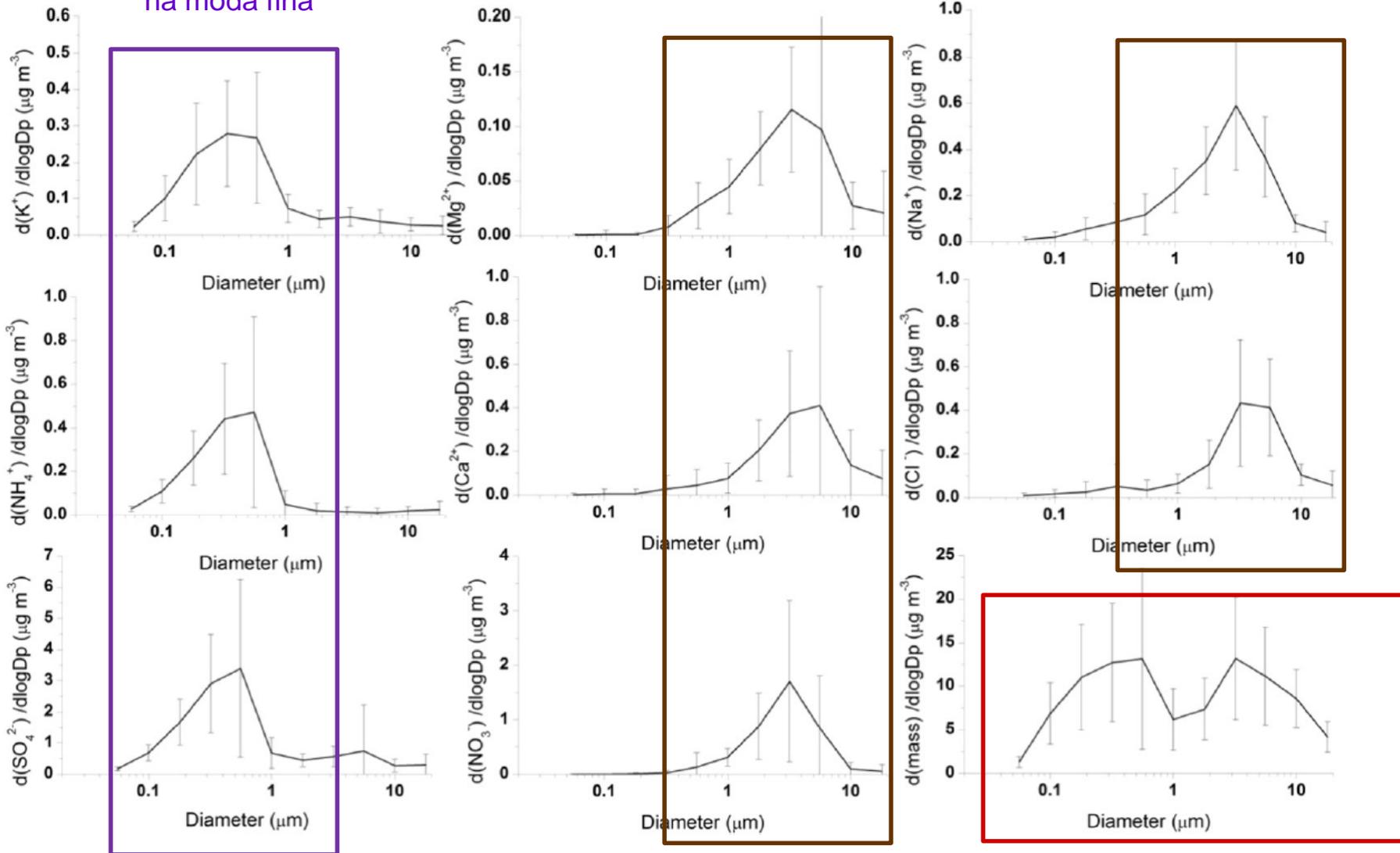


Estágio	Diâmetro de corte (μm)
<i>inlet</i>	18
1A	10
2A	5,60
3A	3,20
4A	1,80
5A	1,00
6A	0,56
7A	0,32
8A	0,18
9A	0,10
10A	0,056
After filter	< 0,056

Distribuições resolvidas por tamanho de massa de material particulado e concentrações médias de íons na megacidade de São Paulo, de 08/08-05/09/2012.

