

CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO

Compostos nitrogenados reativos e ozônio na atmosfera
de uma região produtora de álcool combustível
na região central do Estado de São Paulo

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves
Cardoso


Araraquara
2007

CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO

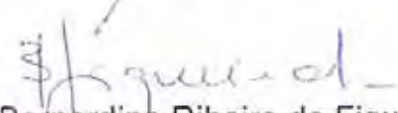
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 15 de junho de 2007.

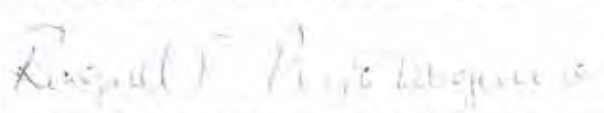
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



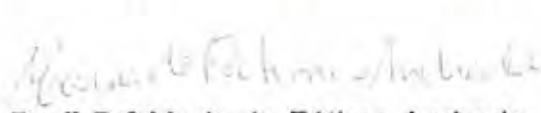
Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas



Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Lilian Rothschild Franco de Carvalho
Instituto de Química – USP, São Paulo



Profª Drª Maria de Fátima Andrade
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP, São Paulo

DADOS CURRICULARES

Cristine de Mello Dias Machado

1. DADOS PESSOAIS:

Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: Manaus - AM
Filiação: Delbanor Leite Dias
 Maria Dulcy de Mello Barbosa
Profissão: Química
Endereço eletrônico: cristine.dias@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA:

Graduação: Bacharelado em Química
Conclusão: 17 de junho de 1999
Instituição: Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Graduação: Licenciatura em Química
Conclusão: 02 de agosto de 2002
Instituição: Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

Mestrado: Química, Área de Concentração – Química de Produtos Naturais
Título da dissertação: Estudo físico-químico de águas de igarapés da região do Distrito Industrial de Manaus.
Conclusão: 24 de julho de 2001
Instituição: Universidade Federal do Amazonas (UFAM)
Bolsa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

3. INICIAÇÃO CIENTÍFICA:

Iniciação à pesquisa científica: Determinação de polifenóis totais e taninos em dez espécies arbóreas da família Burseraceae.
Período: março de 1997 a junho de 1999
Instituição: Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)
Bolsa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

4. MONOGRAFIA:

Tanino como fonte renovável para aplicação industrial.

5. ARTIGOS CIENTÍFICOS:

MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Mobilization of active nitrogen from biofuel alcohol production. **Environmental Science and Technology**. Submetido.

FELIX, E. P. ; SOUZA, K. A. D. ; DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. . Measurements of Ambient Ozone Using Indigo Blue-Coated Filters. **Journal of AOAC International**, v. 89, p. 480-485, 2006.

OPPENHEIMER, C. ; TSANEV, V. I. ; ALLEN, A. G. ; MCGONIGLE, A. J. S. ; CARDOSO, A. A. ; WIATR, A. ; PATERLINNI, W. ; DIAS, C. M. NO₂ Emission From Agricultural Burning in São Paulo, Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 4557-4561, 2004.

6. PRINCIPAIS PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS E EVENTOS CIENTÍFICOS:

DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. A influência da queima de biomassa na concentração do ozônio troposférico. In: III Encontro de Química Ambiental, 2006, Cabo Frio. CD-ROM do III Encontro Nacional de Química Ambiental, 2006.

DIAS, C. M.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A. Ânions majoritários na composição da chuva ácida na região central do Estado de São Paulo. In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. CD-ROM da 29^a Reunião Anual da SBQ, 2006.

DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. Seasonal and diurnal variation of NO_x-O₃ in the troposphere of São Paulo State (Brazil). In: 2006 Joint Assembly, 2006, Baltimore. Joint Assembly Supplement, 2006. v. 87. p. A43B-02.

DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. Dispersão de compostos nitrogenados pela atmosfera: um ganho para a agricultura ou um problema ambiental? In: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 28^a Reunião Anual da SBQ, 2005.

PATERLINNI, W.; WIATR, A.; DIAS, C. M.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Especificação de material particulado na atmosfera (MP2,5 e MP10) da região central do Estado de São Paulo. In: 27^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador. Livro de Resumos da 27^a Reunião Anual da SBQ, 2004. p. AB186-AB186.

DIAS, C. M.; SANTANA, G. P. Estudo de metais pesados em água de três igarapés da região do Distrito Industrial de Manaus. In: XVI Semana de Química, 2002, Manaus. Resumo da XVI Semana de Química, 2002. p. 33-33.

DIAS, C. M.; SANTANA, G. P. Metais pesados (Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Pb e Cr) em água na região do Distrito Industrial de Manaus-AM. In: XL Congresso Brasileiro de Química, 2000, Recife. Livro de Resumos do XL Congresso Brasileiro de Química, 2000. p. 112-112.

DIAS, C. M.; SAMPAIO, A. Q.; SANTANA, G. P. Caracterização das águas e sedimentos do Distrito Industrial de Manaus-AM. In: Congresso Brasileiro de Meio Ambiente, 2000, Fortaleza. Resumo do Congresso Brasileiro de Meio Ambiente, 2000. p. 54-54.

DIAS, C. M.; VAREJAO, M. J. C.; CRUZ, I. A. Tanino como fonte renovável para aplicação industrial. In: VII Jornada de Iniciação Científica do INPA, 1998, Manaus. Resumo expandido da VII Jornada de Iniciação Científica do INPA, 1998. p. 139-140.

DIAS, C. M.; VAREJAO, M. J. C.; CRUZ, I. A. Determinação de polifenóis totais e taninos em dez espécies arbóreas da família Burseraceae. In: ANAIS/PIBIC/INPA, 1997, Manaus. Resumo Expandido, 1997.

7. ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

Professora de nível médio e técnico no Centro Federal de Educação Tecnológica do Amazonas (CEFET-AM). Período: 03/2001-12/2002.

Atividade de extensão realizada no Centro Federal de Educação Tecnológica do Amazonas (CEFET-AM). Cursos de tratamento de água e de análise físico-química de efluentes industriais. Período: 10/2001-07/2002.

Professora do curso de Especialização em Química Ambiental. Período: 08-12/2002.

Professora de nível superior do curso de Ciências Biológicas da Escola Superior Batista do Amazonas (ESBAM). Período: 02/2002-01/2003.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Dias e Dulcy que me deram a vida e todo o amor, que respeitam e incentivam as minhas escolhas. Foi por vocês que cheguei até aqui e é por vocês que seguirei em frente.

DEDICATÓRIA

*Ao meu esposo Marcos pelo
companheirismo, incentivo e
apoio incansável. Você me
encontrou por uma razão e
hoje faz parte da minha vida,
dos meus sonhos e das minhas
conquistas.*

AGRADECIMENTOS

“Algumas pessoas marcam a nossa vida para sempre, umas porque nos apresentam projetos de sonho, outras porque nos ajudam na construção, e outras ainda porque nos desafiam a construí-los”.

Manifesto minha gratidão a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, dentre os quais destaco :

Ao meu orientador Arnaldo, um verdadeiro modelo de inspiração científica, pela sua confiança e incentivo. É admirável a tranqüilidade com que você transmite conhecimento e experiências, valores e segurança. Muito obrigada pela oportunidade e paciência.

Aos meus pais, que sempre valorizaram o estudo e investiram na minha educação. Vocês são os meus maiores exemplos de amor, dedicação, honestidade, solidariedade, de vida. Serei eternamente grata a vocês.

Ao meu esposo, que tanto acreditou e ajudou na realização deste trabalho, muitas vezes como se fosse seu. Obrigada pela paciência.

À minha família, que ficou torcendo de longe por mim. É confortante ter uma torcida formada por pessoas de garra, fé e esperança como vocês.

Aos meus amigos e amigas de Manaus, que me incentivaram desde o início para a conclusão desse curso, compartilhando as angústias, ansiedade, alegrias e tristezas. Agradeço em particular à Karime, com quem mantive maior contato neste período, pelo entusiasmo e por ouvir minhas lamentações sempre que precisei.

Aos mais novos integrantes da minha família especialmente à Elza, Ivan, Bárbara e Marcello, pelo estímulo, dedicação e carinho que tiveram comigo desde o primeiro momento em que nos conhecemos. Obrigada por me acolherem em sua família.

À família Brasil (Paulo, Clara e Danilo), pela amizade e convivência sempre regada a uma alegria contagiante que tornam os fins de semana mais agradáveis.

Aos colegas de grupo Gisele, Willian, Adriana, Karina, Iara, Kiria, Cibeli, Adriana, Débora e Gabriel pela ótima convivência no laboratório e organização das festinhas e, em especial, à Erika pela parceria no trabalho e pelas valiosas conversas e discussões.

Aos colegas de laboratório do grupo do Júlio (André, Wander, Luciana, Ademir e a turma de IC) pela troca de dicas e informações e pela descontração e bate-papo no laboratório.

Aos demais colegas de Araraquara, pelos momentos de descontração e novas amizades.

Ao Andrew, que sempre esteve disposto a ajudar e participar dos nossos trabalhos, contribuindo de forma relevante na realização dos mesmos.

Aos professores Raquel e André, pelas contribuições na qualificação.

À Beth, pela paciência e ajuda nas análises de água de chuva.

À professora Lílian de Carvalho, por ceder o equipamento de análise automática de O₃.

Ao Instituto de Química e Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Às funcionárias da Seção de Pós-Graduação e da Biblioteca, pelos esclarecimentos, atendimentos e suporte técnico.

Aos funcionários da Seção de Manutenção e do SENAI, pelo auxílio técnico nas instalações, conexões e consertos de equipamentos.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo.

À Deus, por tudo isso que acabei de agradecer e por iluminar o meu caminho.

"Hoje levantei cedo pensando no que tenho a fazer antes que o relógio marque meia noite. É minha função escolher que tipo de dia vou ter hoje.

Posso reclamar porque está chovendo ou agradecer às águas por lavarem a poluição.

Posso ficar triste por não ter dinheiro ou me sentir encorajado para administrar minhas finanças, evitando o desperdício.

Posso reclamar sobre minha saúde ou dar graças por estar vivo.

Posso me queixar dos meus pais por não terem me dado tudo o que eu queria ou posso ser grato por ter nascido.

Posso reclamar por ter que ir trabalhar ou agradecer por ter trabalho.

Posso sentir tédio com o trabalho doméstico ou agradecer a Deus por ter um teto para morar.

Posso lamentar decepções com amigos ou me entusiasmar com a possibilidade de fazer novas amizades.

Se as coisas não saíram como planejei posso ficar feliz por ter hoje para recomeçar.

O dia está na minha frente esperando para ser o que eu quiser. E aqui estou eu, o escultor que pode dar forma.

Tudo depende só de mim."

(Charles Chaplin)

RESUMO

Os compostos nitrogenados reativos e o ozônio desempenham funções importantes na atmosfera, atuando na mobilização de nutrientes, na cadeia oxidativa e neutralização atmosférica. Neste trabalho foram avaliados os comportamentos dos principais compostos de nitrogênio (NH_3 , NO e NO_2) e O_3 presentes na atmosfera da região central do Estado de São Paulo. Nessa região, a produção de combustível a partir da cana-de-açúcar é a principal fonte antrópica de gases e partículas para a atmosfera. Enquanto o biocombustível apresenta balanço zero para o ciclo biogeoquímico do carbono (em termos de produção de CO_2), o mesmo não acontece com o elemento nitrogênio. Neste caso há aumento da disponibilidade de nitrogênio reativo no ambiente, pois a sua mobilização ocorre pelo uso do biocombustível e principalmente nas etapas de sua produção. O processo se inicia com o plantio da cana-de-açúcar e a aplicação de nitrogênio no solo como fertilizante. O nitrogênio é então emitido para a atmosfera principalmente na forma de NO_x e NH_3 . Esses gases também são emitidos durante a colheita, entre abril e outubro (estação seca), quando a palha da cana-de-açúcar é queimada. A análise dos resultados mostrou claramente uma variabilidade sazonal para NO , NO_2 e O_3 , cujas concentrações na estação seca praticamente dobraram em relação à estação chuvosa (novembro a março). O aumento da concentração de NO_x na estação seca foi relacionado à acidez atmosférica e à intensificação da produção de O_3 observadas neste período. Já as concentrações médias de NH_3 não apresentaram variação significativa comparando as estações seca e chuvosa. Contudo, os resultados indicaram duas fontes diferentes de NH_3 para a atmosfera ao longo do ano: 1) queima de biomassa durante a estação seca e, 2) o uso de fertilizantes durante a estação chuvosa. A variabilidade diária de NO_x e O_3 também mostrou associação positiva com as atividades relacionadas à produção de cana-de-açúcar na região. Picos de concentração de NO_x foram observados durante a noite na estação seca, quando ocorre a queima de cana-de-açúcar. Conseqüentemente, observou-se elevadas concentrações de O_3 no dia seguinte, como resultado de reações fotoquímicas atmosféricas. Na estação chuvosa, quando não ocorre a queima da cana-de-açúcar, as concentrações médias de NO e NO_2 diminuíram e o comportamento diário de NO_x foi restabelecido. Deste modo, concentrações elevadas de NO foram detectadas durante o dia e o NO_2 apresentou as maiores concentrações no início da noite. Os níveis máximos de O_3 foram observados em momentos de elevada intensidade de radiação solar, porém com valores relativamente menores na estação chuvosa. As concentrações de NH_3 não apresentaram comportamento diário bem estabelecido e os níveis máximos ocorreram durante a noite na estação seca e durante o dia na estação chuvosa. Os principais fatores responsáveis por esta variabilidade sazonal e diária desses gases traço foram avaliados e discutidos neste trabalho. Esses comportamentos mostraram certa dependência das condições meteorológicas características de cada estação (seca e chuvosa) e da emissão sazonal de poluentes na atmosfera da região central do Estado de São Paulo.

Palavras-chave: nitrogênio reativo, ozônio, atmosfera, biocombustível, queima de biomassa.

ABSTRACT

Reactive nitrogen compounds and ozone play a critical role in the atmosphere, influencing nutrient mobilization, oxidative chain and atmospheric neutralization. During this study, the behaviour of major reactive nitrogen compounds (NH_3 , NO and NO_2) and O_3 were evaluated in the atmosphere of the central region of São Paulo State. In this region, the production of fuel from sugar cane is the main anthropogenic emission source of gases and particulate matter to the atmosphere. While biofuels can offer clear environmental advantages in relation to the biogeochemical carbon cycle, this is not true for nitrogen. There is a net gain of active nitrogen to the environment because it is mobilized during biofuel use and especially during of the stages of biofuel production. The process starts at sugar cane plantation where nitrogen is applied to soil as a fertilizer. The nitrogen is then released into the atmosphere principally as NH_3 and NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$). Substantial emissions are released during the harvest, between May and October (dry season), when the crop is burned. The results clearly showed a seasonal trend of NO, NO_2 and O_3 , with dry season mean concentrations almost doubling relative to the rainy season (November to March). The increase of NO_x concentration during the dry season was associated with an observed increase in atmospheric acidity and O_3 production. NH_3 , however, showed no significant variation in mean concentration seasonally. Nevertheless, the results indicated two very different NH_3 sources into the atmosphere during the year; 1) biomass burning during the dry season and, 2) fertilizer application during the rainy season. The diurnal behaviour of NO_x and O_3 also showed a positive correlation with sugar cane production activities in the region. Maximum NO_x concentrations were recorded during the night in the dry season, when sugar cane is burned. Consequently high O_3 concentrations were observed during the following day, as a result of atmospheric photochemical reactions. During the rainy season, when sugar cane burning does not occur, the mean NO and NO_2 concentration decreased and its diurnal behaviour was reestablished. Therefore, elevated NO concentrations were detected during the day and NO_2 was presented in higher concentrations at the beginning of the night. The maximum O_3 levels were observed in periods of higher solar radiation, but concentrations were relatively lower in the rainy season. NH_3 concentrations did not show consistent diurnal trends, and maximum levels occurred during the night in the dry season and during the day in the rainy season. The main reasons for the seasonal and diurnal behaviour of these trace gases were evaluated and discussed in this work. These trends showed a certain dependency on the meteorological conditions of each season (dry and rainy) and on seasonal pollutant emissions into the atmosphere of the central region of São Paulo State.

Key words: reactive nitrogen, ozone, atmosphere, biofuel, biomass burning.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Processos que envolvem a emissão, transporte e deposição de compostos na atmosfera (adaptado de Aneja et al¹⁸).</i>	21
<i>Figura 2 – Esquema do ciclo biogeoquímico do nitrogênio com as principais transformações e processos de fixação.</i>	22
<i>Figura 3 – Esquema das principais reações diurnas envolvendo NO_x (adaptado de Fowler et al⁷).</i>	28
<i>Figura 4 – Esquema das principais reações noturnas envolvendo NO_x (adaptado de Fowler et al⁷).</i>	29
<i>Figura 5 – Representação da participação de NO e NO₂ na formação de O₃ troposférico na ausência de COVs (a) e com a presença de COVs (b) (adaptado de Atkinson⁴¹).</i>	34
<i>Figura 6 – Isolinhas de concentração de O₃ formado a partir de diferentes concentrações de NO_x e COVs no ar (adaptado de Baird⁴²).</i>	34
<i>Figura 7 – Localização do município de Araraquara no Estado de São Paulo e densidade de área ocupada por cana-de-açúcar por município (a), localização do Instituto de Química da UNESP em Araraquara (b) (Fonte:INPE e Google).</i>	40
<i>Figura 8 – Amostrador sequencial para NH₃ (“filter pack”).</i>	42
<i>Figura 9 – Sistema para amostragem de NO e NO₂, onde (a) representa o amostrador de NO₂, (b) representa o amostrador de NO e (c) o conversor de NO a NO₂.</i>	43
<i>Figura 10 – Amostrador de O₃.</i>	44
<i>Figura 11 – Concentração média mensal de NH₃ (ppbv) no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara. As barras de erro indicam o desvio padrão das médias mensais.</i>	48
<i>Figura 12 – Valores médios mensais de concentração de NH₃ (ppbv) nas estações seca e chuvosa e número de focos de queimada durante o período de junho de 2004 a maio de 2005 em Araraquara.</i>	51
<i>Figura 13 – Valores médios mensais de concentração de NO e NO₂ (ppbv), precipitação mensal acumulada⁶⁸ (mm), temperatura máxima (°C) em Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo⁷² no período de junho de 2004 a maio de 2005.</i>	55
<i>Figura 14 – Concentrações médias mensais de NO₂ (ppbv) na atmosfera de Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo⁷² no período entre junho de 2004 e maio de 2005.</i>	57
<i>Figura 15 – Concentrações médias mensais de O₃ troposférico (ppbv) no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara. As barras de erro indicam os</i>	

<i>valores máximos e mínimos mensais, sendo que os valores mínimos abaixo do limite de detecção do método não foram mostrados.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 16 – Histograma da distribuição da concentração de O₃ nas estações seca (a) e chuvosa (b) no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 17 – Concentrações médias mensais de NO_x e O₃ (ppbv) na atmosfera de Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo ⁷² no período entre junho de 2004 e maio de 2005.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 18 – Concentrações de NO e NO₂ (ppbv) diurnas e noturnas nas estações seca e chuvosa no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara. As barras de erro indicam o desvio padrão das médias da estação.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 19 – Variação diária das concentrações médias mensais de NO (a) e NO₂ (b) (ppbv) nas estações seca (junho a outubro, abril e maio) e chuvosa (novembro a março) na atmosfera de Araraquara.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 20– Variação da concentração de NO_x (ppbv) (a), velocidade do vento (m s⁻¹) (a), direção do vento (%) (b) e radiação solar (W m⁻²) (c) nas amostragens do mês de junho de 2004.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 21 – Concentrações de NO e NO₂ (ppbv) em um experimento feito nos dias 24, 25 e 26 de agosto de 2004 em Araraquara.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 22 – Variação da intensidade de radiação solar (W m⁻²) nos dias de amostragens durante o período de junho de 2004 a maio de 2005, com exceção de janeiro, abril e maio, em Araraquara.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 23 – Concentração de O₃ troposférico (ppbv) ao longo do dia em experimentos realizados nos meses de novembro, dezembro, julho e agosto de 2004 em Araraquara.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 24 - Imagens de satélite identificando focos de queimada na região próxima a Araraquara nos dias 25 de agosto de 2004 (a) e 13 de setembro de 2004 (b), concentrações de NO₂, NO (c) e O₃ (d) (ppbv) obtidas no mesmo período em Araraquara.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 25 – Valores médios de umidade relativa do ar nos períodos da manhã (06:00-12:00 h), tarde (12:00-18:00 h) e noite (18:00-21:00 h) referentes aos dias de amostragem entre junho de 2004 e maio de 2005.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 26 – Valores médios de temperatura nos períodos da manhã (06:00-12:00 h), tarde (12:00-18:00 h) e noite (18:00-21:00 h) referentes aos dias de amostragem entre junho de 2004 e maio de 2005.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 27 – Direção predominante do vento referente aos dias de amostragem entre junho e dezembro de 2004 e fevereiro e março de 2005.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 28 – Velocidade média mensal do vento referente aos dias de amostragem no período entre junho e outubro de 2004 (estação seca) (a) e fevereiro e março de 2005 (estação chuvosa) (b).</i>	<i>94</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Correlação de Pearson entre as concentrações de NH₃ atmosférica nas estações seca e chuvosa e a precipitação acumulada, temperatura e umidade relativa do ar em Araraquara.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 2 – Concentrações sazonais de NH₃ gasosa e de NH₄⁺ no material particulado da atmosfera de Araraquara.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 3 – Razão entre as concentrações diurnas e noturnas de NH₃ no período de junho de 2004 a maio de 2005 na atmosfera de Araraquara</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 4 – Valores de concentração de NH₃, temperatura máxima, umidade relativa do ar, velocidade do vento, direção do vento e radiação solar no período da tarde (12:00-18:00 h) nos experimentos realizados em julho de 2004 em Araraquara.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 5 – Valores de mediana para NO₂ e NO (ppbv) nas estações seca e chuvosa no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 6 – Precipitação mensal acumulada no município de Araraquara entre junho de 2004 e maio de 2005.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 7 – Focos de queimada no Estado de São Paulo entre junho de 2004 e maio de 2005</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 8 – Parâmetros estatísticos para NH₃</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 9 - Parâmetros estatísticos para NO₂.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 10 - Parâmetros estatísticos para NO</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 11 - Parâmetros estatísticos para O₃.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 12 - Parâmetros estatísticos para NH₃ ao longo do dia</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 13 - Parâmetros estatísticos para NO₂ ao longo do dia.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 14 - Parâmetros estatísticos para NO ao longo do dia</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 15 - Parâmetros estatísticos para O₃ ao longo do dia.....</i>	<i>102</i>

LISTA DE SIGLAS

IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática
Nr	Nitrogênio reativo
PAN	Nitrato de peroxiacetila
COVs	Compostos orgânicos voláteis
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
IQ-UNESP	Instituto de Química da UNESP em Araraquara
TEA	Trietanolamina
PTFE	Politetrafluoretileno
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 COMPOSTOS NITROGENADOS REATIVOS (NO, NO ₂ , NH ₃) NA ATMOSFERA	20
1.1.1 NH ₃	22
1.1.2 NO _x	25
1.2 OZÔNIO TROPOSFÉRICO (O ₃)	30
1.3 O ESTADO DE SÃO PAULO E A PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR	35
2. OBJETIVOS	38
3. METODOLOGIA	39
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL ESTUDADO	39
3.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE GASES TRAÇO NO IQ-UNESP	41
3.2.1 NH ₃	42
3.2.2 NO E NO ₂	43
3.2.3 O ₃	44
3.3 AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE GASES TRAÇO NO SÍTIO RURAL	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 VARIAÇÃO SAZONAL DOS GASES TRAÇO	47
4.1.1 VARIAÇÃO SAZONAL – NH ₃	47
4.1.2 VARIAÇÃO SAZONAL – NO _x	53
4.1.3 VARIAÇÃO SAZONAL – O ₃	59
4.2 VARIAÇÃO DIÁRIA DOS GASES TRAÇO	63
4.2.1 VARIAÇÃO DIÁRIA – NH ₃	64
4.2.2 VARIAÇÃO DIÁRIA – NO _x	68
4.2.3 VARIAÇÃO DIÁRIA – O ₃	74
4.3 EMISSÃO DIRETA DE NH ₃ E NO _x DURANTE QUEIMADA DE CANA-DE-AÇÚCAR	78
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
6. REFERÊNCIAS	81
7. ANEXOS	91
7.1 ANEXO A – PARÂMETROS METEOROLÓGICOS OBTIDOS ENTRE JUNHO DE 2004 E MAIO DE 2005.	91
7.2 ANEXO B – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (VALORES MENSIS DE MÉDIA ARITMÉTICA, DESVIO PADRÃO, COEFICIENTE DE VARIAÇÃO, MEDIANA, MÁXIMO E MÍNIMO DE CONCENTRAÇÃO) DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA NH ₃ , NO, NO ₂ E O ₃ ENTRE JUNHO DE 2004 E MAIO DE 2005 NO IQ-UNESP.	95

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é vital para a vida na Terra, pois ela cumpre várias funções essenciais como a de reter radiações extremamente energéticas e danosas, é fundamental para armazenar calor e manter o balanço térmico no planeta ¹, além de ser o compartimento de transporte e acumulação de gases, partículas e vapor de água, os quais são essenciais para a manutenção da vida na Terra ².

As camadas da atmosfera são definidas por suas características físicas e químicas que variam de acordo com a temperatura e a altitude, sendo as principais denominadas troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera ². A troposfera contém aproximadamente 85 % da massa de toda a atmosfera e é um ambiente altamente complexo onde ocorrem a maioria das reações ambientalmente importantes ². Comparativamente às outras camadas, é a mais fina com apenas 15 km de espessura e está localizada imediatamente acima da superfície terrestre. Uma de suas características é que a temperatura diminui à medida que a altitude aumenta ¹.

Em uma atmosfera natural a emissão, formação, dispersão e o consumo dos constituintes atmosféricos devem estar próximos de um estado estacionário, fato que resulta em certa estabilidade das concentrações dos mesmos ³. Episódios de poluição do ar ocorrem naturalmente, porém são as atividades humanas que têm mais contribuído para a alteração desta estabilidade. Desde o século XVIII, especialmente após a Revolução Industrial, o mundo passa por uma transformação que requer grande demanda de energia, matéria-prima e produtos industrializados.

Mas é durante o século XX, quando ocorrem mudanças significativas na produção, que a poluição passa a ser um problema global. Também é neste século que aumenta a conscientização da sociedade a respeito dos problemas ambientais e seus efeitos nos ecossistemas e na qualidade de vida. Contudo, o crescimento populacional e o estilo de vida da sociedade moderna, que busca padrões cada vez mais elevados de conforto e bem estar, têm superado todas as medidas tomadas para minimizar as conseqüências da poluição. As atividades antrópicas que mais

têm contribuído para aumentar a poluição do ar são a produção de alimentos, os processos industriais e os meios de transporte ^{4,5,6}.

Os efeitos ambientais resultantes da poluição do ar dependem principalmente das propriedades físicas, químicas, biológicas e das concentrações dos poluentes atmosféricos. Alguns efeitos danosos já foram observados em diferentes regiões do planeta como, alterações nos ciclos biogeoquímicos⁴, na capacidade oxidante da atmosfera ⁷ e nas características físico-químicas da água da chuva ⁸.

O ser humano também sofre as conseqüências da poluição do ar. Estudos mostram que elevadas concentrações de poluentes na atmosfera associadas às condições desfavoráveis de dispersão podem aumentar o número de internações hospitalares e a mortalidade devido a doenças respiratórias e/ou cardiovasculares. Correlações positivas significativas foram encontradas em estudos com ozônio (O₃) ⁹, dióxido de enxofre (SO₂) ¹⁰, monóxido de carbono (CO) ¹¹, óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) ¹² e partículas presentes na atmosfera ⁶.

O aquecimento global tem sido destaque entre as conseqüências da poluição do ar, com ampla divulgação pelos meios de comunicação. Segundo o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (IPCC), o aquecimento global deve se acelerar, especialmente como resultado da contínua queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia ¹³. O relatório também mostra evidências de que a intervenção humana na qualidade do ar é a principal causa deste fenômeno.

Outro problema de repercussão mundial, porém ainda pouco difundido nos meios de comunicação, é a questão da poluição com nitrogênio reativo (Nr), compostos que contém N ligado a C, H ou O ¹⁴. Desde o final do século XX, estudos mostram o aumento do desequilíbrio do ciclo do nitrogênio ocasionado pela intensa emissão antrópica de Nr para a atmosfera ^{15,16}. Os países com elevada produção agrícola e industrial são os mais prejudicados. A exemplo do aquecimento global, a poluição com nitrogênio deve exigir em breve medidas drásticas em escala global a fim de controlar a mobilização de Nr para preservar o ambiente e garantir o bem estar da população.

Este trabalho traz um enfoque sobre os principais compostos nitrogenados atmosféricos, NO, NO₂ e NH₃ e sua influência nos níveis de ozônio troposférico, na acidez atmosférica e no ambiente em geral.

1.1 Compostos nitrogenados reativos (NO, NO₂, NH₃) na atmosfera

O nitrogênio é essencial à vida. Ele é um dos principais componentes do DNA e das proteínas. A atmosfera é o principal reservatório de nitrogênio, sob a forma de N₂, no entanto, apenas 0,02% está disponível para ser utilizada pelas plantas e animais ¹⁴. Os compostos nitrogenados reativos, diferentemente do gás N_{2(g)}, estão presentes na atmosfera em pequenas quantidades (níveis de ppb ou menos), sendo chamados de gases-traço. Dentre os compostos nitrogenados reativos, os óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) e a amônia (NH₃) são os mais abundantes e participam de importantes reações atmosféricas ^{14, 18}. Além disso, esses compostos possuem potencial para modificar as propriedades do ambiente ou da biota.

O nitrogênio reativo é formado por processos naturais através de fixação biológica e fixação atmosférica, sendo então distribuído entre os ecossistemas por uma série de processos físicos, químicos e microbiológicos ¹⁷. Atividades antrópicas também contribuem para a fixação de nitrogênio, principalmente com processos de combustão e produção e utilização de fertilizantes, contribuindo para aumentar a disponibilidade de Nr no ambiente ⁴.

A formação de nitrogênio reativo na superfície terrestre aumentou mais de duas vezes desde o final de século XIX devido às atividades humanas e ao crescimento populacional, que estão relacionadas à produção de alimentos e energia ¹⁸. Segundo Galloway e colaboradores ¹⁹, no período entre 1860 e 1990, enquanto a população mundial cresceu cerca de 4 vezes, a formação de nitrogênio reativo por atividades antrópicas foi 10 vezes maior, atingindo 156 Tg N ano⁻¹. Desse total, a produção de alimentos corresponde a 77 %, a produção de energia a 16 % e a produção industrial a 9 %.

Um dos motivos para o aumento da quantidade de N_r no ambiente é a emissão antrópica de compostos nitrogenados para a atmosfera ²⁰. Dentre as fontes de emissão para a atmosfera, as principais fontes de NO e NO₂ são a produção de energia e de alimentos e as principais fontes de NH₃ são atividades agrícolas e de criação de animais. Uma vez na atmosfera esses compostos passam por diferentes processos de transformação resultantes de diversas reações atmosféricas (conversões gás-gás e gás-partícula), transporte em diferentes escalas e deposição seca ou úmida, retornando para a superfície (Figura 1).



Figura 1 – Processos que envolvem a emissão, transporte e deposição de compostos na atmosfera (adaptado de Aneja et al ¹⁸).

Os compostos atmosféricos NO, NO₂ e NH₃ participam ativamente do ciclo biogeoquímico no nitrogênio. Neste ciclo, o gás N₂ é transformado em compostos nitrogênio ligado a C, H ou O por um processo conhecido como fixação de nitrogênio. Os processos de fixação de nitrogênio podem ser naturais ou resultantes da interferência humana. A maior parte da fixação natural de nitrogênio (90 %) é proveniente da fixação biológica ¹⁷. Nesse processo bactérias que vivem em simbiose ancoradas em vegetais leguminosos fixam o nitrogênio do ar em reações catalisadas por enzimas ¹⁷. As descargas elétricas atmosféricas constituem a outra forma natural de fixação de nitrogênio, transformando N₂ em NO ¹⁷. A interferência humana na fixação de nitrogênio ocorre por processos de combustão, onde o calor produzido pela queima faz com que o N₂ seja oxidado pelo oxigênio do ar formando NO, o qual é oxidado na atmosfera formando NO₂ ¹. Além da combustão, a produção

e utilização de fertilizantes intensificam a fixação de nitrogênio com a produção de NH_3 ¹. Esses compostos sofrem transformações no solo, na atmosfera e nas águas e vão sendo mobilizados pelo ambiente (Figura 2). O meio pelo qual o nitrogênio retorna à atmosfera é chamado de desnitrificação, que é comum em regiões anaeróbicas como fundo de lagos, oceanos e solos¹⁷. Nesse processo o nitrato (NO_3^-) é reduzido para nitrogênio (N_2) ou óxido nitroso (N_2O) e retornam o nitrogênio para atmosfera (Figura 2).

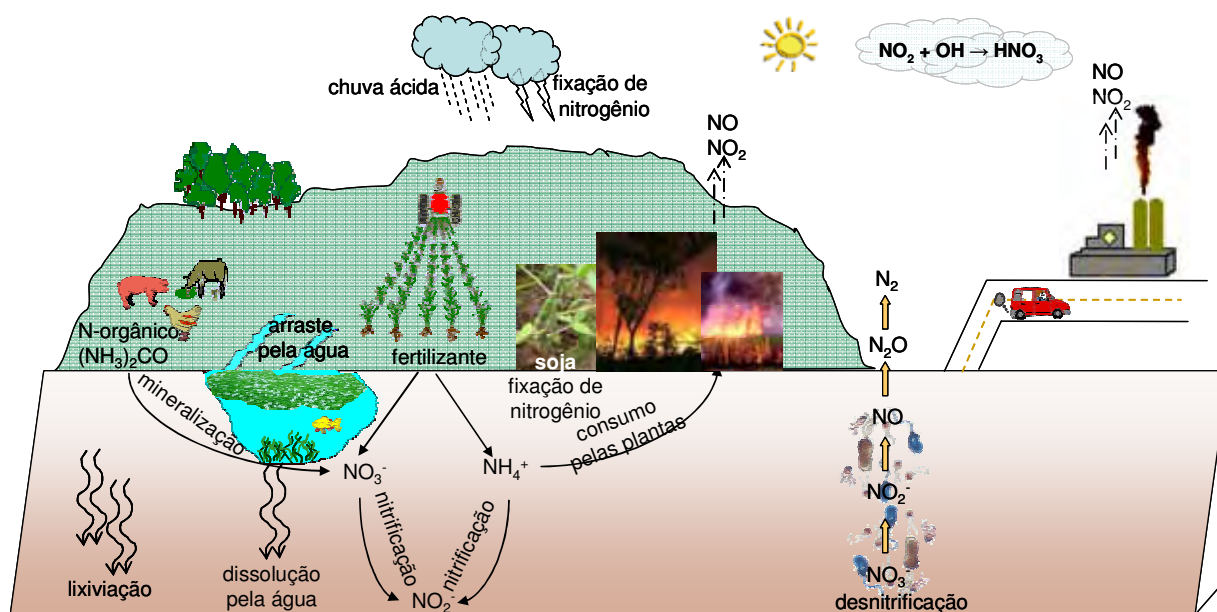


Figura 2 – Esquema do ciclo biogeoquímico do nitrogênio com as principais transformações e processos de fixação.

1.1.1 NH_3

A NH_3 é uma substância volátil (p.e. = $-33,33^\circ\text{C}$ ²¹), sendo facilmente volatilizado do solo, após atividades microbiológicas, e de rejeitos em criações de animais. Segundo estimativas, essa é considerada a principal fonte de NH_3 para a atmosfera, contribuindo com 40% do total, seguida do uso de fertilizantes (17%), oceanos (15%) e queima de biomassa (11%)²².

As emissões globais de NH_3 são estimadas em 54 Tg N ano^{-1} , sendo 60% provenientes de fontes antrópicas²³. A produção de alimentos é a principal atividade emissora de NH_3 para a atmosfera, correspondendo atualmente a 95% da emissão

antrópica global ¹⁹. No período entre 1950 e 1990, as emissões dessa atividade praticamente dobraram ²³, pois para aumentar a produção em uma mesma área plantada foi necessário aumentar o consumo de fertilizantes nitrogenados de 3 para 15 kg N por pessoa ¹⁴. Para tanto, em 1990 a produção mundial de fertilizantes foi de 79 Tg N ¹⁴. Considerando a população prevista para 2020 e para 2050 de 7,7 bilhões e 9,4 bilhões de habitantes, respectivamente, a demanda de fertilizante será de 108 Tg N em 2020 e 132 Tg N em 2050 ¹⁴. No Brasil, o aumento do consumo de fertilizantes nitrogenados ocorreu de forma constante e progressiva desde 1961, aumentando de 65 mil ton N ano⁻¹ para 1,7 Tg N ano⁻¹ ²⁴.

Na América Latina, o manejo de fertilizantes ainda é relativamente pequeno, aproximadamente 9 Kg N por pessoa, em comparação com a média mundial (14 kg N por pessoa) e com outros países em desenvolvimento (11 kg N por pessoa) ²⁴.

A emissão de NH₃ para a atmosfera devido à produção de alimentos não se restringe apenas ao uso de fertilizantes para cultivo. A criação de animais para produção de carnes e leite também aumentou nas últimas décadas, contribuindo com a metade das emissões de NH₃ devido à volatilização dos resíduos dos animais ¹⁴. Um exemplo é a criação de suínos nos Estados Unidos, especialmente na Carolina do Norte, que aumentou em 316 % a emissão média de NH₃ no período entre 1982-1989 ¹⁸. Esse problema também é crítico na Europa, onde estudos nas áreas rurais concluíram que 80 % da emissão de NH₃ é resultante da criação de animais ²³.

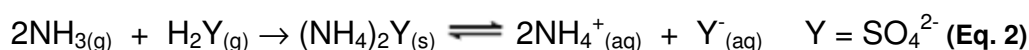
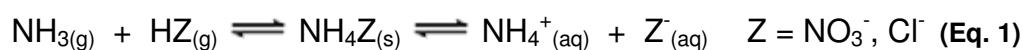
Nos trópicos, a queima de biomassa é uma importante fonte de NH₃ para a atmosfera, representando cerca de 10 % do total global ²⁵. Nessas regiões as concentrações de NH₃ podem ser até três ordens de grandeza superiores às encontradas em áreas remotas²⁶. Estudos sugerem que a NH₃ gasosa está entre os principais compostos nitrogenados emitidos por queima de biomassa, após o NO_x. A quantidade de NH₃ emitida depende do conteúdo de N presente no material queimado e dos estágios do processo de combustão, onde a fase sem chama (reduzora) é a principal emissora de NH₃ ²⁷.

A contribuição dos veículos para a emissão de NH₃ ganhou destaque a partir de 1995, quando começaram os estudos sobre emissão de NH₃ devido às reações nos catalisadores dos veículos ²⁸. Em centros urbanos, os veículos são considerados atualmente uma importante fonte de NH₃ para a atmosfera devido à

quantidade de combustível utilizada pela grande frota veicular. Na combustão dos carros equipados com catalisadores no sistema de exaustão há uma fase onde ocorre a redução de gases, que tem o objetivo de reduzir a emissão de CO e NO_x, mas como resultado de reações secundárias ocorre a formação e emissão de NH₃²⁹.

A presença da NH₃ na atmosfera é de fundamental importância, pois é o terceiro gás nitrogenado mais abundante na atmosfera, após N₂ e N₂O³⁰, é o principal gás com propriedade alcalina. A NH₃ tem a função de neutralizar parte da acidez atmosférica causada por gases e partículas.

Uma parte dos ácidos atmosféricos, formada pela oxidação de SO₂ e NO_x por exemplo, pode ser neutralizada pela NH₃ formando sais de amônio (Eq. 1 e 2)³⁰.



Dependendo das condições ambientais como umidade e temperatura, que atuam sobre este equilíbrio químico, pode ocorrer regeneração dos reagentes devido à volatilização dos sais de nitrato ou cloreto de amônio³¹.

Como a solubilidade da NH₃ é bastante elevada, a dissolução em gotículas de nuvens também ocorre facilmente. Deste modo, a NH₃ causa aumento do pH e atua na conversão de espécies ácidas. Esses mecanismos que envolvem NH₃ e material particulado ou chuva, juntamente com a deposição seca, são os principais processos de remoção da NH₃ gasosa da atmosfera³².

O material particulado formado pela neutralização da NH₃ é muito fino³³ e, portanto, apresenta maior tempo de residência na atmosfera, quando comparado com a fase gasosa. Assim, é mais provável que uma fração de NH₃ (20 - 40 %) seja depositada como gás em superfície próxima ao local de emissão (aproximadamente 4 - 5 km da fonte) e que a deposição de NH₄⁺ ocorra em regiões mais distantes, dias depois¹⁸. Portanto, apesar da desproporcionalidade geográfica da produção e utilização de fertilizantes ou qualquer outra fonte de NH₃, o transporte atmosférico contribui para a dispersão desse Nr para outros ecossistemas. Vale lembrar que NH₃ e NH₄⁺ também são nutrientes e sua deposição pode enriquecer o solo, estimulando

o crescimento das plantas, ou ser prejudicial para plantas mais sensíveis à exposição de NH_3 ²⁶. Por outro lado, pode ocorrer nitrificação formando HNO_3 no solo, que normalmente altera o balanço nutricional de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , seguida de estresse e competitividade entre as plantas ²⁶.

Outra forma importante de dispersão de Nr no ambiente é o transporte pelas águas, devido à elevada solubilidade dos compostos nitrogenados. Isso acontece, por exemplo, pela lixiviação do nitrogênio do solo para corpos de água diversos e pelo carreamento de nitrogênio provenientes de esgotos domésticos por rios e lagos.