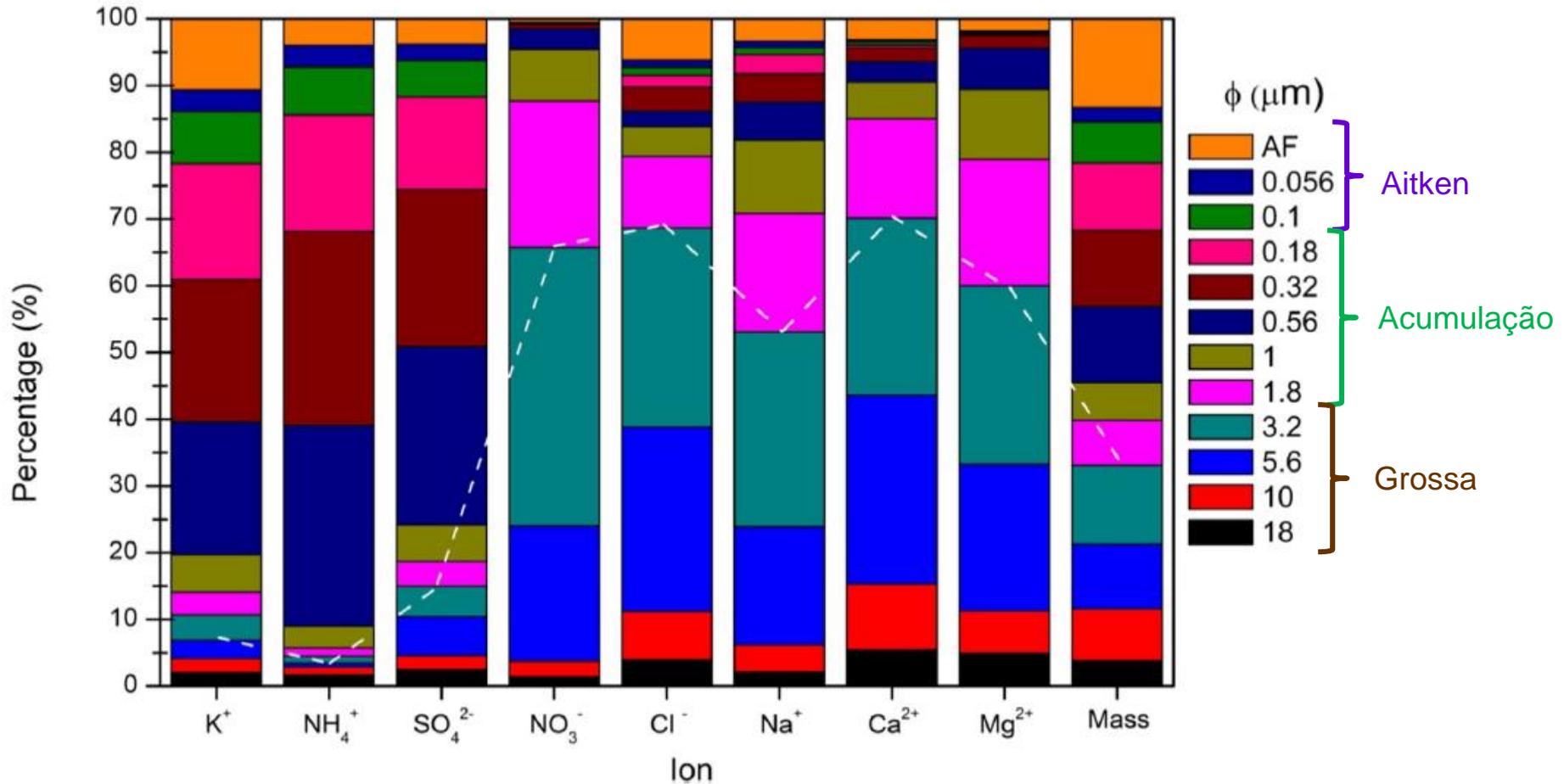
Íons K^+ , NH_4^+ e SO_4^{2-}
na moda fina

Íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , Na^+ e Cl^- na moda grossa

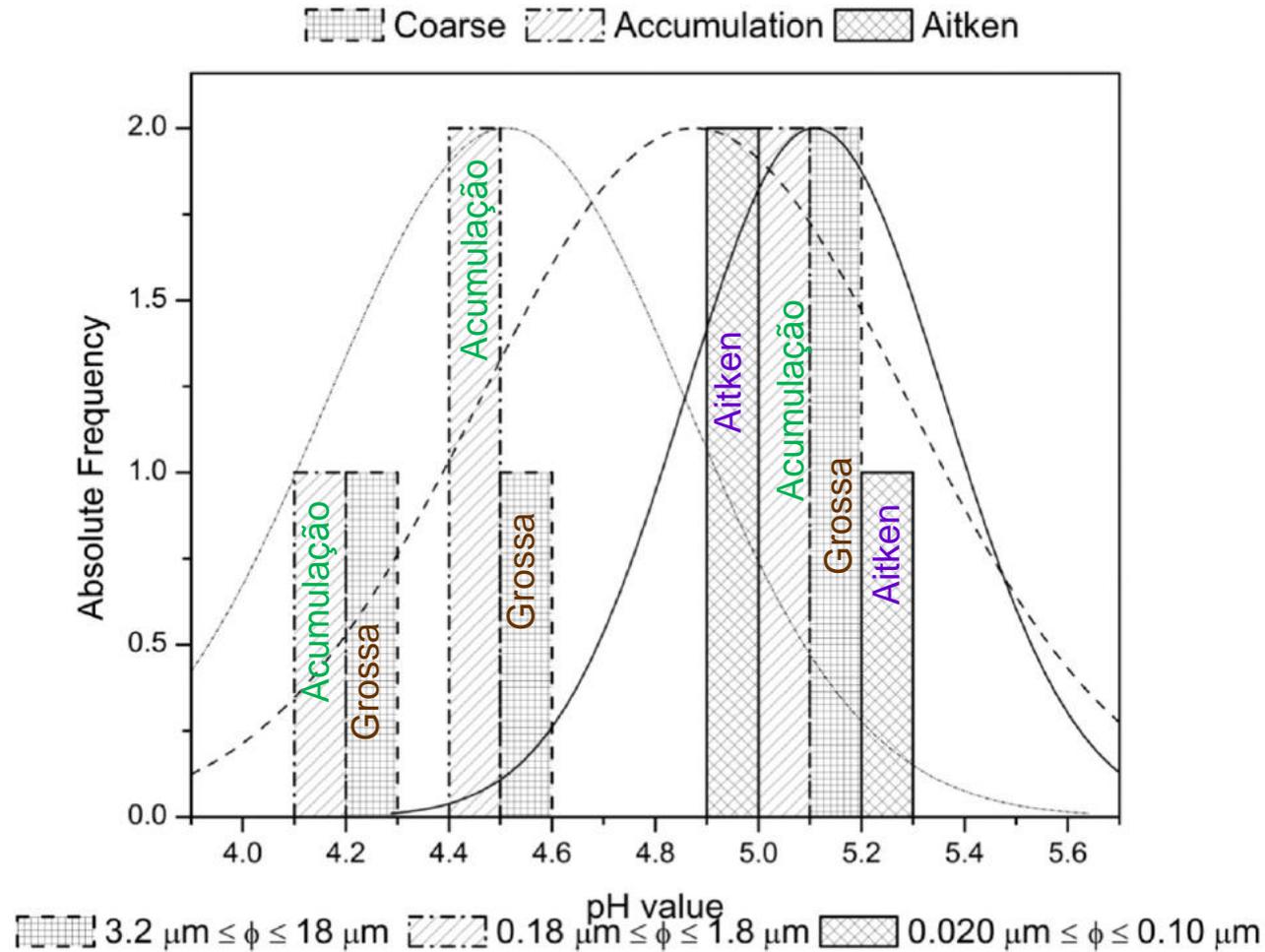


Duas modas da concentração em massa do MP

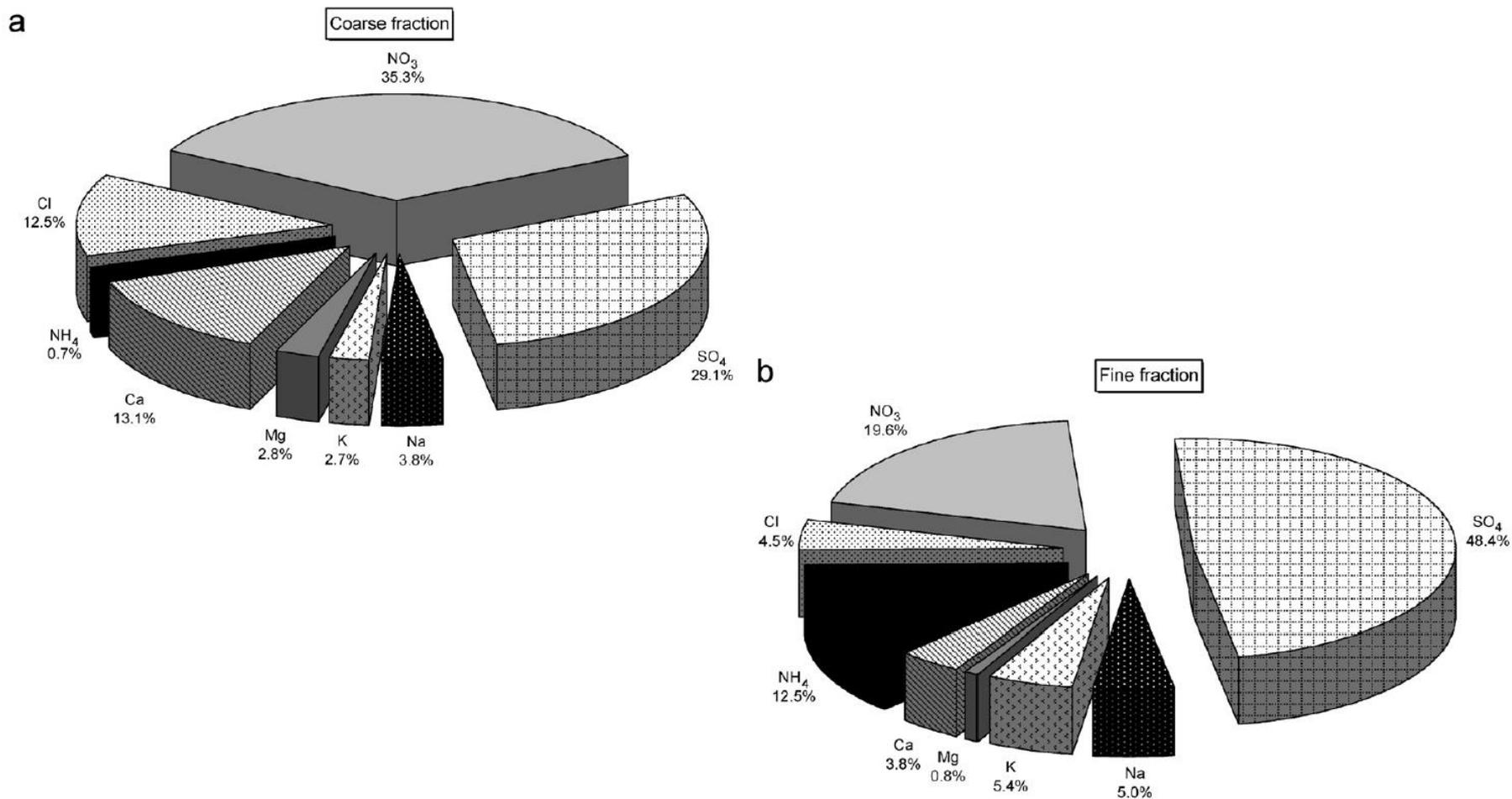
Distribuições de tamanho relativas em massa de material particulado e íons na megacidade de São Paulo, 08/08-05/09/2012. A linha tracejada branca representa o limite entre os modas fina (acumulação + Aitken) e grossa.