A deposição direta de NH_3 sobre a vegetação pode resultar em visíveis danos às folhas, alteração do metabolismo e da proteção natural das plantas ²⁶. Efeitos da NH_3 atmosférica na saúde humana ainda não foram descritos na literatura. Porém, a NH_3 participa da formação de partículas na atmosfera agregando-se às partículas ácidas na forma de NH_4^+ . Partículas finas são constituídas principalmente por sulfato e nitrato de amônio, mais material carbonáceo (<2,5 μm). O aumento da quantidade de partículas na atmosfera representa um risco à saúde, devido à ação das partículas inaláveis no trato respiratório ^{10, 34}. De acordo com o tamanho das partículas (que varia de 5×10^{-3} a 1×10^{-4} m de diâmetro) pode haver variações na deposição no trato respiratório, tempo de residência no corpo humano e nos efeitos causados no trato respiratório ¹⁰. Há várias evidências de que as partículas menores são mais prejudiciais à saúde, pois podem ser transportadas até os pulmões e têm mais disponibilidade de interação com sistemas biológicos ¹⁰.

1.1.2 NO_x

A presença dos óxidos de nitrogênio na atmosfera é resultado principalmente de processos de combustão e emissões dos solos devido a atividade microbológica. Em menor escala contribuem as descargas elétricas durante as tempestades, emissão dos oceanos, oxidação da NH_3 ^{18, 35}, transporte da estratosfera e emissões de aviões ³⁶. Os dois óxidos de nitrogênio mais abundantes na atmosfera são NO e NO_2 , que são denominados de NO_x .

A estimativa global de emissão de NO_x para a atmosfera é de 44 Tg N ano⁻¹ ³⁷. A queima de combustíveis fósseis, estimada atualmente em 26 Tg de N ano⁻¹ (64 %

do total das emissões)³⁸, é a principal fonte de NO_x para a atmosfera. Em áreas urbanas, isso se deve ao crescente tráfego de veículos. Em regiões rurais, a emissão de NO dos solos e a queima de biomassa são mais pronunciadas. As emissões biogênicas dos solos contribuem com cerca de 8,9 Tg de N ano⁻¹ (22 % do total), enquanto a queima de biomassa contribui com 5,8 Tg de N ano⁻¹ (14 % do total)³⁸. Em regiões tropicais a queima de biomassa pode ser considerada a principal fonte de NO_x em determinadas épocas do ano^{35, 36, 39} e contribui com 20 % do total global²⁵.

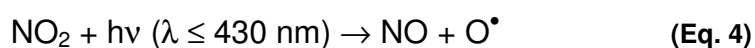
Há um consenso na literatura de que a adição de fertilizantes nitrogenados ao solo aumenta a emissão biogênica de NO_x. A emissão de NO_x do solo devido à fertilização é variável, mas em geral existe uma correlação linear positiva entre o uso de fertilizante e a emissão⁴⁰. Segundo estimativas de Yienger e Levy⁴⁰, este tipo de atividade pode ser responsável por até 40 % da emissão biogênica de NO proveniente dos solos. Como o tempo de vida de NO_x é relativamente curto na atmosfera e esses processos ocorrem próximo à superfície, sua ação é principalmente limitada à baixa troposfera e a uma escala local. A concentração de NO_x na troposfera depende da proximidade e magnitude das fontes e das condições do meio reacional atmosférico.

A presença de radiação solar interfere direta ou indiretamente nas concentrações das espécies atmosféricas, que muitas vezes apresentam comportamentos distintos durante o dia e durante a noite. De acordo com o período do dia, os óxidos de nitrogênio desempenham um papel fundamental na atmosfera na formação de material particulado e de compostos secundários como HNO₃, aldeídos e compostos orgânicos nitrogenados, além de alterar a disponibilidade de radicais na atmosfera⁴¹. Os óxidos de nitrogênio também interferem na concentração de O₃ troposférico, participando tanto da sua formação quanto na sua destruição na atmosfera. A seguir, serão descritas algumas dessas reações envolvendo NO_x.

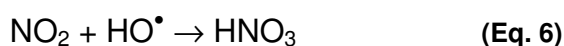
Durante o dia, reações fotocatalisadas dominam a química dos óxidos de nitrogênio na atmosfera, resultando principalmente na produção de O₃ e HNO₃ e na remoção de radicais livres.

A oxidação do NO ocorre rapidamente pela reação com O₃ (Eq. 3), principalmente em ambientes com elevada concentração de O₃. O NO₂ formado é

posteriormente fotolisado regenerando NO e O₃ (Eq. 4 e 5) ⁴¹. Na equação 5, M (N₂, O₂) atua como um corpo receptor de energia da reação entre O[•] e O₂ para formação de O₃.

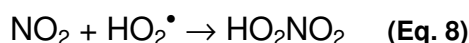
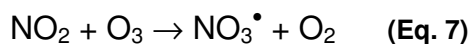


Um dos meios mais comuns de remoção do NO₂ da atmosfera é pela oxidação por radicais (ex: HO[•]), os quais são abundantes durante o dia na atmosfera, formando HNO₃ (Eq. 6) ³⁰.



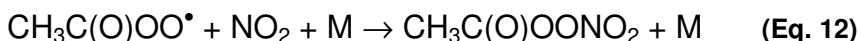
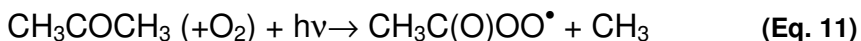
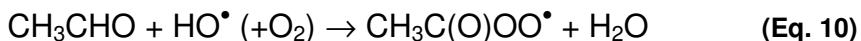
O HNO₃ pode seguir vários caminhos de acordo com as condições ambientes. Pode haver formação de aerossol pela interação de HNO₃ com partículas alcalinas, dissolução em água e remoção pela chuva ou ainda por deposição seca ³⁰.

O NO₂ também pode reagir com outras espécies oxidantes presentes na atmosfera durante o dia (Eq. 7-9) ⁴¹, formando o radical NO₃[•] e outras espécies nitrogenadas.



A presença de NO₃[•] na atmosfera durante o dia é inexpressiva, pois ele é muito instável e rapidamente dissociado fotoquimicamente ³⁰. Em ambientes ricos em hidrocarbonetos, pode haver formação do nitrato de peroxiacetila (PAN), um gás irritante aos olhos e tóxico para as plantas ⁴². O PAN é formado a partir da rápida

oxidação de hidrocarbonetos e compostos carbonílicos formando o radical acetilperóxido (Eq. 10 e 11), o qual reage posteriormente com NO_2 (Eq. 12) ⁴¹.



Dentre as espécies nitrogenadas secundárias, HNO_3 e PAN são as mais importantes espécies de nitrogênio, sendo que o PAN é considerado reserva de NO_x . A decomposição térmica do PAN pode regenerar NO_2 na baixa troposfera ³⁰.

As principais reações diurnas em que NO_x estão envolvidos estão esquematizadas na Figura 3.

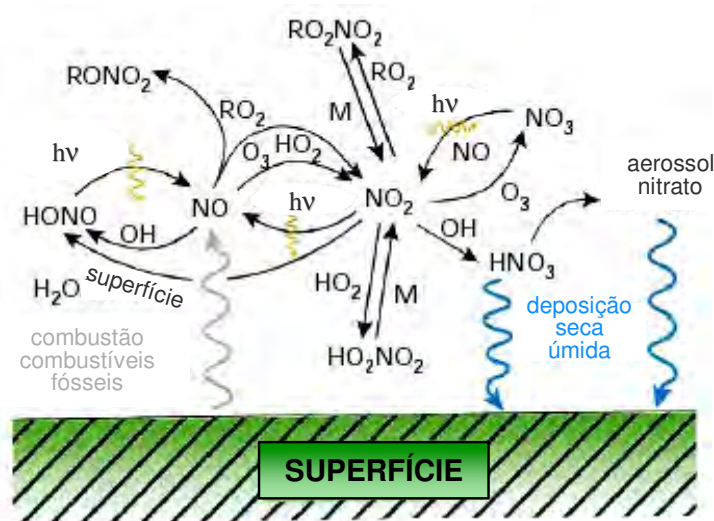
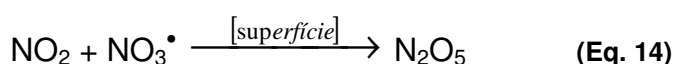


Figura 3 – Esquema das principais reações diurnas envolvendo NO_x (adaptado de Fowler et al ⁷).

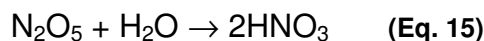
À noite com a ausência de radiação solar, não há mais a participação dos radicais hidroxila e peroxila e o NO_2 começa a ser acumulado na atmosfera. As reações envolvendo óxidos de nitrogênio passam então a ser conduzidas pelo radical NO_3^\bullet e pelo pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5).

A oxidação de NO e NO_2 pode ocorrer pelo O_3 (Eq. 3 e 7) que foi transportado de uma determinada região ou pelo radical NO_3^\bullet (Eq. 13 e 14). Dependendo da

disponibilidade de NO na atmosfera, o tempo de vida de NO_3^\bullet pode ser extremamente pequeno (≈ 5 s) e sua concentração pode variar de 0,6 ppt (para concentrações de NO ≈ 40 ppb) a 100 ppt (para concentrações de NO próximas de zero) ³⁰. A oxidação de NO_2 pelo NO_3^\bullet ocorre preferencialmente em superfície de aerossol, pois as reações com vapor de água e outros gases traço são muito lentas ³⁰.



De acordo com as condições de umidade pode haver conversão de N_2O_5 aos seus reagentes ou formação de HNO_3 na atmosfera (Eq. 15) ³⁰. Na presença de água, as equações 14 e 15 constituem uma forma alternativa para formar HNO_3 a partir do NO_2 também durante a noite.



As principais reações noturnas que envolvem os óxidos de nitrogênio estão esquematizadas na Figura 4.

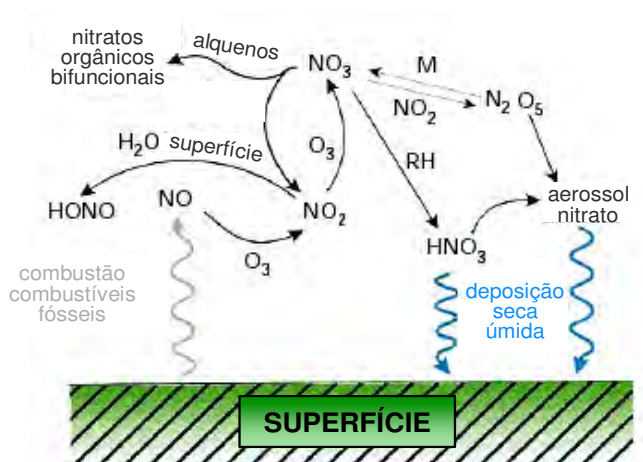


Figura 4 – Esquema das principais reações noturnas envolvendo NO_x (adaptado de Fowler et al ⁷).

Os mecanismos de formação de HNO_3 a partir do NO_2 mostram que o NO_2 pode participar da formação de partículas e de reações fotoquímicas locais, contribuindo para a formação da chuva ácida, inclusive em regiões mais distantes.

Vale ressaltar que os processos descritos acima dependem principalmente das condições reacionais do meio e das concentrações das espécies na atmosfera. O acúmulo de determinada espécie e seus efeitos dependem da quantidade e diversidade de compostos emitidos pelas fontes para a atmosfera.

1.2 Ozônio troposférico (O_3)

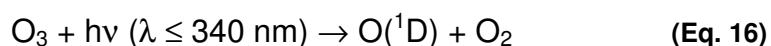
O ozônio é um gás oxidante produzido naturalmente em quantidades traço na atmosfera. A maior parte do ozônio na atmosfera terrestre (cerca de 90%) está na estratosfera, a camada da atmosfera acima da troposfera que abrange dos 15 aos 50 km de altura ⁴². O ozônio estratosférico desempenha o importante papel de proteger os organismos vivos na superfície terrestre absorvendo a radiação ultravioleta emitida pelo Sol ². O restante do ozônio é formado na troposfera e, apesar da pequena quantidade, tem papel fundamental na química da atmosfera. O aumento das concentrações de O_3 troposférico é causado pela crescente emissão antrópica de seus precursores. Em concentrações elevadas na troposfera, o O_3 pode causar problemas à saúde humana e danos aos vegetais animais e materiais ⁴². Esse paradoxo das funções do ozônio na atmosfera nos leva a considerar que o ozônio estratosférico é benéfico e o ozônio troposférico, em níveis elevados, é prejudicial ao ambiente e aos seres vivos.

O O_3 troposférico é normalmente chamado de *poluente fotoquímico secundário*, pois é formado na atmosfera a partir de reações catalisadas pela luz solar entre NO_x e compostos orgânicos voláteis (COVs), como muitos outros compostos secundários oxidados ⁴². O O_3 é considerado um dos principais gases poluentes na troposfera por ser potencialmente mais perigoso do que seus precursores. De maneira geral, o O_3 danifica visivelmente as folhas das plantas e prejudica o crescimento de determinadas espécies vegetais ^{43,44}. No homem, há evidências de que o ozônio

causa problemas respiratórios ⁹ e que, em elevadas concentrações, pode causar redução da capacidade pulmonar ⁴⁵.

O principal caso de poluição relacionado ao O₃ é o “smog” fotoquímico, no qual NO_x e COVs reagem em presença de luz solar formando principalmente O₃, além de HNO₃, PAN e outros compostos orgânicos ⁴². O termo “smog” é proveniente da junção das palavras inglesas *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina) ¹. Em ambientes urbanos, durante episódios de “smog” fotoquímico, a concentração de O₃ ultrapassa os valores estabelecidos para os padrões de qualidade do ar. Como exemplo pode-se citar as cidades de Los Angeles, México e Hong Kong ^{1,46,47}. No Brasil, os padrões de qualidade do ar estabelecem que os níveis de O₃ não devem ultrapassar ≈ 75 ppbv para médias de 1 hora ⁴⁸. No entanto, estações de monitoramento da cidade de São Paulo detectam ultrapassagens desse valor todos os anos ⁴⁹. Diante desses fatos, atenção especial tem sido dispensada para identificar e quantificar os processos e compostos químicos atmosféricos que levam à produção de O₃ na troposfera.

A química da troposfera é amplamente dirigida pela radiação solar ultravioleta ³. Os comprimentos de onda menores que 340 nm são capazes de dissociar o O₃ em O₂ e átomos O eletronicamente excitados O(¹D) (Eq. 16) ³. A maioria dos átomos O(¹D) são desativados ao encontrar N₂ ou O₂ e formam O₃ como mostrado na equação 5 ⁴¹.



Os átomos O(¹D) remanescentes são suficientemente energéticos para reagir com vapor de água e produzir radicais hidroxila HO• (Eq. 18) ³⁰. A produção de HO• segundo esse mecanismo é mais pronunciada em baixas latitudes, onde há mais umidade e a radiação solar é mais intensa.



A importância dos radicais HO• está centrada na sua alta reatividade frente a outras moléculas e em sua elevada concentração na atmosfera, chegando a 10⁶

moléculas cm^{-3} durante o dia ³⁰. O radical HO^\bullet é um dos principais agentes oxidantes atmosféricos. Essas substâncias tem o papel fundamental de reagir com os poluentes emitidos para a atmosfera, degradando-os e transformando-os em substâncias mais solúveis em água para serem removidos pela chuva ⁵⁰. Este fato destaca outro paradoxo na química da atmosfera, desta vez envolvendo a radiação UV-B, que é conhecida como prejudicial à biosfera enquanto que, por outro lado, contribui para a degradação de poluentes atmosféricos pela formação dos agentes oxidantes na atmosfera.

A reação representada na equação 5 é a fonte mais significativa de O_3 troposférico em uma atmosfera não contaminada. Entretanto, a origem de oxigênio atômico não ocorre somente pela fotodegradação do O_3 , mas também a partir da fotodecomposição de NO_2 , especialmente em regiões urbanas ou com fonte de emissão de NO_x ³. Quando há NO_x e luz solar disponível, ocorre um ciclo de reações de formação e destruição do O_3 representado pelas equações 3-5. Este ciclo leva à formação de um estado fotoestacionário, no qual as concentrações de NO e NO_2 estão diretamente relacionadas com a concentração de O_3 e não há produção e nem consumo de O_3 ⁴¹.

Na presença de COVs ocorrem reações atmosféricas de degradação dos mesmos formando os radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) e peroxila (RO_2^\bullet) ⁴¹. Esses radicais reagem com NO (Eq. 19 e 20), convertendo NO a NO_2 , o qual é fotolizado para formar O_3 , conforme descrito anteriormente. Essas reações representam uma rota adicional para a reação de formação de NO_2 representada na equação 3. Neste caso, a oxidação de NO não consome O_3 , o qual passa a ser acumulado na atmosfera.



Compostos orgânicos voláteis são compostos que têm elevada pressão de vapor e baixa solubilidade em água, constituídos de carbono (exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio) que participam de reações fotoquímicas atmosféricas ⁵¹. O

termo COVs (em inglês VOCs – *volatile organic compounds*) é usado para denominar uma série de compostos orgânicos atmosféricos com diferentes características físicas e químicas. Os COVs compreendem uma grande variedade de compostos que vão desde estruturas simples de hidrocarbonetos, álcoois, compostos carbonílicos e ácidos até estruturas mais complexas como monoterpenos, além de compostos orgânicos halogenados como clorofluorcarbonos ³⁰. Os COVs são separados em dois grupos. Um deles é o metano, pois sua oxidação é relativamente lenta na troposfera e não contribui significativamente para a formação de O₃, comparando-se com outros compostos orgânicos. E o outro grupo compreende o restante dos COVs (em inglês NMVOCs – *non-methane volatile organic compounds*) ³¹. O metano é um gás estufa extremamente eficiente, contribuindo para o aquecimento global. Os demais COVs participam mais ativamente na formação do O₃ troposférico ⁴².

Os COVs são emitidos para a atmosfera por fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais são essencialmente biogênicas e emitem grandes quantidades de COVs com reatividade química suficientemente alta para influenciar a química da atmosfera. Os principais COVs biogênicos são isopreno, terpenos, etileno, acetaldéido, entre outros ⁵². As fontes antrópicas incluem estocagem, transporte e queima de combustíveis fósseis, utilização de solventes, emissões industriais e aterros ⁴¹. Os motores de veículos são a fonte dominante de COVs nos Estados Unidos. Os COVs emitidos por motores de veículos são principalmente hidrocarbonetos que resultam de combustão incompleta do combustível ou da sua vaporização ⁵³. Segundo estimativas, as emissões globais de COVs por fontes antrópicas são da ordem de 60-140 milhões ton ano⁻¹ e por fontes biogênicas são cerca de 1150 milhões ton ano⁻¹ ⁴¹.

Um esquema das reações envolvendo NO_x e COVs na formação de O₃ é mostrado na Figura 5.

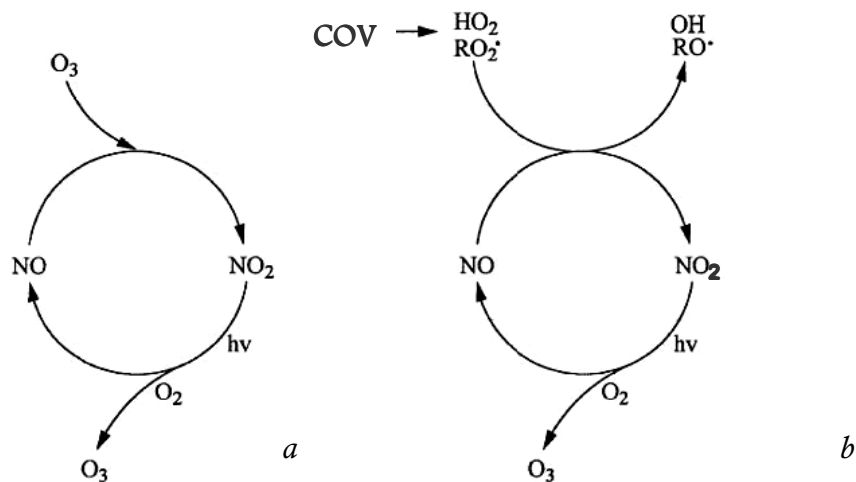


Figura 5 – Representação da participação de NO e NO_2 na formação de O_3 troposférico na ausência de COVs (a) e com a presença de COVs (b) (adaptado de Atkinson ⁴¹).

Diante do exposto, é importante ressaltar que a produção de O_3 também depende da disponibilidade de COVs e é determinada pela razão $COVs/NO_x$. A um determinado nível de COVs, há uma concentração de NO_x na qual um máximo de O_3 é produzido. A dependência da produção de O_3 em relação à quantidade inicial de COVs e NO_x no ar é normalmente apresentada em um diagrama construído por modelos obtidos por simulação, onde as curvas são isolinhas de concentrações de O_3 (Figura 6). Quando a razão $COVs/NO_x$ é grande, a formação do O_3 é controlada principalmente pela concentração de NO_x . Por outro lado, quando a razão $COVs/NO_x$ é pequena, os COVs são fundamentais para a formação de O_3 e um aumento na concentração de NO_x leva à redução nos níveis de O_3 ⁴².

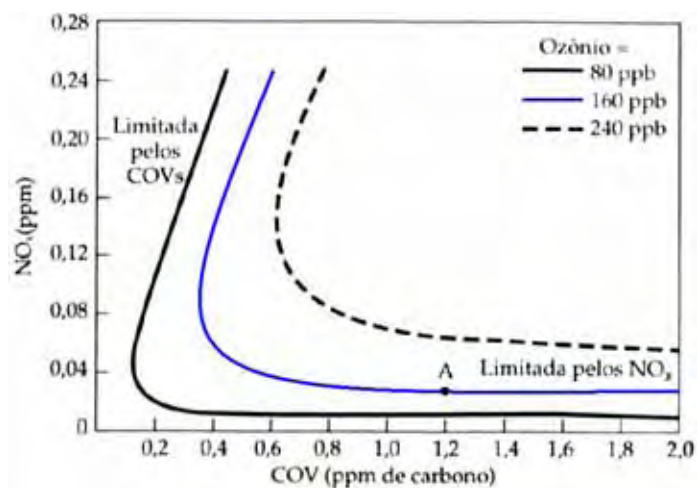


Figura 6 – Isolinhas de concentração de O_3 formado a partir de diferentes concentrações de NO_x e COVs no ar (adaptado de Baird ⁴²).

A investigação da variação diária e dos ciclos sazonais de O_3 na troposfera tornou-se um tópico bastante estudado no meio científico, tanto para avaliações de campo como para estudos experimentais baseados em modelos matemáticos.

Segundo Monks ⁵⁴, a variação sazonal da concentração do O_3 depende de múltiplos fatores como a proximidade de áreas emissoras de precursores, localização geográfica e fatores meteorológicos. Portanto, o ciclo sazonal do O_3 não é uniforme na troposfera e, aparentemente, possui comportamento diferente na alta e na baixa troposfera ⁵⁵. A concentração de O_3 na alta troposfera está fortemente relacionada com o transporte da estratosfera, que é mais intenso no hemisfério norte ^{54,56}. Por outro lado, o O_3 próximo à superfície é formado principalmente a partir das emissões dos precursores em presença de radiação solar e conseqüentes conjuntos de reações fotoquímicas posteriores ⁵⁷.

1.3 O Estado de São Paulo e a produção de cana-de-açúcar

O Estado de São Paulo é considerado o estado mais desenvolvido do país. Possui o maior índice populacional (40 milhões de habitantes) ⁵⁸, maior desenvolvimento econômico (participação em 33 % no PIB nacional) ⁵⁹ e a maior frota automotiva do país (14,7 milhões de veículos automotores) ⁶⁰. Dados da frota veicular da região metropolitana de São Paulo (RMSP) mostram que 68 % dos veículos são movidos à gasolina (mistura com 22 % de álcool), 13 % a álcool combustível e os veículos bi-combustível e as motocicletas representam 3 % e 10 % da frota, respectivamente ⁶⁰.

Cidades de grande e médio porte estão distribuídas pelo Estado de São Paulo possivelmente com uma frota veicular proporcional bastante similar a da RMSP. Essa crescente demanda de combustível levou à busca de fontes alternativas de energia com o intuito de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e a emissão de gases com efeito estufa. Os biocombustíveis apresentam grande vantagem ambiental em relação à emissão de CO_2 , pois o CO_2 liberado durante a queima do biocombustível é consumido durante o crescimento da planta utilizada como matéria-prima na produção do biocombustível. No Brasil o principal biocombustível

utilizado é o álcool combustível obtido da cana-de-açúcar. A produção de energia a partir da cana-de-açúcar é eficiente, pois cada tonelada possui potencial energético equivalente a 1,2 barris de petróleo ⁶¹. Nesse sentido, o setor agroindustrial do Estado de São Paulo tem investido na produção de álcool combustível a partir do plantio intensivo de cana-de-açúcar.

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma produção de 386 toneladas (safra 2005/2006), seguido por Índia e Austrália, ⁶¹. Em média, 55% da cana-de-açúcar brasileira são transformados em álcool e 45 % em açúcar ⁶¹. A produção agrícola de açúcar e álcool combustível do Estado de São Paulo requer 3×10^6 ha de área plantada com cana-de-açúcar e representa cerca de 58% da produção de cana-de-açúcar do Brasil ⁵⁸. Como consequência deste desenvolvimento econômico e agrícola são esperadas alterações na qualidade do ambiente.

A poluição atmosférica pela utilização de combustível no Estado de São Paulo é geralmente associada à emissão veicular ^{62, 63}. Entretanto, é importante salientar que, com relação ao álcool combustível, emissões de poluentes para a atmosfera ocorrem desde o plantio e a colheita da matéria-prima, passando pelas etapas de processamento do material até a queima do produto pelos motores de veículos. Apesar da expressiva utilização do álcool no combustível brasileiro (44 % do total ⁶⁰), ainda existe pouca informação sobre a emissão de compostos nitrogenados nas áreas de produção desse biocombustível.

A produção de cana-de-açúcar inicia com o plantio, envolvendo a preparação do solo e aplicação de fertilizantes. Após o plantio, a cana-de-açúcar requer de 12 a 18 meses para ser colhida e processada pela primeira vez. A mesma plantação de cana pode ser colhida até cinco vezes, mas a cada ciclo devem ser feitos investimentos significativos para manter a produtividade ⁶¹. Para renovação dos canaviais são utilizadas culturas de sucessão como soja e amendoim, que fixam grande quantidade de nitrogênio no solo e ajudam na retenção de água e redução do aquecimento do solo. O processo de colheita da cana-de-açúcar é feito em grande parte manualmente e também conta com máquinas colheitadeiras, que recentemente têm sido utilizadas com maior frequência. A colheita mecanizada não está limitada apenas ao investimento para aquisição das máquinas, mas também requer melhorias tecnológicas para ser utilizada em terrenos com todos os tipos de inclinação. Com isso, o corte manual da cana-de-açúcar ainda é utilizado em 75 %

das plantações. Para maior segurança e aumento da produtividade do corte manual é necessária a queima prévia da palha da cana antes da colheita, que ocorre no período de menor intensidade de chuvas, iniciando em maio e terminando em novembro. A queima nos canaviais é solicitada pelos produtores à Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, que emite autorização de acordo com as condições da umidade do ar e o tamanho da área (mecanizável) a ser queimada. Essas queimas freqüentes e sazonais de biomassa são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de gases e material particulado para a atmosfera^{33, 64, 65, 66, 67} e foram associadas ao aumento de problemas respiratórios na população da região⁶⁶.

A mecanização da colheita tem gerado discussões nos setores político e social, devido às condições precárias de trabalho e ao baixo retorno financeiro dos trabalhadores rurais. A legislação paulista estipula prazos limites para eliminação da queima nos canaviais (Lei Estadual 11.241/02, regulamentada pelo Decreto nº47.700 de 11 de março de 2003), que deverá ser gradativamente substituída pela colheita mecanizada. A evolução tecnológica é, portanto gradativa, exigindo o desenvolvimento de políticas realistas de reciclagem e reaproveitamento de mão-de-obra além do monitoramento de impactos ambientais, relacionados com a erosão e a difusão de pragas que acompanham a mecanização.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é avaliar alterações nas concentrações das espécies traço NH_3 , NO , NO_2 e O_3 na baixa troposfera da região central do Estado de São Paulo, onde a atividade agroindustrial de produção de álcool combustível é uma fonte potencial de poluentes para a atmosfera.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- ◆ Quantificar as concentrações dos gases traço NH_3 , NO , NO_2 e O_3 na atmosfera de Araraquara pelo período de um ano;
- ◆ Inferir sobre os possíveis fatores responsáveis pela variabilidade sazonal e diária dessas espécies na atmosfera e sua ação na produção de O_3 e na acidez atmosférica em Araraquara.

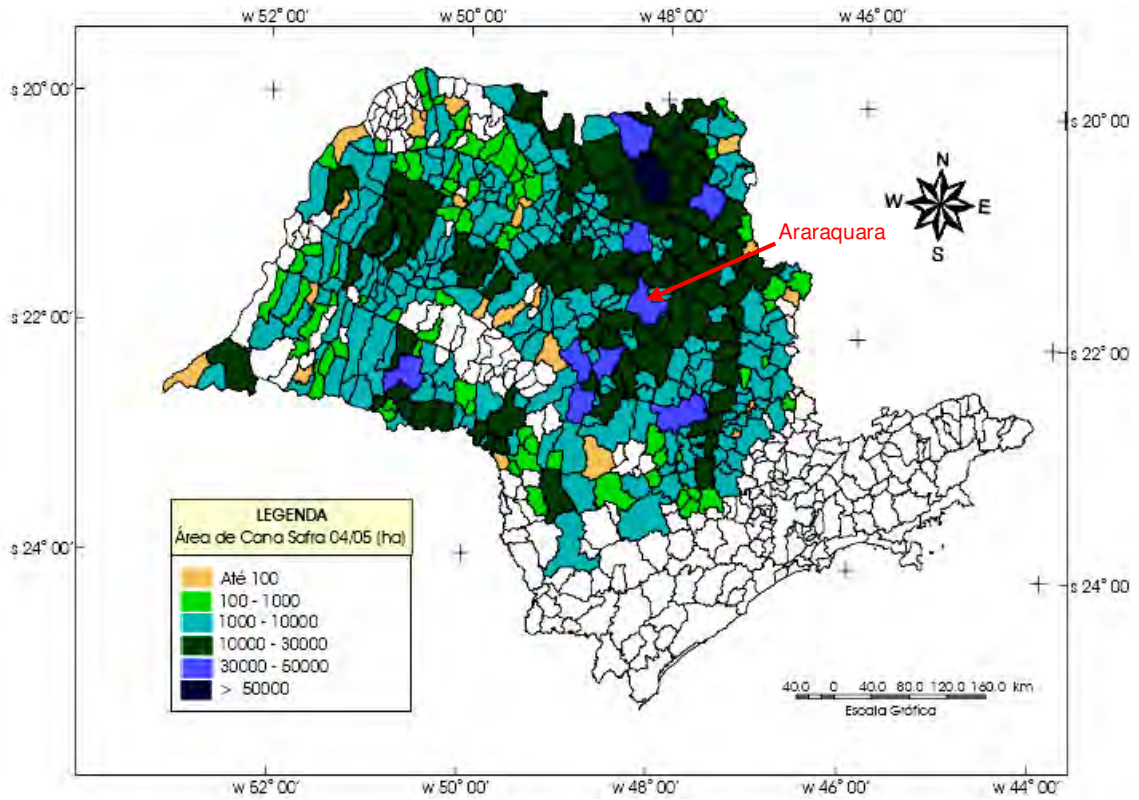
3. METODOLOGIA

3.1 *Caracterização do local estudado*

A região de Araraquara é caracterizada por clima subtropical, com temperatura média diurna anual entre 20 e 30 °C. Os ventos são geralmente fracos a moderados e com direção tipicamente de nordeste a sudeste. Durante o regime de chuvas (novembro a março), a precipitação média acumulada é de aproximadamente 1.000 mm, sendo que o mês com maior índice pluviométrico é normalmente janeiro ⁶⁸. A precipitação média acumulada para os meses de junho a setembro, tipicamente os mais secos, é de aproximadamente 100 mm ou menos ⁶⁸. Os parâmetros meteorológicos obtidos neste estudo estão descritos em maior detalhe no Anexo A (p. 91). Cabe citar algumas peculiaridades observadas durante o período estudado, entre junho de 2004 e maio de 2005. Algumas alterações na frequência e quantidade de precipitação ocorreram neste período. Em novembro houve aumento da taxa de precipitação e em fevereiro a quantidade de chuva foi baixa em relação aos outros meses da estação. O inverno de 2004 foi considerado o mais seco dos últimos anos levando algumas cidades da região a declarar estado de atenção quando a umidade relativa do ar atingiu níveis menores que 20 % ⁶⁹.

O local das principais medidas deste trabalho foi o Instituto de Química da UNESP (IQ-UNESP) no município de Araraquara, localizado na região central do Estado de São Paulo onde há uma grande ocupação de área por plantação de cana-de-açúcar (Figura 7a). A área do município de Araraquara é de 1.312 km², dos quais 39 % são ocupados por plantações de cana-de-açúcar ⁷⁰. Este local pode então ser considerado modelo de região produtora de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo. O IQ-UNESP está situado na região oeste da cidade de Araraquara no limite entre a área urbana e a área rural (Figura 7b), possibilitando uma análise sazonal da influência da produção de cana-de-açúcar na atmosfera.

Amostragens em canaviais (sítio rural) foram feitas no município de Gavião Peixoto, distante 32 km a oeste do município de Araraquara.



a



b

Figura 7 – Localização do município de Araraquara no Estado de São Paulo e densidade de área ocupada por cana-de-açúcar por município (a), localização do Instituto de Química da UNESP em Araraquara (b) (Fonte:INPE⁷⁰ e Google⁷¹).

3.2 Amostragem e análise de gases traço no IQ-UNESP

As amostragens dos gases no IQ-UNESP foram feitas de forma ativa, próximo à superfície de um gramado (aproximadamente 1m do solo) em área aberta e bem ventilada. O período de amostragem de cada substância foi estabelecido consultando dados da literatura sobre sua reatividade atmosférica e suas concentrações observadas em ambientes sujeitos às emissões antrópicas.

As amostragens do período entre junho de 2004 a maio de 2005 foram selecionadas para compor esta tese, pois neste período as amostragens de todos os gases traço de interesse foram feitas simultaneamente. Algumas amostragens foram feitas fora deste período, cujos dados foram utilizados para comparação dos resultados.

Durante o período de estudo, várias amostras foram obtidas em períodos de 24 horas, de acordo com o tempo de amostragem de cada gás. A frequência das amostragens foi de 1 a 5 vezes por mês, em datas escolhidas aleatoriamente. Não foram feitas replicatas para as amostragens. Os brancos foram vedados, para evitar contato com o ar, colocados no mesmo local da amostragem e seus valores de concentração foram considerados nos cálculos das concentrações das amostras. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e o equipamento usado para as determinações analíticas foi o Espectrofotômetro UV/Vis Hitachi Modelo U2000.

As variáveis meteorológicas de velocidade do vento, direção do vento e radiação solar foram obtidas a cada dez minutos com uma estação micro meteorológica (Campbell Scientific Ltd., U.K.) instalada no IQ-UNESP a 25 m do solo. A umidade relativa do ar e a temperatura foram medidas manualmente, entre 6:00 e 21:00 horas, utilizando sensor Extech Instruments. Os dados de precipitação pluviométrica ⁶⁸ e número de focos de queimada ⁷² foram fornecidos pelo INPE. (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

3.2.1 NH₃

A NH₃ foi coletada utilizando amostrador seqüencial (“filter pack”) (Figura 8)^{31, 73}. Nos dois primeiros estágios as partículas foram removidas por um filtro de policarbonato (que retém as partículas maiores) e por um filtro de Teflon (que retém as partículas mais finas). O gás NH₃ foi coletado no terceiro estágio do amostrador em filtros de celulose (Whatman 41) impregnados com solução de ácido oxálico 5%. Para impregnar os filtros, os mesmos foram previamente lavados por imersão em água desionizada durante 2 dias. A água foi trocada pelo menos 4 vezes ao dia, a fim de eliminar possíveis interferentes e contaminantes. Em seguida, os filtros ficaram submersos em solução de ácido oxálico (5% m/v) e glicerol (2% v/v) por aproximadamente 4 horas, foram lavados novamente com água desionizada e colocados na mesma solução ácida por uma noite. Após impregnação, os filtros úmidos foram secos em dessecador e armazenados em geladeira até o momento da amostragem.

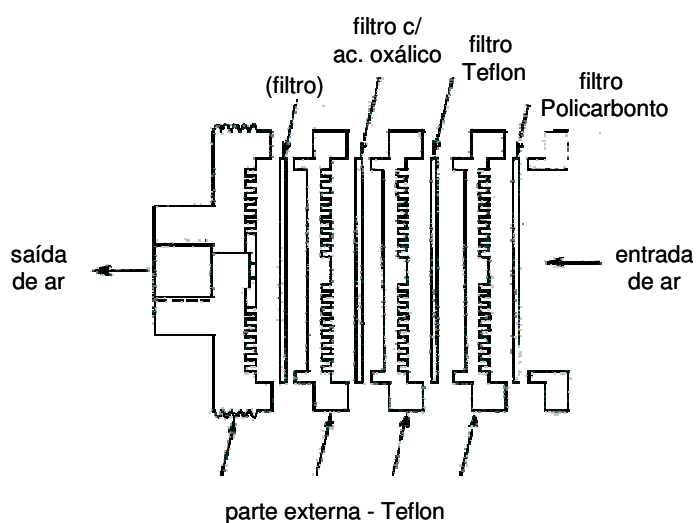


Figura 8 – Amostrador seqüencial para NH₃ (“filter pack”).

O período de cada amostragem foi de 6 horas, totalizando 4 amostragens por dia, controlado com temporizador, e com vazão de aproximadamente 12 L min⁻¹. A extração do filtro foi feita com água desionizada sob agitação manual e a análise dos extratos foi feita por espectrofotometria usando a reação de Berthelot tão logo possível após a extração⁷⁴. A reação de Berthelot ocorre entre o íon amônio e um composto fenólico, formando um corante azul (indofenol). O fenol é um composto fenólico bastante utilizado nessa reação, porém devido à sua carcinogenicidade foi

substituído por salicilato de sódio, segundo procedimento descrito por Felix ⁷⁵. O limite de detecção para este método é de 0,5 ppbv.

3.2.2 NO e NO₂

A amostragem de ar para determinação de NO_x foi feita com vazão de amostragem de 0,8 L min⁻¹ durante períodos de 3 horas ao longo de um dia, com auxílio de temporizador, totalizando 8 amostragens diárias. Foram utilizados como amostradores cartuchos de sílica modificada C-18, previamente limpos por eluição com solução de metanol 5 % (v/v) e impregnados com solução de trietanolamina (TEA) 11% (v/v), etilenoglicol 3,6 % (v/v) e acetona 25 % (v/v), conforme proposto por Ugucione e colaboradores ⁷⁶. No sistema para amostragem de NO e NO₂, ilustrado na Figura 9, os óxidos NO₂ e NO são coletados separadamente. O cartucho de C-18 impregnado com TEA (a) retém apenas o NO₂ do ar atmosférico. O NO não retido passa pelo conversor oxidante (c), o qual é composto de sílica gel impregnada com solução de CrO₃ (17 %) e transforma NO em NO₂. Por fim, o NO₂ é coletado em seqüência pelo outro cartucho C-18 impregnado com TEA (b). Desta forma é possível usar um mesmo método analítico para determinar NO e NO₂.

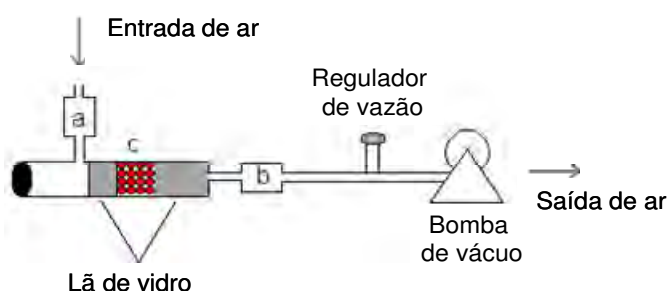


Figura 9 – Sistema para amostragem de NO e NO₂, onde (a) representa o amostrador de NO₂, (b) representa o amostrador de NO e (c) o conversor de NO a NO₂.

A determinação química do NO₂ fixado nos amostradores foi feita solubilizando o material do cartucho C-18 com solução de metanol 5 % (v/v) e usando a reação de Griess-Saltzman ⁷⁷, determinando o produto por colorimetria. Nessa reação uma mistura de ácido sulfanílico com N-(1-naftil)-etilenodiamino reage com NO₂ formando um azo indicador vermelho violeta ⁷⁶. A coluna de C-18 não sofre modificação e pode ser reutilizada diversas vezes seguindo o procedimento de limpeza e condicionamento. O método analítico foi calibrado com tubo de permeação de NO₂

segundo procedimento descrito por Ugucione e colaboradores ⁷⁶. O limite de detecção do método é de 0,4 ppbv.

3.2.3 O₃

O método utilizado para amostragem e análise de O₃ baseia-se no descoramento do corante índigo azul em presença de O₃ ⁷⁸. O coletor de O₃ era composto de dois filtros de celulose (Whatman 41) impregnados com solução de índigo azul 1×10^{-3} mol L⁻¹. O amostrador foi construído usando-se o corpo de uma seringa plástica de 16 mm de diâmetro interno e 22 mm de comprimento (Figura 10) ⁷⁹. Os filtros impregnados com o corante foram colocados no fundo do amostrador, o qual foi imediatamente tampado e protegido da luz solar com folha de alumínio. Durante a amostragem, o O₃ presente no ar reage com a molécula do corante quebrando a dupla ligação –C=C– que resulta no descoramento do corante índigo azul. A medida do decréscimo da intensidade de cor entre o branco e a amostra é diretamente proporcional à concentração de O₃ na amostra de ar. A reação é rápida, estequiométrica e é a base do método padrão para determinação de O₃ em água ⁷⁸.

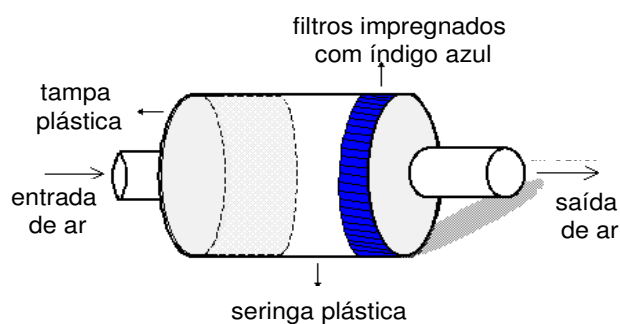


Figura 10 – Amostrador de O₃.