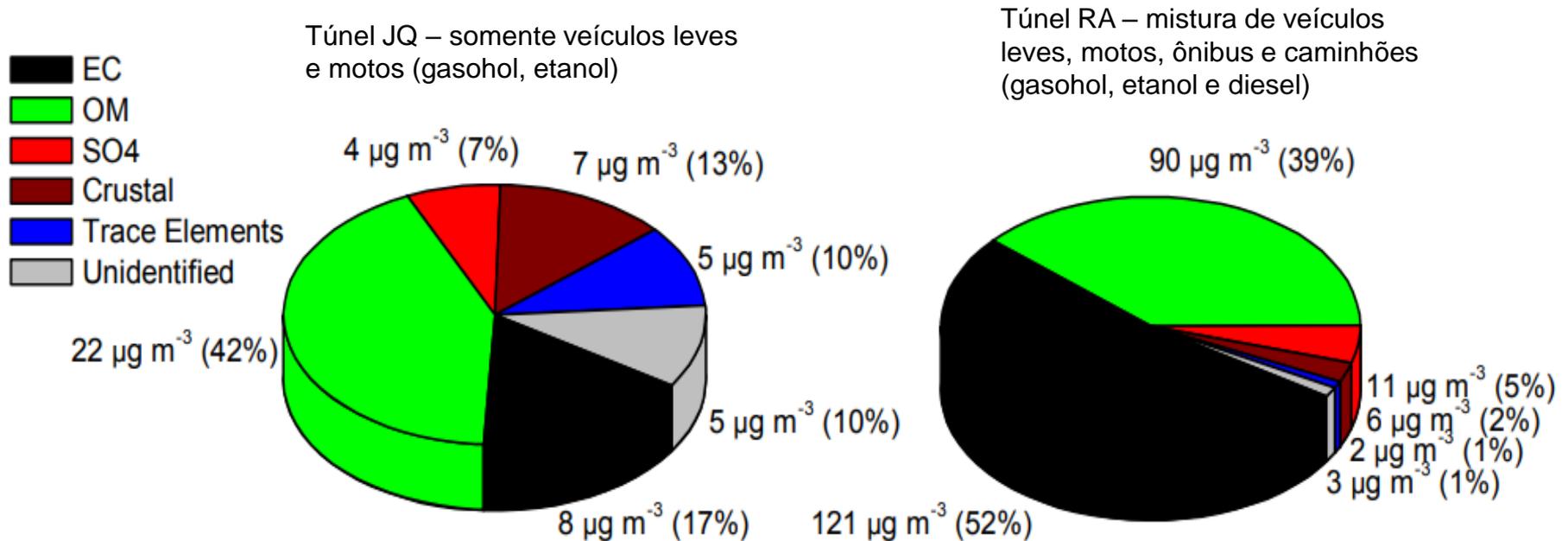
Histograma de valores de pH simulados pelo modelo termodinâmico E-AIM para material particulado nas modas grossa, acumulação e Aitken na megacidade de São Paulo, de 8 de agosto a 5 de setembro de 2012.



Contribuição (%) de espécies iônicas do extrato aquoso:
(a) MP grosso (MP_{2,5-10}) e (b) MP fino (MP_{2,5}), São Paulo, maio-julho de 2002.



Balço de massa química nos túneis JQ (esquerda) e RA (direita). A massa crustal (frações marrons) foi calculada combinando a massa dos elementos exclusivamente distribuída em fontes crustais e metade da massa (como aproximação) de elementos distribuídos em fontes veiculares e crustais. A diferença entre a massa de $MP_{2,5}$ determinada gravimetricamente e a soma dos compostos identificados são rotulados como compostos não identificados (frações cinza). A análise de OM e EC foi realizada usando transmitância termo-ptica (Sunset Laboratory Inc.)