Foram feitas, em média, quatro amostragens durante o dia, com duração de aproximadamente uma hora e vazão de $0,4 \text{ L min}^{-1}$. A extração dos filtros foi feita com água desionizada e a determinação espectrofotométrica foi feita em 250 nm, já que nesta região do espectro do corante as medidas são mais confiáveis. O método analítico foi calibrado com padrão gasoso de O₃ segundo procedimento descrito por Felix e colaboradores ⁷⁹ e tem limite de detecção de 6 ppbv.

3.3 Amostragem e análise de gases traço no sítio rural

As amostragens no sítio rural foram efetuadas durante queimas controladas em canaviais nos dias 3, 4 e 5 de setembro de 2003, totalizando 7 amostragens. O tamanho dos lotes de cana-de-açúcar queimados variou entre 10 e 25 ha.

Neste sítio foram feitas amostragens de NO, NO₂ e NH₃, seguindo o mesmo procedimento descrito para as amostragens no IQ-UNESP, exceto pela diferença no tempo e na vazão de amostragem. No intuito de avaliar a emissão direta dos gases pela queima de cana-de-açúcar, o tempo das amostragens correspondeu ao tempo no qual ainda havia chama na área queimada, entre 7 e 10 minutos. A vazão de amostragem de NH₃ foi entre 8,0 e 22,0 L min⁻¹ e para NO e NO₂ foi de aproximadamente 0,6 L min⁻¹.

Os amostradores foram fixados na extremidade de varas de bambu, de aproximadamente 3 metros de altura, e posicionados o mais próximo possível da chama. A distância entre a chama e os amostradores era cerca de 10 a 15 metros e variava de acordo com a intensidade de calor resultante da queima, que pode chegar a 1000 °C. Nesse sentido, os amostradores foram posicionados na direção da pluma para que a amostragem pudesse representar a emissão direta de NO_x e NH₃ pela queima da palha da cana-de-açúcar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados referentes a NH_3 , NO , NO_2 e O_3 na atmosfera de Araraquara, obtidos no IQ-UNESP, entre junho de 2004 e maio de 2005. Os resultados obtidos fora deste período serão utilizados para comparação e auxílio na discussão dos dados. A discussão desses dados é importante para uma compreensão preliminar das variações das concentrações dessas espécies na troposfera da região, bem como dos fatores que interferem nesse comportamento. Nesse sentido, os resultados foram avaliados em duas estações do ano, denominadas seca e chuvosa, as quais foram definidas pelas particularidades meteorológicas históricas. Os meses do período estudado com maior índice pluviométrico (novembro a março) compreenderam a estação chuvosa e o período de estiagem (abril a outubro) compreendeu a estação seca. A principal mudança nas atividades antrópicas que emitem poluentes para a atmosfera da região acontece no período de colheita da cana-de-açúcar com as queimadas nos canaviais. Essa atividade ocorre nos meses mais secos do ano devido à facilidade de efetuar a queima e de acordo com a maturação da planta. Além do comportamento sazonal, a variabilidade das concentrações dos gases atmosféricos também foi avaliada ao longo do dia, possibilitando melhor entendimento do comportamento diário das espécies e da relação entre elas na troposfera próxima à superfície.

Serão apresentados ainda os resultados das amostragens no sítio rural realizadas em canaviais próximos a Araraquara, que buscou quantificar compostos nitrogenados reativos emitidos diretamente pela queima de cana-de-açúcar.

Em estudos ambientais é comum ocorrer grande variabilidade e assimetria nos resultados. O grande número de dados obtidos neste trabalho é melhor entendido quando interpretados como um tendência de um conjunto de dados. Considerou-se importante apresentar no decorrer do texto os dados compilados inferindo sobre as principais variáveis responsáveis pela variação das concentrações dos gases. Para efeito de padronização, as concentrações acima dos limites de detecção serão apresentadas no texto em médias aritméticas e a variação em termos de desvio padrão. Os valores das médias, medianas, desvio padrão, coeficiente de variação, máximo e mínimo das concentrações estão apresentados no Anexo B (p. 95).

4.1 Variação sazonal dos gases traço

A variabilidade sazonal dos gases traço NH_3 , NO , NO_2 e O_3 na atmosfera da região central do Estado de São Paulo foi estudada e correlacionada com as condições meteorológicas características da estação (seca ou chuvosa), buscando entender o papel das fontes de emissão sazonais de poluentes na região.

A maior parte dos resultados apresentaram grande variação nos valores de concentração para todos os gases estudados. Isso indica a alta reatividade atmosférica da região de estudo e mostra a influência de fontes pontuais de emissão dos gases traço para a atmosfera, bem como o efeito das mudanças meteorológicas nas concentrações dos mesmos. As variações nas concentrações foram observadas para os valores médios das estações seca e chuvosa e para a maioria das médias mensais de concentração dos gases. Conseqüentemente obteve-se elevados valores de desvio padrão para essas médias, o que dificultou a análise comparativa em algumas situações deste estudo.

4.1.1 Variação sazonal – NH_3

As concentrações mensais de NH_3 atmosférica obtidas durante todo o período de estudo estão mostradas na Figura 11. Os resultados de setembro e novembro são referentes a apenas um dia de amostragem, sendo a média correspondente a quatro amostragens por dia. Os resultados das outras amostragens de setembro e novembro foram desconsiderados por problemas técnicos. A menor concentração mensal de NH_3 observada foi no mês de novembro ($0,5 \pm 0,0$ ppbv), provavelmente devido à sua eficiente remoção da atmosfera pela chuva que ocorreu no dia da amostragem. Por este motivo esse valor de concentração de NH_3 não foi considerado representativo para o mês de novembro e não foi utilizado na análise dos dados deste trabalho. Dessa forma, as concentrações médias de NH_3 atmosférica foram semelhantes nas estações seca ($2,4 \pm 0,7$ ppbv) e chuvosa ($2,5 \pm 1,0$ ppbv), não mostrando diferença significativa entre os dois períodos.

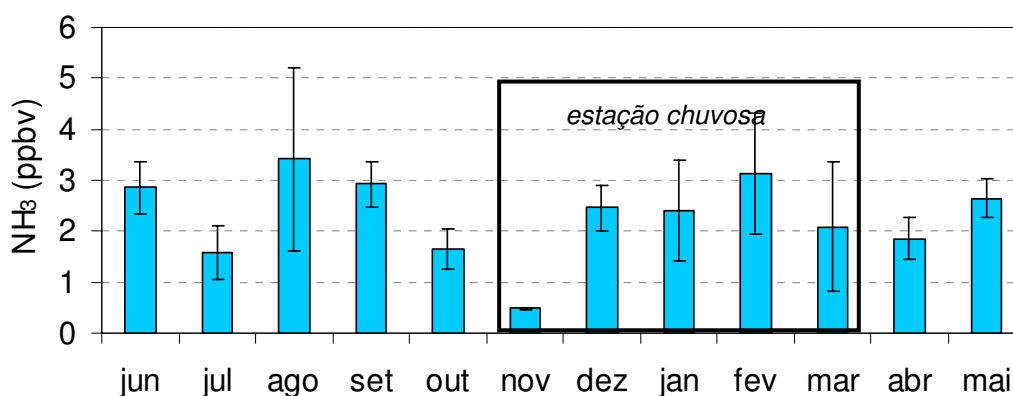


Figura 11 – Concentração média mensal de NH_3 (ppbv) no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara. As barras de erro indicam o desvio padrão das médias mensais.

As maiores concentrações de NH_3 foram observadas nos meses de agosto (estação seca) e fevereiro (estação chuvosa). Para esses casos foram atribuídas diferentes fontes de emissão de NH_3 , como será discutido a seguir. Observou-se que um fator comum entre esses dois meses é a baixa velocidade do vento (Figura 28, Anexo A, p. 94). Isso pode ter dificultado a mistura, dispersão e o transporte atmosférico local, fato que pode ter resultado no aumento de concentração da NH_3 na atmosfera.

A influência das condições locais de temperatura, umidade relativa e precipitação acumulada sobre os teores médios de NH_3 atmosférica para todo o período de estudo pode ser analisada utilizando-se os valores calculados da correlação de Pearson, apresentados na Tabela 1. Observa-se que na estação seca o efeito da temperatura e da umidade relativa sobre a concentração de NH_3 foi menor do que na estação chuvosa, sendo que para a temperatura a correlação foi positiva e para a umidade relativa a correlação foi negativa. Essas relações eram esperadas, uma vez que o aumento da temperatura e a redução de umidade contribuem para aumentar a concentração de NH_3 na atmosfera.

Tabela 1 – Correlação de Pearson entre as concentrações de NH_3 atmosférica nas estações seca e chuvosa e a precipitação acumulada, temperatura e umidade relativa do ar em Araraquara.

	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Precipitação acumulada (mm)
NH_3 (seca)	0,55	-0,52	-0,68
NH_3 (chuvosa)	0,99	-0,80	-0,11

Com relação à precipitação acumulada, foi observada maior influência antagônica sobre a concentração de NH_3 na atmosfera durante a estação seca do que na estação chuvosa (Tabela 1). Estes fatos sugerem que, devido à elevada solubilidade da NH_3 em água, a chuva deve arrastar a amônia e com isso reduzir a sua concentração na atmosfera. Por outro lado, a elevada umidade do solo e altas temperaturas favorecem os processos microbiológicos em que estão envolvidos os compostos nitrogenados presentes no solo e, como resultado, deve aumentar a volatilização da NH_3 para a atmosfera. Um exemplo dessa situação pode ser observado no mês de fevereiro, que apresentou elevado teor de NH_3 (Figura 11) frente à maior temperatura (35,5 °C) e umidade relativa (80,0 %) de todo o período de estudo, além do baixo índice pluviométrico (50 mm), atípico para a estação chuvosa. Estudos relatados na literatura sobre outros ambientes confirmam que, em épocas chuvosas, os aumentos de umidade do solo e temperatura intensificam a atividade microbiana no solo favorecendo a emissão de NH_3 para atmosfera^{80,81}.

Outro fator importante a ser considerado é a fertilização do solo em áreas rurais, que ocorre geralmente no período úmido e com isto aumenta a quantidade de nitrogênio no ecossistema. Neste sentido, a aplicação de fertilizantes em solos tem sido considerada pela literatura uma das principais fontes de NH_3 gasosa para a atmosfera^{14, 23, 26, 82, 83, 84}. Rana e Mastrorilli⁸⁰, por exemplo, avaliaram a taxa de emissão de NH_3 para a atmosfera em solos recém adubados. Os autores verificaram que a perda de NH_3 do solo ocorre em poucas horas após a adubação. Os resultados mostraram ainda que houve interrupção da emissão de NH_3 em dias chuvosos e frios, começando novamente tão logo a radiação solar e a temperatura do solo e do ar começaram a aumentar.

Na região de Araraquara a fertilização é uma fonte antrópica potencial de NH_3 para a atmosfera na estação chuvosa, já que a região possui uma grande área

agrícola com demanda de fertilizantes e não possui criação intensiva de animais. Especialmente entre janeiro e março são aplicados mais intensamente fertilizantes nitrogenados nos campos de cana-de-açúcar para o plantio e/ou adubação da plantação. Inicialmente, no plantio da cana-de-açúcar os agricultores utilizam aproximadamente 90 kg N/ha na mistura do fertilizante e nos cinco anos subseqüentes, quando ocorre apenas a rebrota da planta, este valor aumenta para 100 kg N/ha ^a. Passando este ciclo é necessário novo plantio da cana. Considerando-se a área plantada do Estado de São Paulo (3×10^6 ha), cerca de 3×10^5 ton de N são incorporados ao solo anualmente. Desse total, parte é transformada em NH_3 por microorganismos e parte é lixiviada pela água da chuva. A principal conseqüência dessa intensa adição de fertilizantes nitrogenados é a alteração da quantidade da mobilização do nitrogênio reativo no ecossistema, possivelmente levando ao desequilíbrio do ciclo do nitrogênio em escala regional.

As condições meteorológicas da estação seca, especialmente a baixa umidade do solo, são desfavoráveis à emissão de NH_3 do solo para a atmosfera. Entretanto, as concentrações médias de NH_3 neste período foram semelhantes às da estação chuvosa. Neste caso, é possível inferir que a presença de NH_3 na fase gasosa da atmosfera da região é conseqüência principalmente da queima da palha da cana-de-açúcar, uma vez que a concentração da NH_3 atmosférica acompanha a regularidade das queimadas, como mostra a Figura 12. Os coeficientes de correlação de Pearson entre o número de focos de queimadas e a concentração média de NH_3 nas estações seca e chuvosa foram de 0,76 e -0,86, respectivamente. Esses resultados confirmam que as queimadas contribuem para o aumento da concentração de NH_3 na estação seca e que, no período chuvoso, o aumento de concentração tem origem diferente.

^a Informação verbal fornecida por Marcelo Bento, Engenheiro Agrônomo da usina Zanin em Araraquara, em 11 de fevereiro de 2005.

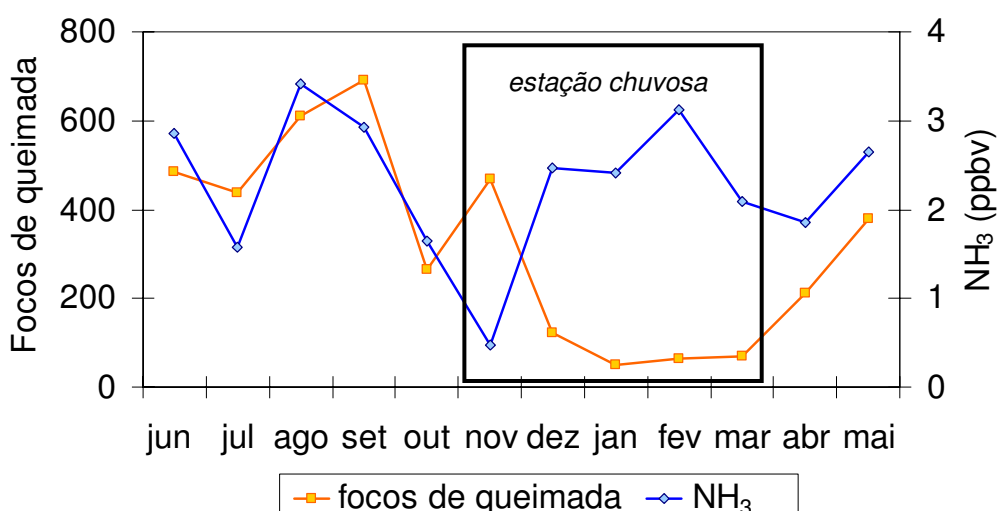


Figura 12 – Valores médios mensais de concentração de NH₃ (ppbv) nas estações seca e chuvosa e número de focos de queimada durante o período de junho de 2004 a maio de 2005 em Araraquara.

Observou-se ainda neste estudo que a concentração máxima de NH₃ atmosférica na estação seca (9,8 ppbv em agosto de 2004) foi maior do que a concentração máxima observada na estação chuvosa (6,7 ppbv em fevereiro). Supõe-se que esses máximos de concentração ocorreram em momentos de emissão por queima de biomassa e volatilização do solo. A análise desses fatores nos permite propor que a atuação das fontes de emissão associadas às condições climáticas locais resultaram no aumento dos valores médios mensais de NH₃ em agosto e fevereiro.

Uma vez presente na atmosfera, durante o transporte atmosférico a NH₃ reage com espécies ácidas formando sais de amônio (Eq. 1 e 2). Portanto, a variação dos níveis de NH₄⁺ na fase particulada da atmosfera deveria acompanhar o aumento das concentrações de NH₃ na fase gasosa da atmosfera da região. Nesse sentido, foi feita uma relação entre as concentrações de NH₃ gasosa obtidas neste trabalho e as concentrações de NH₄⁺ na fase particulada apresentadas em trabalho anterior (amostragens feitas em 1999) no mesmo local deste estudo⁸⁵. Apesar de as concentrações médias de NH₃ gasosa apresentarem dois momentos de maior concentração ao longo do ano na atmosfera (Figura 12), o mesmo não acontece se considerarmos também o íon NH₄⁺ (Tabela 2). Neste caso, observamos que a presença de N (-3) mostrou considerável variação de concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do ano, com quantidades significativamente maiores na estação

seca (inverno e outono), abrangendo também a primavera. Isto sugere que a amônia emitida pelas queimadas deve ser imediatamente incorporada ao material particulado de caráter ácido via reação de neutralização na estação seca, enquanto que a amônia emitida no verão é removida principalmente por outros processos (deposição seca e úmida) e apenas parte é incorporada ao material particulado.

Este modelo proposto para a química atmosférica da NH_3 foi fundamentado pelos resultados descritos em estudos anteriores feitos na mesma região que mostram aumento da quantidade de partículas finas de caráter ácido e gases ácidos (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 e ácidos orgânicos) na época da queima de cana-de-açúcar^{33,64}. Vale ressaltar que tais estudos foram feitos em período diferente ao deste trabalho e que constituem atualmente a referência disponível para a atmosfera da região. Um melhor entendimento do processo descrito acima pode ser alcançado após uma avaliação mais aprofundada dos resultados de estudo do nosso grupo, que está em fase de conclusão, sobre a composição química do material particulado coletado no mesmo local e período deste trabalho.

Tabela 2 – Concentrações sazonais de NH_3 gasosa e de NH_4^+ no material particulado da atmosfera de Araraquara.

Estação	NH_3 (ppbv) Este trabalho	$\text{NH}_4^+ \times 10^{-6}$ (mg L^{-1}) Rocha et al ⁸⁵	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ (ppbv)
Inverno	2,62	314	1,20
Primavera	1,67	195	1,17
Verão	2,66	170	0,64
Outono	2,10	316	1,50

Outra evidência da importância desse processo de remoção da amônia gasosa da atmosfera é que o material particulado atmosférico coletado durante o ano apresenta composição média de cátions e ânions com mais de 94 % do total de NH_4^+ e 91 % do total de sulfato presente no material particulado fino com diâmetro médio menor que $1,8 \mu\text{m}$ ⁸⁵. Este material particulado é formado via processos secundários que ocorrem na atmosfera. Além disso, a quantidade total de NH_4^+ no material particulado é quase duas vezes maior no período das queimadas, sugerindo que a atuação da amônia na atmosfera, em especial no período de queima, deve ser na formação de novos núcleos de partículas ultrafinas e também no crescimento das

partículas já existentes. Nesse contexto, o nitrogênio na forma de NH_4^+ presente na atmosfera de Araraquara pode permanecer por tempo relativamente longo na atmosfera permitindo o transporte de nitrogênio amoniacal para regiões distantes da fonte de emissão.

A água da chuva de Araraquara foi coletada no mesmo período das amostragens dos gases realizadas neste trabalho e os resultados serão apresentados em comunicações científicas futuras. As análises preliminares de NH_4^+ nessas amostras de chuva (feitas por espectrofotometria, cujos dados não são mostrados nesta tese) indicam aumento de concentração nos eventos de precipitação da estação seca (inverno e outono). Entretanto, não foi observada boa correlação entre o aumento de concentração de NH_4^+ e redução da acidez da chuva, provavelmente pelo fato de os íons NH_4^+ constituírem a fase fina do material particulado e, por isso, terem menor participação na formação da chuva. Neste caso, a neutralização deve ser devido à presença de Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

Diante do exposto, pode-se considerar que o efeito do solo fertilizado e outras fontes naturais envolvendo evaporação e processos biológicos dependentes da temperatura e da umidade são as principais fontes de NH_3 para a atmosfera da região na estação chuvosa. Entretanto, na estação seca a queima de biomassa, associada às condições climáticas locais, constituem uma fonte potencial de NH_3 para a atmosfera, a qual é dispersa em áreas distantes da fonte podendo contribuir com adição de nitrogênio em outros ecossistemas.

4.1.2 Variação sazonal – NO_x

Os óxidos de nitrogênio NO e NO_2 apresentaram variação de concentração de forma sazonal contrária ao comportamento da NH_3 observado neste estudo., Observou-se diferença nos valores das concentrações de NO e NO_2 nas estações seca e chuvosa, considerando-se os valores de mediana de 1,8 e 1,0 ppbv para NO e 23,4 e 10,2 ppbv para NO_2 , respectivamente. Porém, avaliando-se as médias aritméticas não foi possível observar essa diferença devido aos elevados valores de desvio padrão, obtidos principalmente para as médias da estação seca. Esses

elevados desvios indicam, conforme mencionado anteriormente, a grande variabilidade das concentrações, influenciadas não somente pela irregularidade de emissão pelas fontes antrópicas, mas também pelas mudanças nas condições meteorológicas. Os níveis médios dos óxidos de nitrogênio na estação chuvosa, foram de $12,4 \pm 3,2$ ppb para NO_2 e $2,6 \pm 1,8$ ppb para NO , enquanto que durante a estação seca, compreendendo a época de safra de cana-de-açúcar, as concentrações apresentaram valores médios de $26,4 \pm 12,4$ e $4,8 \pm 5,4$ para NO_2 e NO , respectivamente.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 03 de 28/06/1990 ⁴⁸ estabelece a concentração média anual de aproximadamente 49 ppbv de NO_2 como padrão primário de qualidade do ar (o nível máximo tolerável de concentração, que se ultrapassada poderá afetar a saúde da população) ⁶⁰. Neste estudo, a concentração média anual de NO_2 (19,4 ppbv) foi menor que o estabelecido pelo CONAMA, indicando que os níveis atmosféricos de NO_2 em Araraquara não oferecem risco para a saúde da população local. Vale ressaltar que na RMSP também não foram observadas concentrações anuais de NO_2 acima do padrão primário de qualidade do ar nos últimos oito anos ⁶⁰. Porém, as concentrações médias anuais de NO_2 na RMSP são geralmente maiores do que os encontrados neste estudo. Em 2004, a média anual em uma das estações de observação da RMSP chegou a 36,6 ppbv e em 2005 a maior média foi de 24,4 ppbv ⁶⁰. Não há padrões legais de qualidade estabelecidos para NO em âmbito nacional ou estadual, no entanto sua avaliação é importante por se tratar de um importante poluente no ciclo fotoquímico de formação do O_3 troposférico.

Os valores médios mensais de concentração de NO e NO_2 , temperatura máxima, número de focos de queimada e precipitação mensal acumulada obtidos no período de junho de 2004 a maio de 2005 são mostrados na Figura 13. O fato de a queima de cana-de-açúcar ocorrer em meses bem definidos e não ser uma fonte contínua de poluentes para a atmosfera contribuiu para uma variação sazonal bem definida das espécies atmosféricas na época da safra e entressafra, principalmente porque a colheita da cana-de-açúcar ocorre em momentos pouco favoráveis à dispersão e remoção dos poluentes da atmosfera.

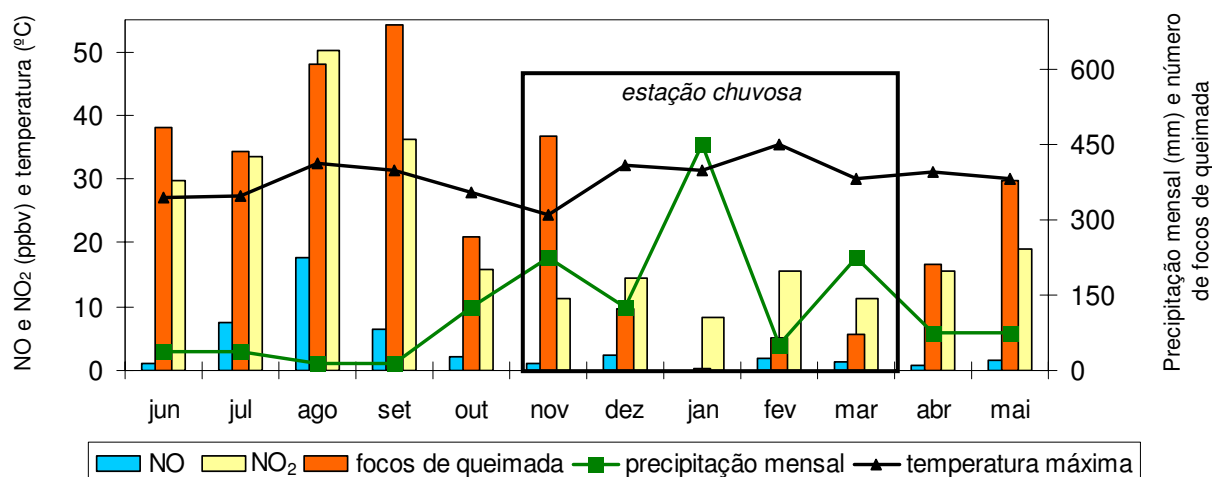


Figura 13 – Valores médios mensais de concentração de NO e NO₂ (ppbv), precipitação mensal acumulada⁶⁸ (mm), temperatura máxima (°C) em Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo⁷² no período de junho de 2004 a maio de 2005.

Observa-se pela Figura 13 que a baixa precipitação e o grande número de focos de queimada contribuíram para aumentar as concentrações de NO e NO₂ na atmosfera na estação seca. Porém, a velocidade e a direção do vento mostraram pouca influência na variação da concentração de NO_x, com valores de correlação de Pearson de -0,38 e 0,04, respectivamente.

Os níveis mais elevados de NO e NO₂ foram observados principalmente em julho, agosto e setembro, os meses do auge da safra da cana-de-açúcar, sendo que os picos máximos ocorreram em agosto. O mês de agosto foi o mês com a menor média de velocidade de vento ($0,93 \text{ m s}^{-1}$, 3 vezes menor que a média para o período) e maior temperatura ($32,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) da estação e quando foram registrados 610 focos de queimada no Estado⁷². Além disso, não foi registrado nenhum evento de precipitação em Araraquara no mês de agosto⁶⁸. De acordo com esses fatores, pode-se considerar que o mês de agosto de 2004 foi um período bastante favorável para eventos de poluição fotoquímica atmosférica.

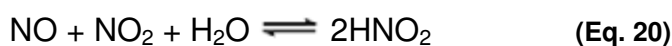
Associações entre o aumento da concentração de NO₂ e processos de combustão são observadas em várias regiões. No Reino Unido a queima de combustíveis fósseis para aquecimento foi considerada a principal responsável pelo aumento de NO_x em regiões rurais no inverno^{86,87}. Segundo Jaeglé e co-autores³⁸, esse aumento é de 30-40% em relação ao verão na Europa e leste da Ásia. No presente trabalho o aumento dos níveis de NO_x no inverno (estação seca) foi

atribuído à queima de biomassa e foi superior aos valores obtidos no verão (estação chuvosa) em cerca de 50 %.

Frente à importância de NO_x na química da atmosfera, especificamente na capacidade oxidante atmosférica, espera-se alterações significativas no teor de algumas espécies durante a estação seca. Dentre elas destacam-se o O_3 e o HNO_3 , que são os principais produtos fotoquímicos das reações envolvendo NO_x . De fato, as concentrações de O_3 foram bastante elevadas durante a estação seca, como será descrito no próximo item (4.1.3). Em relação ao HNO_3 , experimentos anteriores feitos no mesmo local em 1999 por Rocha et al.³³ mostraram aumento de 111 % do teor desse ácido em comparação com a estação chuvosa. Além disso, a composição da água da chuva (referente ao mesmo período do presente trabalho) apresentou teor de NO_3^- 3 vezes maior na estação seca. O NO_3^- é proveniente de reações de oxidação de NO_x formando HNO_3 ou seus derivados sais solúveis contendo NO_3^- , sendo então incorporado na água da chuva. O HNO_3 é uma das principais espécies que contribuem para a formação de chuva ácida, além do H_2SO_4 . O valor médio de pH da água da chuva durante o período deste estudo foi de 5,3, para o qual o NO_3^- contribuiu com aproximadamente 30% e o SO_4^{2-} com cerca de 40%. Os valores de pH foram levemente ácidos (menores que 5,6) para a maior parte dos eventos de precipitação, atingindo o menor valor médio de 4,48 em setembro de 2004.

A emissão direta de HNO_3 pela queima de biomassa é pequena ($\approx 1\%$ do conteúdo de nitrogênio do material vegetal²⁵). Portanto, o aumento de nitrogênio (na forma de NO_3^-) na fase gasosa e na água da chuva de Araraquara se deve à grande quantidade de NO_2 disponível na atmosfera, que se transforma em HNO_3 durante o dia (via reação com HO^\bullet , Eq. 6) e durante a noite (via formação de N_2O_5 , Eq. 14, 15).

Outro fato observado neste trabalho é que as concentrações médias de NO dependem não somente do número de focos de queimada, mas também da umidade relativa do ar. Quando a umidade aumenta a concentração de NO diminui. Uma possível explicação para esta observação é a reação sugerida por Calvert e colaboradores⁸⁸ entre NO, NO_2 e H_2O , catalisada por superfícies (Eq. 20):



Estudos mostram que folhas de vegetais podem ser utilizadas no processo inclusive com incorporação posterior do nitrogênio formado inicialmente como HNO_2 ^{89,90}. A comprovação desse mecanismo é uma expectativa do grupo de pesquisa em trabalho futuro sobre o consumo de NO da atmosfera com a participação da própria cana-de-açúcar no processo.

Na estação chuvosa, foram observadas concentrações menores de NO_x em relação à estação seca devido às diferenças nas condições meteorológicas e nas fontes de emissão de NO_x para a atmosfera. A variação das concentrações médias mensais também foi menor nesta época, sugerindo a predominância da ação de fontes contínuas de NO_x . Apesar da redução do número de focos de queimada no período úmido, queimas eventuais de pequena escala podem ocorrer na região com menor impacto para a atmosfera do que a queima de cana-de-açúcar. Por esse motivo se observa uma pequena relação entre o número de focos de queimada e a variação de concentração de NO_2 na atmosfera durante a estação chuvosa (Figura 14). Vale ressaltar que o número de queimadas é referente a todo o Estado de São Paulo, de forma que os valores obtidos para dezembro a março são relativamente pequenos e encontram-se dispersos por todo o Estado. Não foram feitas atribuições a respeito da emissão veicular, que foi considerada constante para as análises desses resultados, não contribuindo de forma sazonal para a emissão de NO_x para a atmosfera tão intensamente quanto as queimadas.

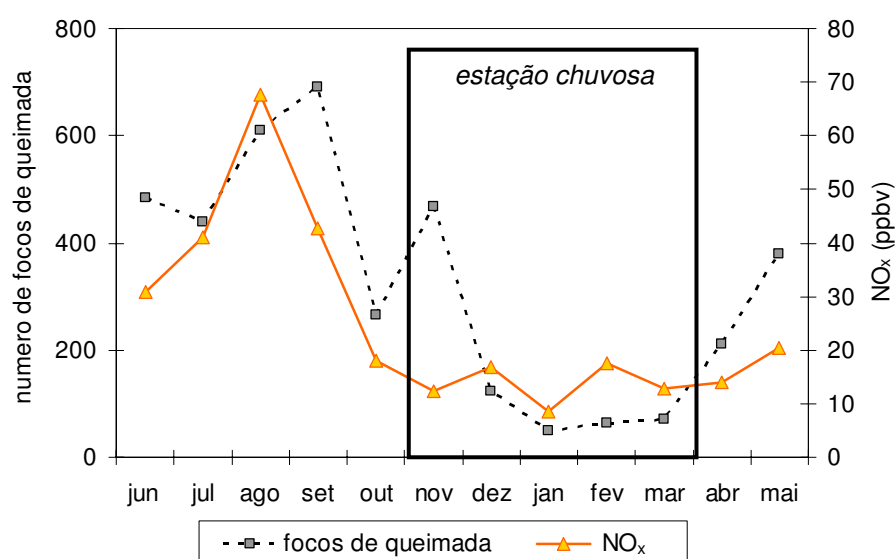


Figura 14 – Concentrações médias mensais de NO_2 (ppbv) na atmosfera de Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo⁷² no período entre junho de 2004 e maio de 2005.

Os meses de novembro, janeiro e março apresentaram os maiores índices pluviométricos da estação chuvosa resultando na redução dos níveis atmosféricos de NO_x , os quais voltaram a aumentar em dezembro, fevereiro e abril (Figura 13). A esse comportamento descontínuo podem-se atribuir dois fatores de emissão antrópica relacionados à produção de álcool combustível a partir da cana-de-açúcar. Primeiramente, a extensão da colheita da cana-de-açúcar e conseqüentemente das queimadas da palha da cana até meados de dezembro em 2004. Essa extensão da colheita foi necessária devido à elevada freqüência de chuvas no mês de maio de 2004, que prejudicou a colheita no início da safra. O outro fator é a emissão por solos, já que é comum a prática da adubação do solo pelos agricultores da região nos meses de janeiro a março. Provavelmente este é o principal fator de emissão antrópica responsável pelo aumento da concentração de NO_x em dezembro e fevereiro, podendo ter contribuído também no mês de abril. Essa hipótese foi formulada devido à semelhança das condições meteorológicas nestes meses.

Jaeglé e colaboradores³⁸ sugerem que a emissão de NO_x dos solos pode ser intensificada em solos adubados após períodos de chuva em regiões tropicais, condições muito similares às encontradas na região de estudo nesta estação. Além desses fatores, a quantidade de chuva foi fundamental para definir o comportamento de NO e NO_2 nos meses de dezembro a março. Como mostrado na Figura 13, as concentrações de NO_x diminuíram conforme aumentava a taxa de precipitação (Tabela 6, Anexo A, p. 91). Portanto pode-se sugerir que houve uma combinação dos fatores meteorológicos com minimização de emissão pela queima de biomassa que resultaram na redução das concentrações e variações de NO_x na estação chuvosa.

Além de NO_x e NH_3 outras espécies nitrogenadas atmosféricas são afetadas pelo plantio intensivo de cana-de-açúcar. As variações de concentração das espécies NH_4^+ e NO_3^- presentes na chuva, no material particulado, na fase gasosa da atmosfera como resultado da reatividade química atmosférica já foi discutida nos itens anteriores. Neste momento é importante salientar a importância de se conhecer o comportamento dessas espécies e das relações entre elas devido à sua forte influência no ciclo biogeoquímico do nitrogênio.

4.1.3 Variação sazonal – O₃

As concentrações de O₃ apresentaram visivelmente uma sazonalidade durante o período estudado e elevados valores de desvio padrão. Neste caso, além de indicar a influência das fontes dos precursores na concentração do O₃ troposférico, os elevados valores de desvio padrão são consequência dos diferentes horários de amostragem. O início da manhã e o final da tarde são os períodos do dia em que a formação de O₃ é menos eficiente devido à menor intensidade de radiação solar. Isso pode causar grandes diferenças nos valores de concentração de O₃ em um único dia, como será mostrado no item 4.2.3.

As maiores concentrações de O₃ ocorreram na estação seca, cuja média foi de $26,7 \pm 13,1$ ppbv, enquanto a média de concentração na estação chuvosa foi de $16,5 \pm 7,2$ ppbv. Os valores médios mensais de concentração de O₃, bem como os níveis máximos e mínimos de cada mês estão apresentados na Figura 15. A maioria dos valores mínimos de O₃ estavam abaixo do limite de detecção do método, que é de 6 ppbv. Apenas nos meses de junho, fevereiro e maio as menores concentrações observadas estavam acima de 6 ppbv. Apesar de as concentrações médias serem relativamente pequenas, picos de concentração foram observados tanto na estação chuvosa (33,1 ppbv em fevereiro) quanto na estação seca (79,3 ppbv em agosto) (Figura 15).

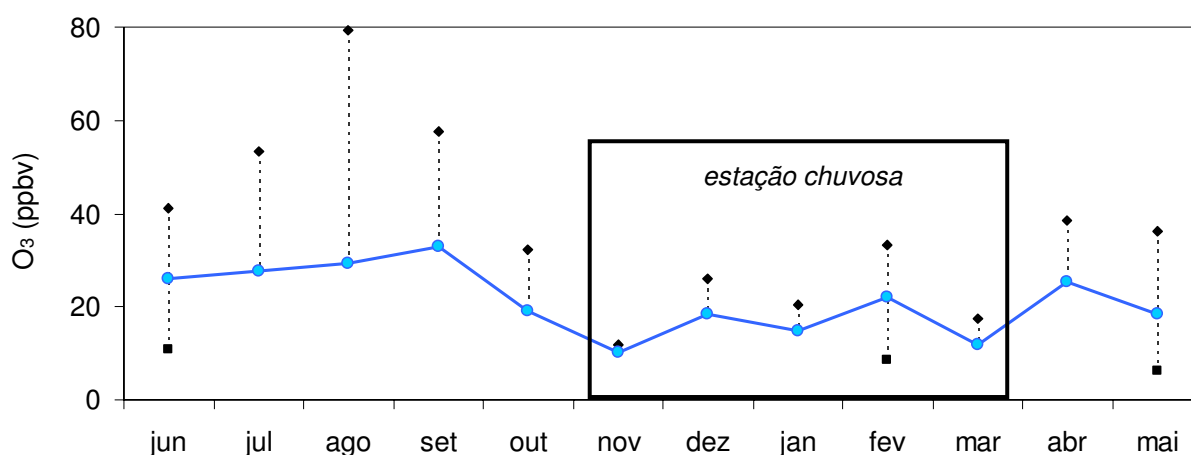


Figura 15 – Concentrações médias mensais de O₃ troposférico (ppbv) no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara. As barras de erro indicam os valores máximos e mínimos mensais, sendo que os valores mínimos abaixo do limite de detecção do método não foram mostrados.

Nos meses entre julho e setembro, as concentrações máximas de O_3 foram semelhantes às observadas em cidades como São Paulo (a 280 km de Araraquara), com destaque para as estações de monitoramento Santo Amaro e Ibirapuera, e Ribeirão Preto (a 90 km de Araraquara) na estação de Campos Elíseos ⁴⁹. Nessas cidades, o padrão de qualidade do ar referente a O_3 é ultrapassado com uma certa frequência ^{49,60}. Contudo, esses máximos de concentração foram pouco freqüentes em Araraquara, a exemplo da ultrapassagem do nível padrão de qualidade do ar (≈ 75 ppbv) que foi observada apenas vez uma durante todo o período.

Para visualizar melhor a variabilidade da concentração do O_3 nas duas estações, calculou-se a freqüência de distribuição das concentrações observadas em cada experimento, agrupando-as em intervalos de concentrações (Figura 16).

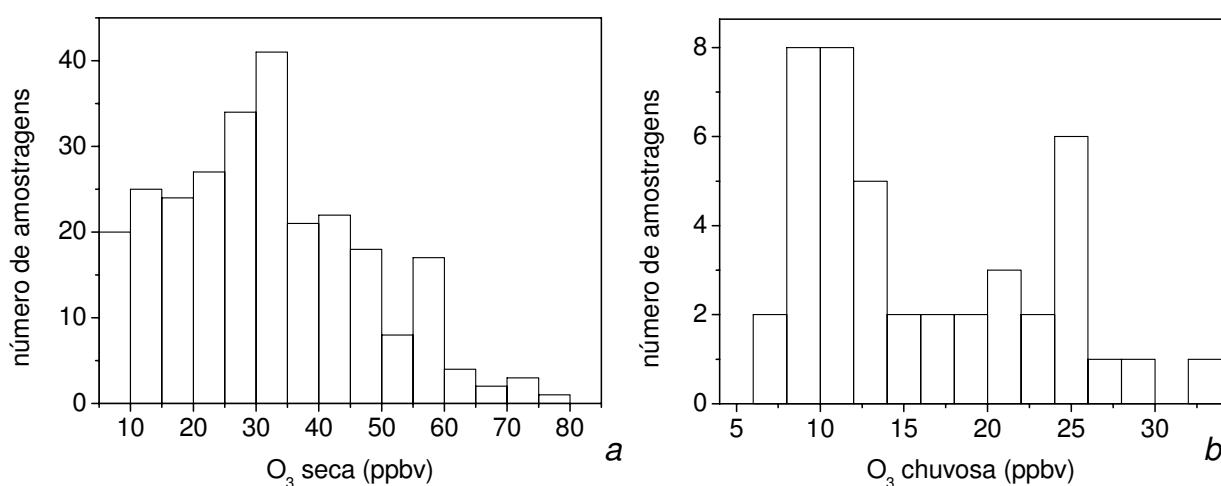


Figura 16 – Histograma da distribuição da concentração de O_3 nas estações seca (a) e chuvosa (b) no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara.

Esses resultados mostram que o intervalo de concentração de O_3 com maior freqüência na estação seca foi aproximadamente entre 25 e 35 ppbv e na estação chuvosa foi aproximadamente entre 7,5 e 12,5 ppbv. Esses valores são próximos das concentrações médias respectivas de cada estação. Isso indica que as concentrações médias de O_3 obtidas em todo o período podem representar a concentração individual da maioria dos eventos. Outro fato relevante observado foi que concentrações de O_3 acima de 35 ppbv (aproximadamente a metade do nível padrão de qualidade do ar) ocorreram somente na estação seca.

Inicialmente será feita uma discussão sobre a influência das fontes dos precursores de O_3 na variação de suas concentrações. Posteriormente, as concentrações serão relacionadas com as condições meteorológicas locais. Dos precursores do O_3 , foram avaliados neste trabalho apenas NO e NO_2 , cujos resultados mostram uma similaridade de variação sazonal com os níveis de O_3 (Figura 17). Os valores de correlação de Pearson entre O_3 e o número de focos de queimada (0,76) e entre NO_x e o número de focos de queimada (0,80) indicaram a influência da queima de cana na formação do O_3 . Observa-se pela Figura 17 que os meses de outubro, abril e maio foram os meses da estação seca em que ocorreram menos queimadas no Estado e, conseqüentemente, apresentaram as menores concentrações médias e/ou máximas mensais de NO_x e O_3 da estação. Nos meses restantes da estação seca o comportamento se inverte com mais queimadas e maiores níveis de NO_x e O_3 .