Exercício

•Na figura a seguir estão apresentados os gráficos de distribuição de número, distribuição de volume e composição química em função do tamanho das partículas atmosféricas representativas de diferentes regiões e condições de qualidade do ar. Descreva estas diferenças observadas entre as regiões (A, B, C e D). Proponha qual região característica representa cada uma destas áreas estudadas. Lembrar que os números no alto de cada gráfico representam o total do número de partículas (1^a. Coluna), total do volume de partículas (2^a. Coluna) e concentração total – massa por volume (3^a e 4^a. Colunas)

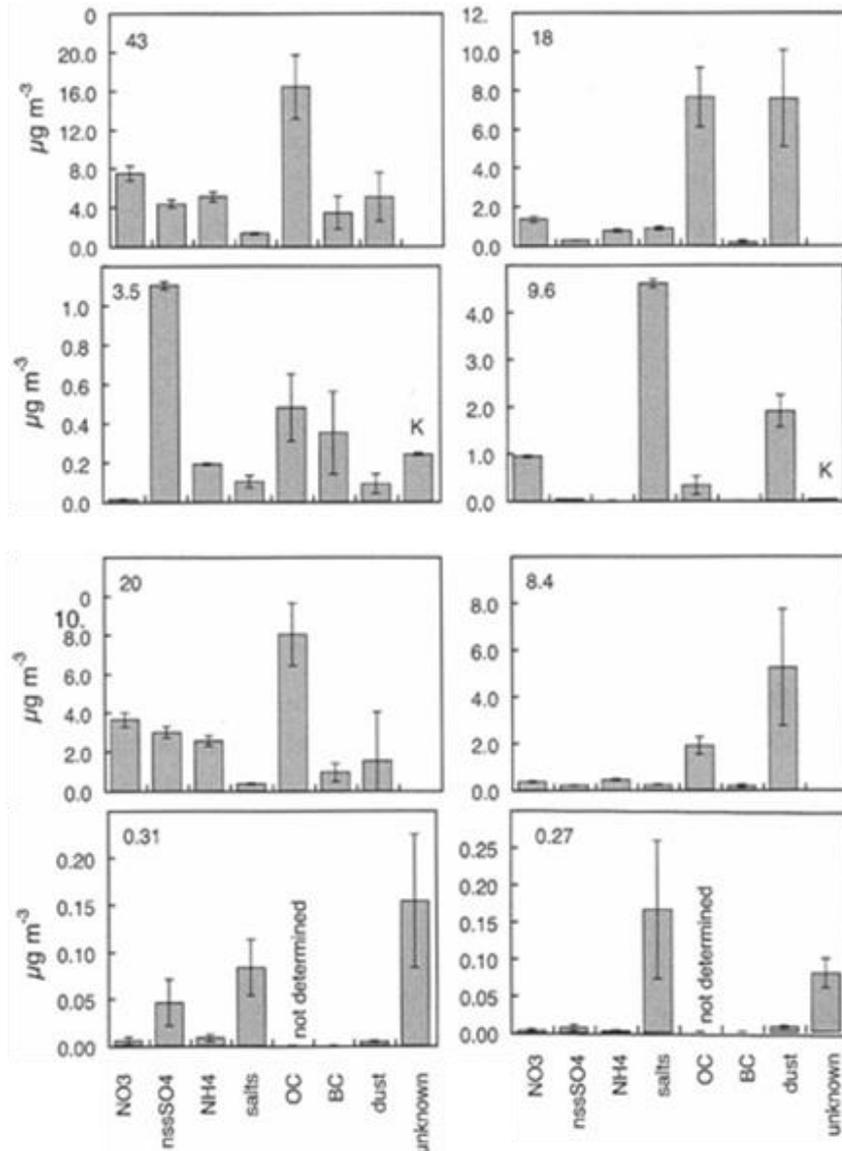
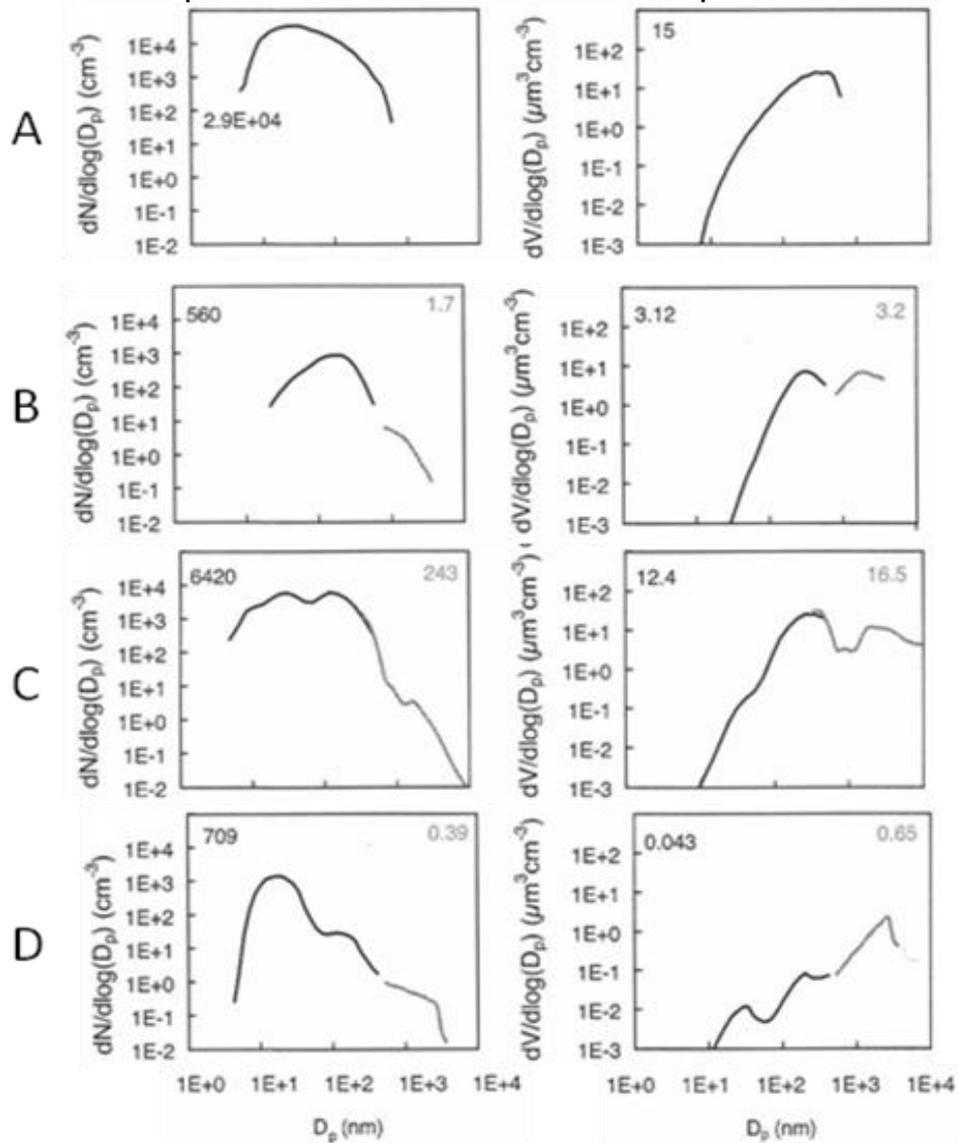
(Fonte: Brasseur, Prinn, Pszenny, Atmospheric Chemistry in a Changing World, 2003, Springer).