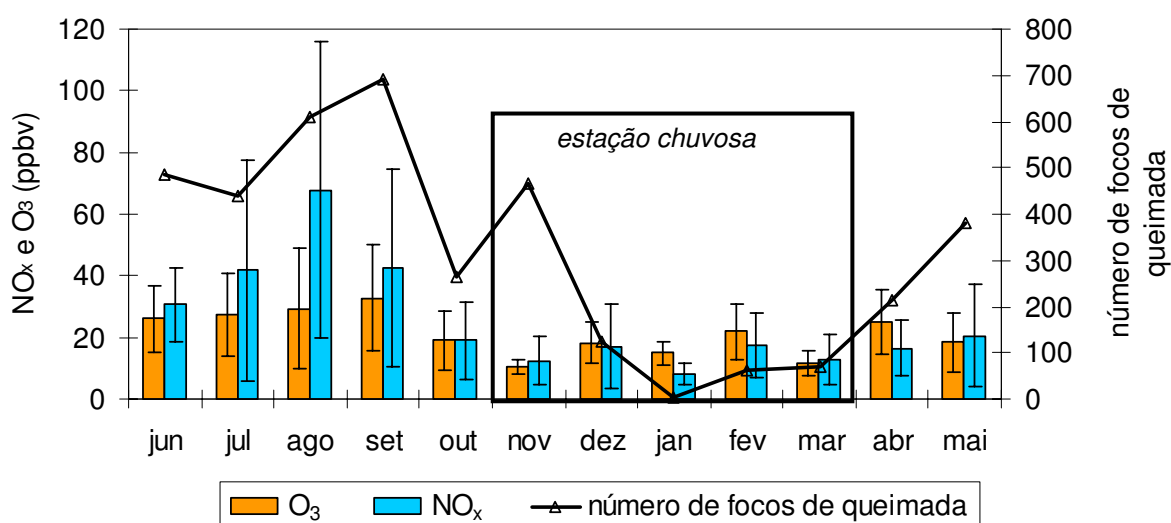


Figura 17 – Concentrações médias mensais de NO_x e O_3 (ppbv) na atmosfera de Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo⁷² no período entre junho de 2004 e maio de 2005.

O aumento de emissões por queima de cana-de-açúcar resultou no aumento da concentração de NO_x na atmosfera, segundo o exposto no item 4.1.2. Porém, o aumento progressivo dos níveis de NO_x não reflete em maior produção de O_3 , caracterizando uma relação não linear entre as concentrações de O_3 e de NO_x . Essa relação não linear também se aplica na estação chuvosa quando a produção de O_3 mostrou-se eficiente em momentos de baixa concentração de NO_x (Figura 17). A

relação não linear entre a produção de O_3 e a concentração dos precursores foi prevista por simulações^{91,92} e tem sido verificada em estudos envolvendo queima de biomassa^{39,93,94,95}.

A outra classe de compostos precursores do O_3 troposférico é a de COVs. Apesar de não terem sido avaliadas as concentrações de COVs neste trabalho, a análise dos resultados indica que a sua participação na formação de O_3 foi bastante relevante, especialmente no período entre junho e agosto. Neste período, a concentração de NO_x aumentou continuamente, mas os níveis de O_3 permaneceram praticamente no mesmo patamar (Figura 17). Isso provavelmente aconteceu porque a partir de uma determinada concentração de NO_x a produção de O_3 passa a ser limitada pelos COVs (ver Figura 6)³⁰. Situações como essas geralmente ocorrem em regiões de queima de biomassa, onde a eficiência de produção de O_3 a partir de NO_x é pequena devido à grande emissão desse precursor pela queima. Sanhueza e colaboradores⁹³ avaliaram a produção de O_3 por queima de biomassa em região de savana na Venezuela. Os resultados mostraram que os elevados níveis de O_3 foram originados de reações fotoquímicas de oxidação de hidrocarbonetos na presença de concentrações relativamente elevadas de NO_x . A consideração a respeito dos COVs feita neste trabalho é fundamental, pois a região central do Estado de São Paulo também é produtora de sucos cítricos em larga escala, contribuindo para a emissão de COVs para a atmosfera. Portanto, considera-se necessário um estudo complementar dos precursores de O_3 , incluindo os COVs, para avaliar melhor sua origem e comportamento na atmosfera dessa região.

As concentrações de O_3 obtidas por Sanhueza e colaboradores⁹³ em savana durante a estação seca foram entre 20 e 30 ppb e na estação chuvosa foram entre 12 e 18 ppb. Esses valores foram semelhantes às concentrações médias das referidas estações observadas neste trabalho, porém não corresponderam aos valores mínimos e máximos, apresentados na Figura 15. Os autores consideraram os níveis de O_3 obtidos na savana relativamente baixos em escala regional, quando comparados com outras regiões continentais. No Brasil, por exemplo, níveis máximos de O_3 de 90 ppbv em 1987 e 120 ppbv em 1988 foram detectados em área de cerrado durante a estação seca, que também é o período de queimadas naquela região, enquanto que os níveis mínimos de O_3 ocorreram na estação chuvosa⁹⁶. Neste estudo em Araraquara, que apresentou influência da queima de biomassa, os

valores máximos (79,3 ppbv na estação seca) e mínimos (8,4 ppbv na estação chuvosa) de O₃ obtidos foram inferiores aos observados no cerrado brasileiro.

Na estação chuvosa a influência da temperatura, da intensidade de radiação solar e das chuvas foi predominante na variação da concentração de O₃. O valor de correlação de Pearson entre as médias mensais de O₃ e a temperatura máxima mensal foi de 0,91, em relação à radiação solar foi de 0,94 e em relação à precipitação mensal foi de -0,64. Esses valores indicam que neste período a concentração de O₃ foi dependente da presença dos precursores do O₃ associado às condições favoráveis para a sua formação (ausência de chuva e elevada temperatura e radiação solar). A emissão de NO_x do solo nesta época pode ter sido favorecida pela elevada umidade e temperatura do solo. Isso contribuiu para o aumento da concentração de O₃ em dezembro e fevereiro, que foram meses com radiação solar mais intensa após grande frequência de chuvas (novembro e janeiro). Associação similar foi encontrada por Zunckel e colaboradores⁹⁷ em uma região de queima de biomassa no sul da África. Os autores verificaram que a máxima sazonal de O₃, que ocorreu entre agosto e outubro, não coincidiu com o ciclo de queima de biomassa, normalmente entre maio e setembro. As elevadas concentrações de O₃ de 40 a 60 ppbv, com pico de 90 ppbv foram associadas com o início das chuvas do verão ao conseqüente crescimento da vegetação na primavera e emissão de nitrogênio do solo devido ao aumento de temperatura. Esse comportamento também foi atribuído pelos autores à emissão biogênica de hidrocarbonetos pela vegetação, que é maior nesta época devido ao ciclo solar, e à disponibilidade de umidade característicos do verão na região.

4.2 Variação diária dos gases traço

Para verificar o comportamento de NH₃, NO, NO₂ e O₃ ao longo do dia, foram feitas várias amostragens durante 24 horas, de acordo com o tempo de amostragem de cada gás como mencionado anteriormente, entre junho de 2004 e maio de 2005. O período diurno foi estabelecido como sendo o horário entre 06:00 e 18:00 horas e o período noturno como sendo o horário entre 18:00 e 06:00 horas.

A análise do comportamento de gases traço ao longo do dia na atmosfera possibilita conhecer a dinâmica diurna e noturna da variação de suas concentrações, as relações com as variáveis meteorológicas e as fontes de emissão desses compostos.

4.2.1 Variação diária – NH₃

A variação das concentrações de NH₃ atmosférica ao longo do dia não mostraram comportamento bem definido, mas foram em média ligeiramente maiores durante o dia (Tabela 3). Também não houve diferença no comportamento diário comparando as estações seca e chuvosa, pois as razões de concentração dia/noite foram em média 1,11 para as duas estações. Analisando os resultados mais detalhadamente, observou-se que as concentrações durante o dia foram maiores em 56 % das amostragens na estação chuvosa. Já na estação seca esse comportamento foi observado em 60 % dos casos.

Tabela 3 – Razão entre as concentrações diurnas e noturnas de NH₃ no período de junho de 2004 a maio de 2005 na atmosfera de Araraquara

dia/noite	jun	jul	ago	set	out	nov*	dez*	jan*	fev*	mar*	abr	mai
	1,0	1,5	0,8	0,9	1,4	1,0	1,0	1,2	1,4	0,9	1,4	0,8

*estação chuvosa.

Normalmente as concentrações máximas de NH₃ em áreas rurais são observadas ao meio dia. Isso ocorre devido ao aumento da temperatura, que favorece a atividade microbiana no solo e, conseqüentemente, a volatilização da NH₃ para a atmosfera próxima a superfície⁸⁰. Entretanto, esses efeitos devem ser reduzidos na região de estudo, onde a superfície do solo perde umidade relativamente rápido, há pouca quantidade de húmus e deposição de rejeitos de animais.

Foi descrito anteriormente (item 4.1.1) que há fortes indícios de que a principal fonte de NH₃ durante a estação seca é a queima de biomassa e na estação chuvosa

é o uso de fertilizantes. Entretanto, isso não significa que a variação de concentração ao longo do dia esteja diretamente relacionada a essas fontes.

Contudo, os resultados deste trabalho mostram apenas uma pequena diferença tanto na concentração média quanto no teor máximo de NH_3 entre as estações seca e chuvosa durante o dia. Uma vez que a emissão de NH_3 por queima de biomassa ocorre durante a noite na estação seca e a emissão de NH_3 dos solos é mais pronunciada durante o dia na estação chuvosa, a variação da concentração de NH_3 ao longo do dia deveria ser mais significativa entre essas estações. Uma possível explicação para a elevada concentração de NH_3 durante o dia no período seco é a sua liberação do material particulado por processos que ocorrem na própria atmosfera. Considerando que as queimadas emitem substâncias ácidas simultaneamente, as quais podem formar aerossóis de volatilidade variável, a NH_3 emitida durante a noite no local das queimadas pode ser incorporada ao material particulado ácido reduzindo sua concentração na fase gasosa durante o transporte pela atmosfera. Um estudo desenvolvido por Allen e colaboradores⁶⁴ mostrou que as concentrações de NH_4^+ no material particulado da região são maiores durante a noite no período de queima de cana-de-açúcar. Durante o dia, com o aumento de temperatura e redução da umidade do ar, pode haver volatilização dos sais de amônio emitindo NH_3 gasosa para a troposfera. O tempo de vida destas partículas (cerca de 1 a 15 dias) é maior que o da NH_3 gasosa¹⁸. As espécies primárias que formam esses aerossóis contendo NH_4^+ permanecem mais tempo na atmosfera podendo ser transportadas e depositadas longe da fonte.

Dos sais de amônio encontrados no material particulado da região (sulfato, nitrato, cloreto e sais orgânicos), o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é o menos volátil e sua formação pode ser um meio de remoção irreversível da NH_3 da fase gasosa da atmosfera. Os demais sais de amônio (NH_4NO_3 , NH_4Cl e os orgânicos) podem regenerar a NH_3 gasosa e o respectivo ácido sob condições de elevada temperatura e, principalmente pouca umidade. Um exemplo desse mecanismo é mostrado na reação representada pela equação 21³¹.



A solubilização dessas partículas contendo NH_4NO_3 na atmosfera a 25°C requer 62 % de umidade relativa do ar ³¹ o que é pouco provável de acontecer na estação seca do ano, pois a umidade do ar normalmente permanece abaixo de 50%.

Vale ressaltar que o mecanismo proposto acima para elevadas concentrações de NH_3 durante o dia não deve ser aplicado para todas as amostragens realizadas na estação seca. Em alguns eventos de temperaturas diurnas próximas aos 30°C , baixa umidade relativa do ar e/ou grande número de focos de queimada, como nos meses de maio, agosto e setembro (Figura 25, Figura 26 e Tabela 7 Anexo A, p. 91) as concentrações de NH_3 foram maiores durante a noite. Isso indica que, nesses casos, o aumento do teor de NH_3 foi governado principalmente pela intensidade da fonte, com menor influência de fatores ambientais. Por outro lado, houve situações com maior influência de condições meteorológicas nos níveis de NH_3 . Comparando dois dias de amostragem do mês de junho (dados não mostrados), observou-se que, em um dos dias, o aumento da velocidade do vento causou redução da concentração média diária de NH_3 em relação ao outro dia de amostragem com menor velocidade de vento. Este fato também foi observado na amostragem do dia 21 de julho, cujo resultado é apresentado na Tabela 4. Neste caso, a redução da concentração de NH_3 foi resultado da combinação de maior velocidade do vento com aumento da umidade relativa do ar e redução de temperatura e radiação solar. Entretanto, a mudança de direção do vento não acompanhou a variação da concentração média de NH_3 neste período, mostrando menor influência nos níveis de NH_3 (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores de concentração de NH_3 , temperatura máxima, umidade relativa do ar, velocidade do vento, direção do vento e radiação solar no período da tarde (12:00-18:00 h) nos experimentos realizados em julho de 2004 em Araraquara.

dia	NH_3 (ppbv)	temperatura ($^\circ\text{C}$)	umidade (%)	velocidade vento (m s^{-1})	direção vento	radiação solar (W m^{-2})
05	2,41	28	39	1,9	sudeste	443
14	2,28	27	40	2,9	sudeste	403
21	0,35	18	57	4,6	sudeste	342
28	1,69	23	38	2,2	leste	393

A análise da variação da concentração de NH_3 em função da direção do vento durante todo o período de estudo apresentou correlação de Pearson positiva (0,62),

mostrando uma tendência moderada de aumento da concentração com a ocorrência de ventos de sudeste.

As concentrações médias mensais de NH_3 foram maiores, embora sutilmente, durante o dia na estação chuvosa (Tabela 3). A exceção foi o mês de novembro devido às chuvas que ocorreram nos momentos de amostragem removendo a NH_3 da fase gasosa da atmosfera. Entretanto, analisando as amostragens individualmente, observou-se que a variação diária de NH_3 na atmosfera não foi uniforme, similarmente ao que ocorreu na estação seca. A este fato pode-se atribuir as rápidas alterações nas condições de temperatura e umidade do solo. Somam-se ainda a quantidade de precipitação desproporcional nos meses desse período, além do intenso manejo de fertilizante nesta época do ano. Esses fatores causaram algumas situações que facilitaram ou dificultaram o aumento da concentração de NH_3 na atmosfera. Dentre eles podem-se citar o rápido aquecimento da superfície do solo e conseqüente perda de umidade, podendo diminuir a atividade microbiana ou provocar a volatilização repentina de NH_3 do solo. A ocorrência desses fatores de maneira aleatória resultou em grande variação de concentração de NH_3 durante o dia, sendo o menor valor de concentração de NH_3 de 0,5 ppbv e o maior valor de 6,7 ppbv. Fazendo uma extrapolação para outros compartimentos do ecossistema, existe ainda a possibilidade de incorporação deficiente de Nr no solo devido à perda por evaporação ou por percolação com a água da chuva em abundância.

Os picos máximos de concentração de NH_3 observados neste trabalho podem ser considerados pequenos se comparados com áreas rurais do Reino Unido (11,6-16,7 ppb) e Claremont, Califórnia (57,0 ppb) ²⁶. Provavelmente este fato está relacionado à criação de animais, típica de regiões rurais, mas que não é comum na região central do Estado de São Paulo.

Da mesma forma que na estação seca, o mecanismo de variação diária de NH_3 atmosférica proposto acima não deve ser generalizado. Os resultados de amostragens feitas na mesma região no período chuvoso de novembro de 2003 a março de 2004 apresentaram concentrações diurnas maiores que as noturnas em todos os experimentos. Além disso, os níveis mensais de NH_3 foram respectivamente 8, 3 e 5 vezes maiores do que nos meses de novembro, dezembro e fevereiro da estação chuvosa 2004-2005. Isso indica que, diferentemente da estação chuvosa 2004-2005, as condições meteorológicas e a disponibilização de

nitrogênio no solo ocorreram de maneira sinérgica para a emissão de NH_3 para atmosfera durante o dia em grande parte da estação chuvosa 2003-2004.

4.2.2 Variação diária – NO_x

O comportamento diário de NO apresentou características distintas ao do NO_2 durante a estação seca em relação à estação chuvosa (Figura 18). No período de chuvas, as maiores concentrações de NO_2 foram observadas durante a noite e no caso de NO, durante o dia. Esse comportamento é similar ao observado em áreas que não estão sujeitas as emissões antrópicas. Nestas regiões as reações de oxidação de NO_2 (Eq. 6-9) e a degradação fotoquímica (Eq. 4) reduzem suas concentrações diurnas, as quais voltam a aumentar no início da noite³. Em áreas urbanas, geralmente observa-se variação semelhante nos níveis de NO_x . As atividades antrópicas, como tráfego de veículos, emitem NO em maior quantidade durante o dia resultando em elevadas concentrações de NO_2 à noite⁶².

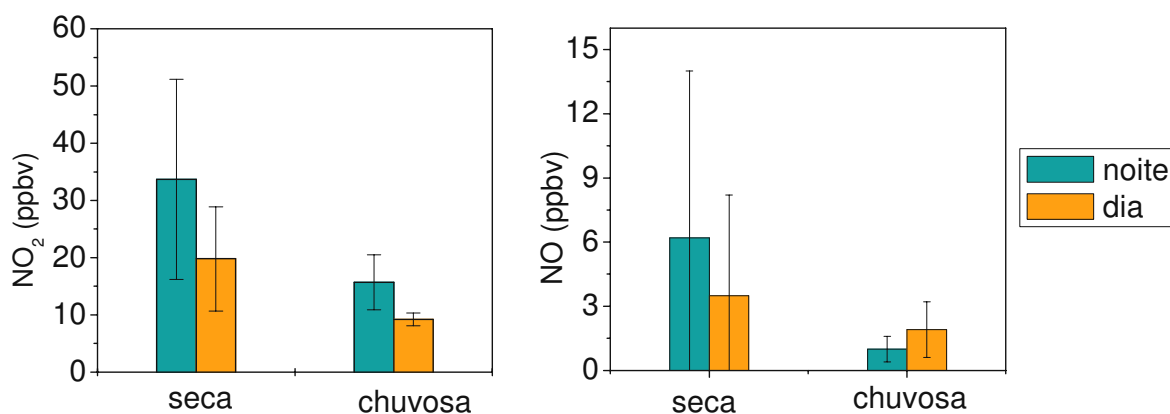


Figura 18 – Concentrações de NO e NO_2 (ppbv) diurnas e noturnas nas estações seca e chuvosa no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara. As barras de erro indicam o desvio padrão das médias da estação.

A Figura 18 mostra novamente elevados valores de desvio padrão para as médias das concentrações que, se forem considerados na comparação das concentrações noturnas e diurnas de NO e NO_2 , podem mostrar valores similares e não diferentes como indica a média aritmética. Uma avaliação melhor pode ser feita através das medianas calculadas para as duas estações, seca e chuvosa,

mostradas na Tabela 5. Observa-se que os valores das medianas estão próximos aos valores médios mostrados na Figura 18, com exceção das concentrações de NO na estação seca. Estas médias de NO foram mais elevadas, mostrando que poucos valores de concentração elevados influenciaram na média e que praticamente não houve diferença entre os níveis diurnos e noturnos de NO na estação seca.

Tabela 5 – Valores de mediana para NO₂ e NO (ppbv) nas estações seca e chuvosa no período entre junho de 2004 e maio de 2005 na atmosfera de Araraquara.

	NO ₂ (ppbv)		NO (ppbv)	
	seca	chuvosa	seca	chuvosa
dia	18,6	7,9	1,9	1,4
noite	32,6	13,0	1,8	0,9

Com a entrada da estação seca e o início da queima da palha da cana-de-açúcar, o comportamento de NO_x neste estudo foi diferente do normalmente observado em áreas urbanas. As concentrações de NO_x foram maiores durante a noite e ocorreram picos de concentração de 129 e 150 ppbv para NO e NO₂, respectivamente (período de amostragem de 90 minutos). É importante mencionar, para efeito de comparação, que o valor máximo de concentração de NO na estação chuvosa foi de 8,3 ppbv durante o dia e o valor máximo para NO₂ foi de 33,3 ppbv durante a noite.

As concentrações médias diárias de NO e NO₂ praticamente dobraram durante a noite no período seco em relação ao período chuvoso (Figura 18 e Tabela 5) e também aumentaram durante o dia no período seco. Esse resultados mostram a influência da queima de biomassa nos níveis atmosféricos de NO_x ao longo do dia na região.

A proximidade do ponto de amostragem (IQ-UNESP) dos canaviais, possibilita a visualização da variação das concentrações de NO_x em função das queimadas em uma escala temporal relativamente pequena. A Figura 19 a mostra mais detalhadamente essa influência nos níveis de NO durante a noite, quando são permitidas as queimadas de cana-de-açúcar pela Secretaria Estadual de Meio Ambiente. Em alguns meses da safra, julho, agosto e setembro, observa-se uma grande variação nas concentrações de NO à noite como resultado da emissão por queima de cana-de-açúcar. Por outro lado na entressafra, que abrange a estação

chuvosa, os níveis de NO reduziram a partir das 18:00 horas, pois não havia mais emissão de NO por queima de biomassa ou a sua formação pela fotodissociação de NO_2 na atmosfera. A variabilidade temporal noturna de NO_2 na estação seca foi menos intensa (Figura 19 b). No entanto, observaram-se notadamente momentos de aumento de concentração no decorrer da noite. A este fato atribui-se a oxidação do NO emitido pela queima de biomassa por NO_3^* (Eq. 13) ou por O_3 (Eq. 3) transportado de outras regiões.