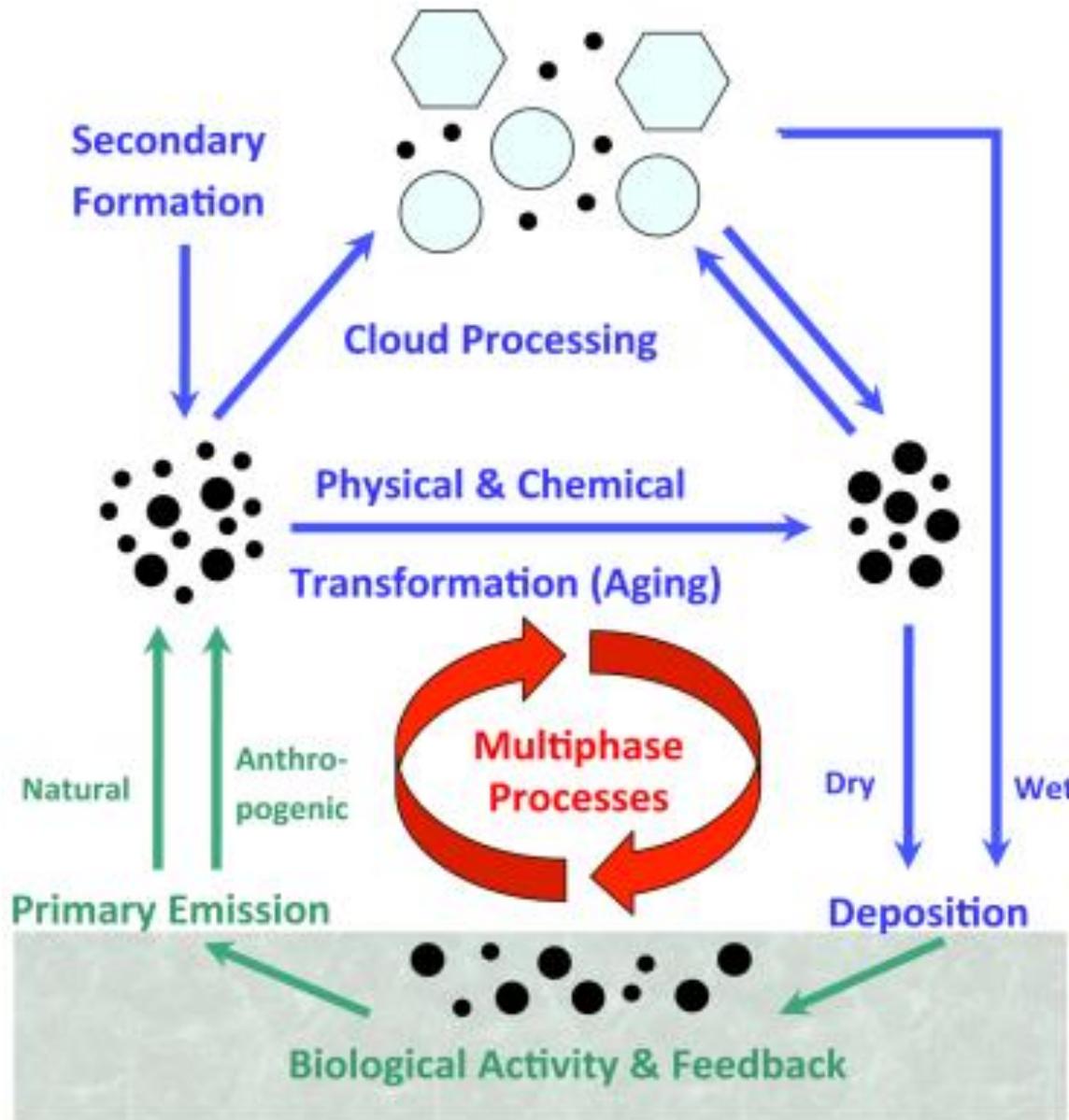
Distribuição de número por tamanho das partículas

Distribuição de volume por tamanho das partículas

Composição química sub- μm

Composição química super- μm





Atmosphere & Climate

- aerosols & gases
- clouds & precipitation
- radiation & dynamics

Mechanistic understanding, quantitative prediction & human influence ?

- reproduction & spread of organisms & biomes
- human, animal & plant diseases

Biosphere & Public Health

Troca atmosfera-biosfera e processamento heterogêneo de partículas e gases atmosféricos (U. Pöschl and M. Shiraiwa, Multiphase Chemistry at the Atmosphere–Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene, Chem. Rev., 115, 4440–4475, 2015)

Bibliografia:

Judith C. Chow, Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles, Journal of the Air & Waste Management Association, 45:5, 320-382, 1995.

Peter H. McMurry, A review of atmospheric aerosol measurements, Atmospheric Environment, 34, 1959-1999, 2000.

C. Baird. "Química Ambiental", 2a.ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, New York, 1999.

J.H. Seinfeld e S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change", John Wiley & Sons, New York, 1998.

<http://www.abema.org.br/> (Associação Brasileira de Entidades Estaduais de Meio Ambiente)

<http://www.cetesb.sp.gov.br/>

<http://www.epa.gov/air/>