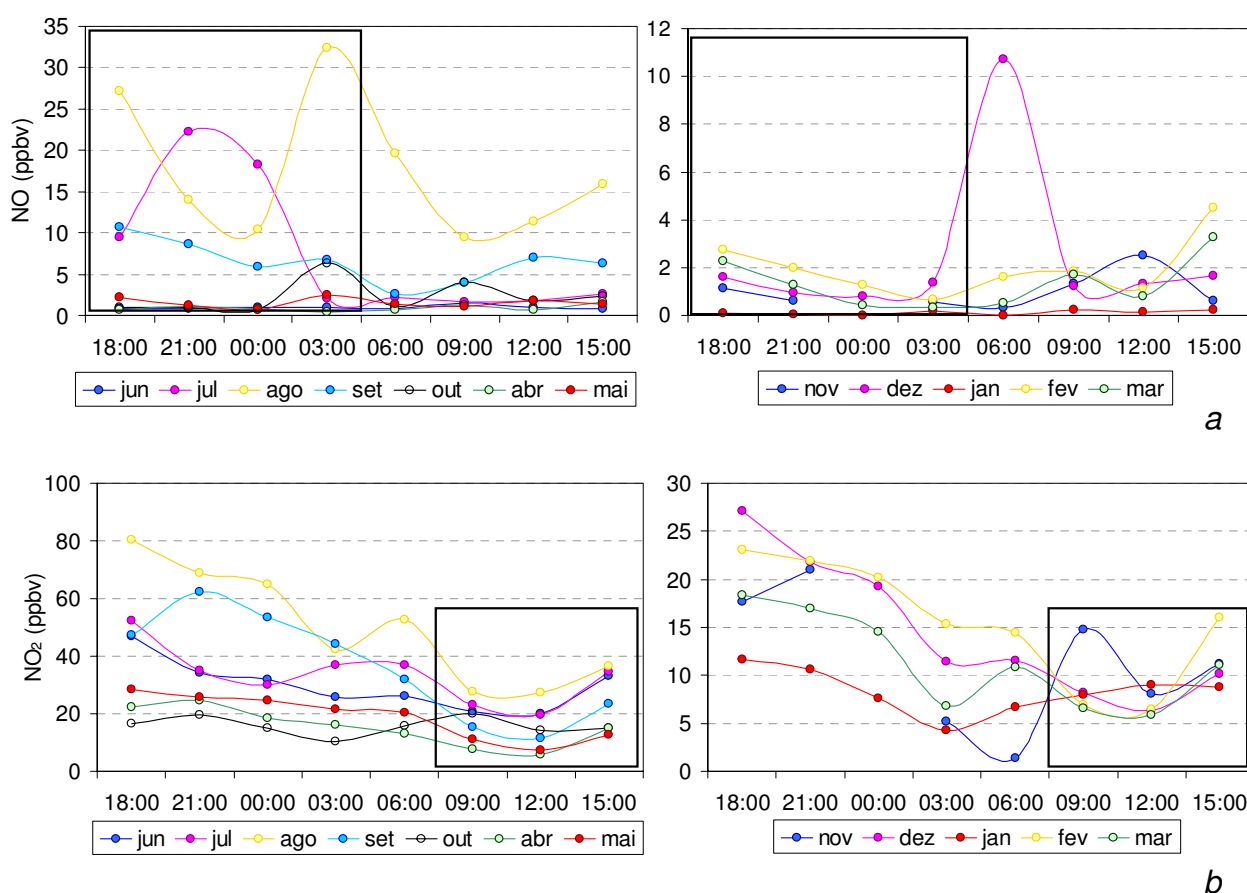


Figura 19 – Variação diária das concentrações médias mensais de NO (a) e NO_2 (b) (ppbv) nas estações seca (junho a outubro, abril e maio) e chuvosa (novembro a março) na atmosfera de Araraquara.

A variação das concentrações de NO_x ao longo do dia também depende das condições meteorológicas locais. Na região central do Estado de São Paulo, muitos dias da estação seca possuem pouca nebulosidade e são quentes, apesar do inverno as temperaturas chegam até 32 °C. Essas condições favorecem a remoção de NO_2 da atmosfera durante o dia por fotólise. Consequentemente, as menores concentrações de NO_2 foram obtidas em momentos de alta radiação solar, por volta

de 12:00 horas (Figura 19b). Na estação chuvosa este comportamento é descontinuado com maior frequência. Os principais fatores que contribuem para isso são a redução das emissões pontuais de NO_x e à maior variabilidade de temperatura, umidade e cobertura de nuvens. Essa situação foi observada nos meses de novembro e janeiro, quando as médias mensais de NO_2 aumentaram durante o dia em relação aos outros meses da estação (Figura 19b). Em novembro as amostragens foram feitas em dias chuvosos o que reduziu totalmente a emissão por combustão de biomassa e removeu grande parte dos constituintes atmosféricos. Apesar de o mês de janeiro ter sido o de maior índice pluviométrico deste estudo, não choveu durante as amostragens. O que causou o aumento das concentrações de NO_2 foi a grande quantidade de nuvens observadas durante o dia.

Foi mencionado no item 4.1.2 que as condições de vento apresentaram pequena influência na variação sazonal da concentração de NO_x . O mesmo ocorreu com a variação diária dos níveis de NO_x . O exemplo a seguir representa esta condição nos resultados das amostragens do mês de junho (Figura 20). O dia com maior velocidade de vento (dia 29) foi o de maior concentração de NO_x durante a noite (Figura 20a). Já no dia de menor velocidade de vento (dia 2), as concentrações noturnas de NO_x foram relativamente baixas. Neste caso, a redução dos níveis de NO_x foram provavelmente decorrentes da mudança na direção do vento (Figura 20b). Ainda nesses experimentos observa-se aumento da concentração diurna de NO_x no dia 2. Este fato está associado com a redução da intensidade de radiação solar (Figura 20c) e, conseqüentemente, da redução da atividade fotoquímica atmosférica.

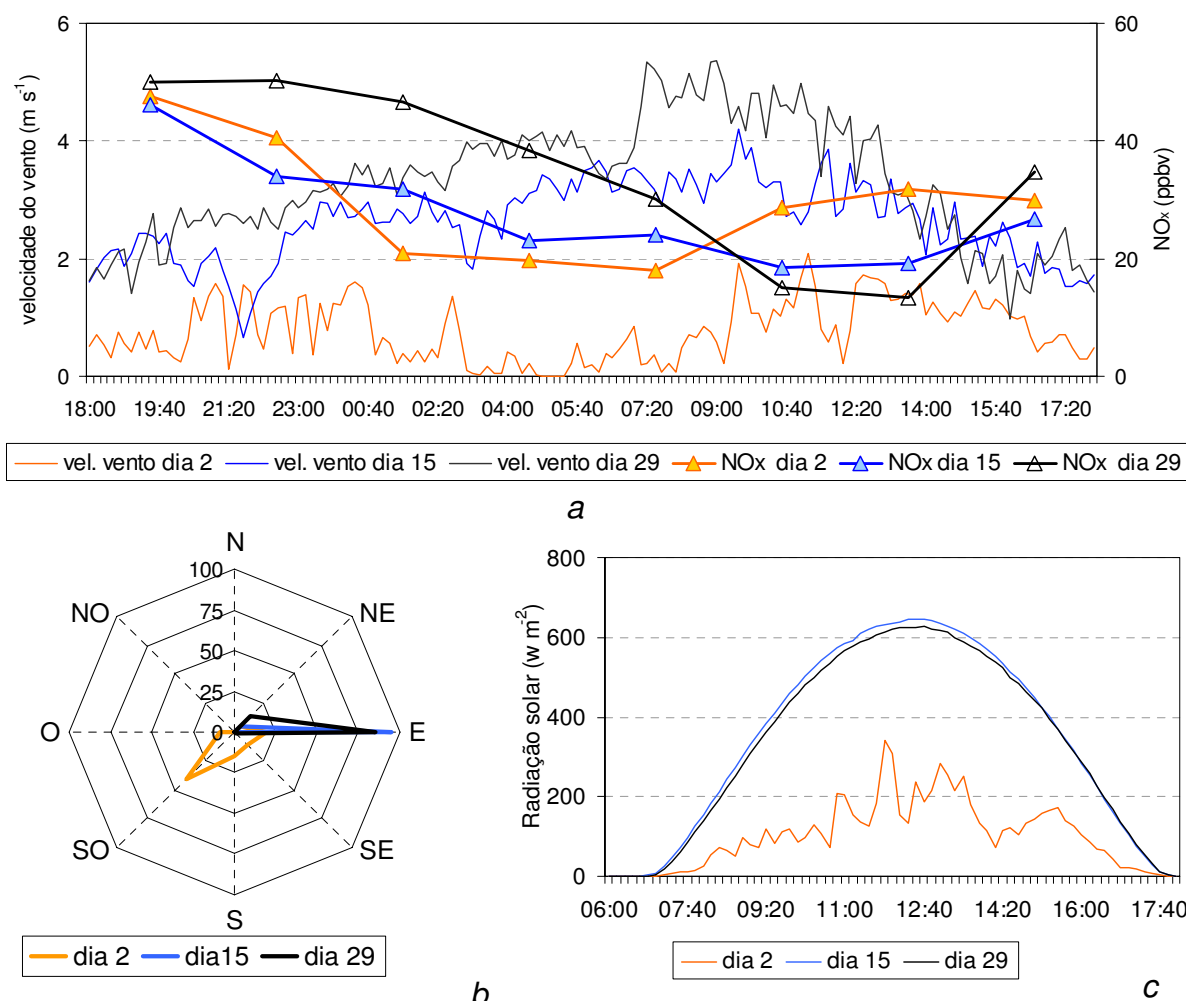


Figura 20– Variação da concentração de NO_x (ppbv) (a), velocidade do vento (m s⁻¹) (a), direção do vento (%) (b) e radiação solar (W m⁻²) (c) nas amostragens do mês de junho de 2004.

Devido à grande variação de concentração de NO e NO₂ ao longo do dia na estação seca, optou-se por reduzir o tempo de amostragem para 90 minutos em alguns experimentos. Os resultados permitiram visualizar melhor as alterações dos níveis de NO_x, principalmente durante a noite. A Figura 21 mostra os resultados de um experimento feito durante dois dias consecutivos. A variação de concentração de NO e NO₂ foi diferente nos dois dias, exemplificando a grande variabilidade dos resultados e sugerindo que esse comportamento é influenciado diretamente pela frequência de queimadas e pela proximidade do local de amostragem dos canais. O NO apresentou maior variação na segunda noite do experimento, que pode ser exemplificada pelos dois picos de concentração mostrados na Figura 21. No primeiro pico, detectado às 18:00 horas, observou-se aumento simultâneo da concentração

de NO_2 . Em seguida os níveis de NO e NO_2 diminuíram (às 21:00 h) e permaneceram praticamente constantes por algumas horas. Provavelmente não houve participação do O_3 na variação de concentração de NO_x , pois neste momento as concentrações de O_3 estavam próximas de zero, enquanto que no dia seguinte foram detectados níveis de O_3 entre 35 e 45 ppbv neste mesmo horário. NO no segundo momento de grande variação de concentração de NO_x , ainda na segunda noite do experimento, houve uma brusca redução na concentração de NO de 129 ppbv às 03:00 horas para 12,6 ppbv às 04:30. Neste mesmo horário o nível de NO_2 , que se manteve praticamente o mesmo nas 4 horas anteriores, foi reduzido rapidamente às 03:00 horas e voltou ao patamar anterior às 04:30.

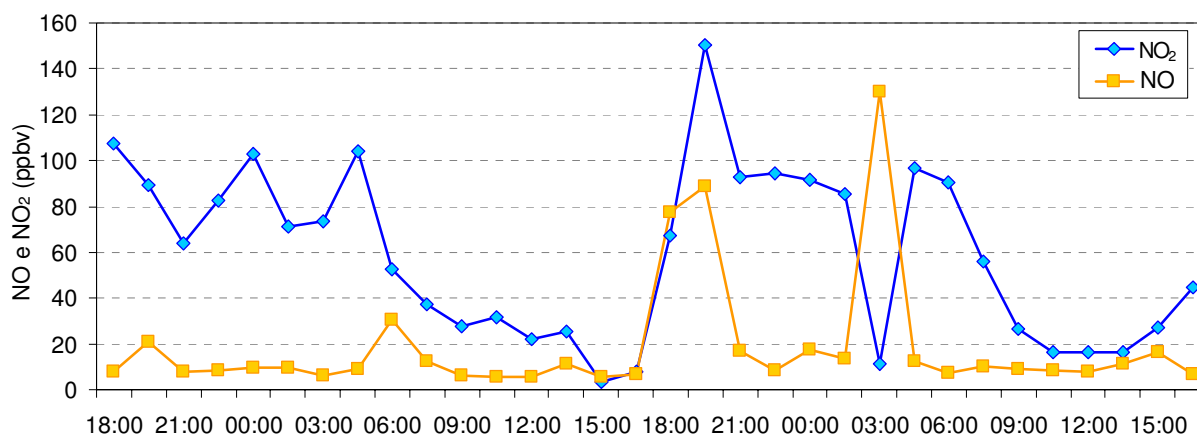


Figura 21 – Concentrações de NO e NO_2 (ppbv) em um experimento feito nos dias 24, 25 e 26 de agosto de 2004 em Araraquara.

Pode-se sugerir duas hipóteses para explicar essa rápida alteração na concentração de NO e NO_2 às 03:00 horas. Uma delas é considerar um erro experimental em que o amostrador de NO absorveu o NO_2 presente na atmosfera e não o NO oxidado a NO_2 pelo conversor de CrO_3 . A outra hipótese se baseia em uma possível emissão de NO por queima de cana às 03:00 horas próximo ao IQ-UNESP. Neste caso a alta reatividade de NO_x estaria relacionada com a atuação do radical NO_3^\bullet . Supõe-se que o NO_2 foi consumido para formar NO_3^\bullet , o qual foi responsável pela rápida oxidação de NO a NO_2 em superfície de aerossol, disponível em grande quantidade devido à emissão de fuligem pelas queimadas. Contudo não é possível afirmar que este mecanismo ocorreu, pois não foram obtidos

os valores de N_2O_5 e O_3 neste horário. Esse comportamento noturno de aumento repentino de NO e simultânea redução de NO_2 foi observado em 20 % das amostragens realizadas na estação seca. Nesse sentido, sugere-se a realização de experimentos mais detalhados, com acompanhamento simultâneo da ocorrência de queimas de biomassa e mais informações sobre parâmetros meteorológicos para melhor avaliação desses casos.

4.2.3 Variação diária – O_3

A formação do O_3 depende de radiação solar. Deste modo, espera-se que a produção de O_3 seja mais intensa em momentos com pouca cobertura de nuvens, acompanhando a intensidade de radiação solar. Essa tendência foi observada durante todo o período de estudo neste trabalho, independentemente da estação (seca ou chuvosa). As concentrações de O_3 entre 12:00 horas e 15:00 horas, quando a radiação solar é mais intensa, variaram entre 6 e 39 ppbv na estação chuvosa e entre 17 a 79 ppbv na estação seca.

A Figura 22 mostra os valores médios mensais de intensidade da radiação solar obtidos nos dias dos experimentos durante o período de amostragem (junho de 2004 a maio de 2005), com exceção dos meses de janeiro, abril e maio. Observa-se que na maioria dos meses da estação seca (junho a outubro) não houve grande variação da intensidade de radiação solar ao longo do dia, enquanto que nos meses de novembro, dezembro e março a radiação solar foi bastante variável nos dias de amostragens.

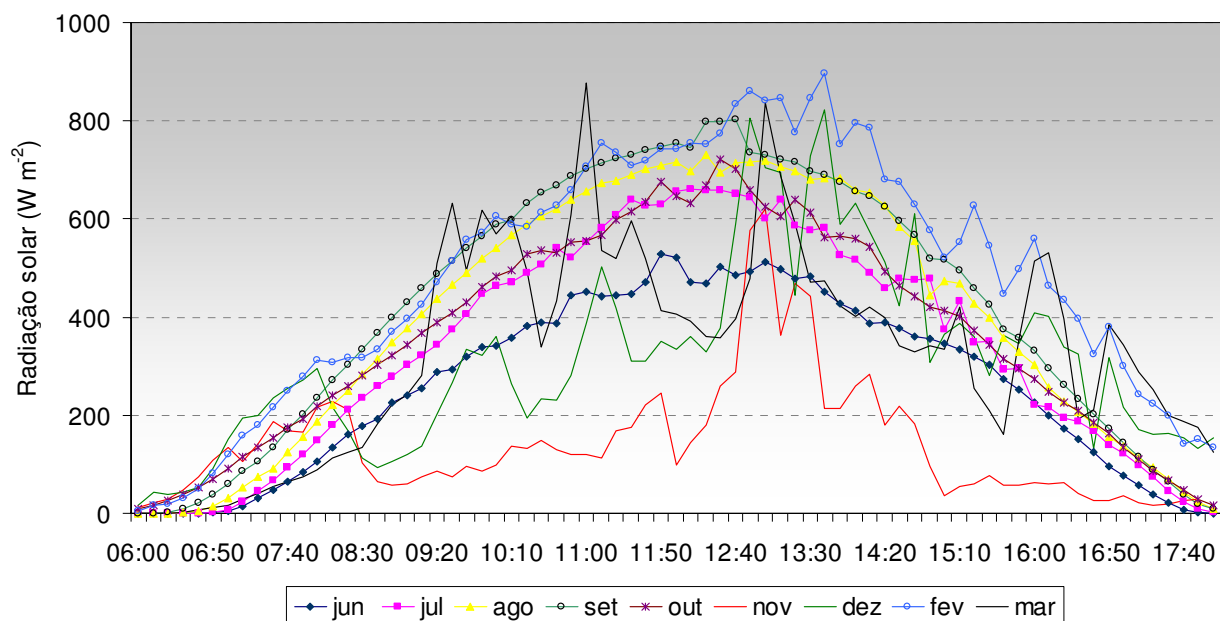


Figura 22 – Variação da intensidade de radiação solar (W m^{-2}) nos dias de amostragens durante o período de junho de 2004 a maio de 2005, com exceção de janeiro, abril e maio, em Araraquara

A Figura 23 exemplifica algumas situações do reflexo da intensidade da radiação solar na concentração de O_3 troposférico ao longo do dia. Nos meses em que houve maior variação da intensidade de radiação solar (novembro e dezembro, Figura 22), o O_3 também apresentou maior variabilidade diária e menor concentração. Nos meses em que a radiação solar foi mais uniforme (julho e agosto, Figura 22), os níveis de O_3 foram maiores, principalmente no período entre 12:00 horas e 15:00 horas.

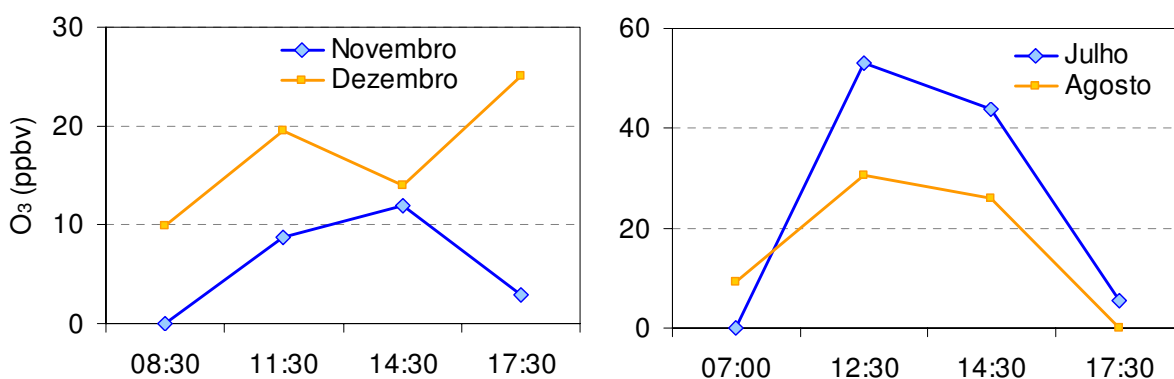


Figura 23 – Concentração de O_3 troposférico (ppbv) ao longo do dia em experimentos realizados nos meses de novembro, dezembro, julho e agosto de 2004 em Araraquara.

A variabilidade diária da concentração de O_3 observada neste estudo foi maior do que as encontradas por Kirchhoff e colaboradores⁹⁴ em áreas rurais a oeste do estado de São Paulo. Os níveis de O_3 obtidos pelos autores foram entre 40-60 ppbv. Esses valores foram semelhantes aos observados na área urbana de São José dos Campos e cerca de duas vezes maiores do que os encontrados em eventos de queima de biomassa na Amazônia e no Cerrado⁹⁴.

Além das condições meteorológicas favoráveis, a disponibilidade de precursores também foi determinante na variação diária da concentração de O_3 . Como descrito anteriormente, as queimadas de cana-de-açúcar estão diretamente relacionadas ao aumento dos níveis de NO_x e, conseqüentemente de O_3 . Para constatar este fato, foram comparados os dados de concentração de O_3 e NO_x e a quantidade de focos de queimadas na região próxima a Araraquara nos dias 25 de agosto e 13 de setembro de 2004 (Figura 24). No primeiro dia foi observado maior número de focos de queimada, causando aumento na quantidade de NO_x durante a noite, as quais refletiram em elevadas concentrações de O_3 no dia seguinte. Já no segundo dia, as concentrações de NO_x e O_3 foram menores devido à menor emissão por queima de biomassa.

Os experimentos citados acima fizeram parte do período no qual as amostragens de NO_x foram feitas em tempo reduzido para 90 minutos e as concentrações de O_3 foram obtidas com um analisador automático (O_3 Analyzer 49C, Thermo Environmental Instruments Inc.), fazendo-se a média a cada 90 minutos. As concentrações de O_3 obtidas com esse equipamento foram similares às obtidas com o método do corante índigo azul utilizado nas demais amostragens deste trabalho.

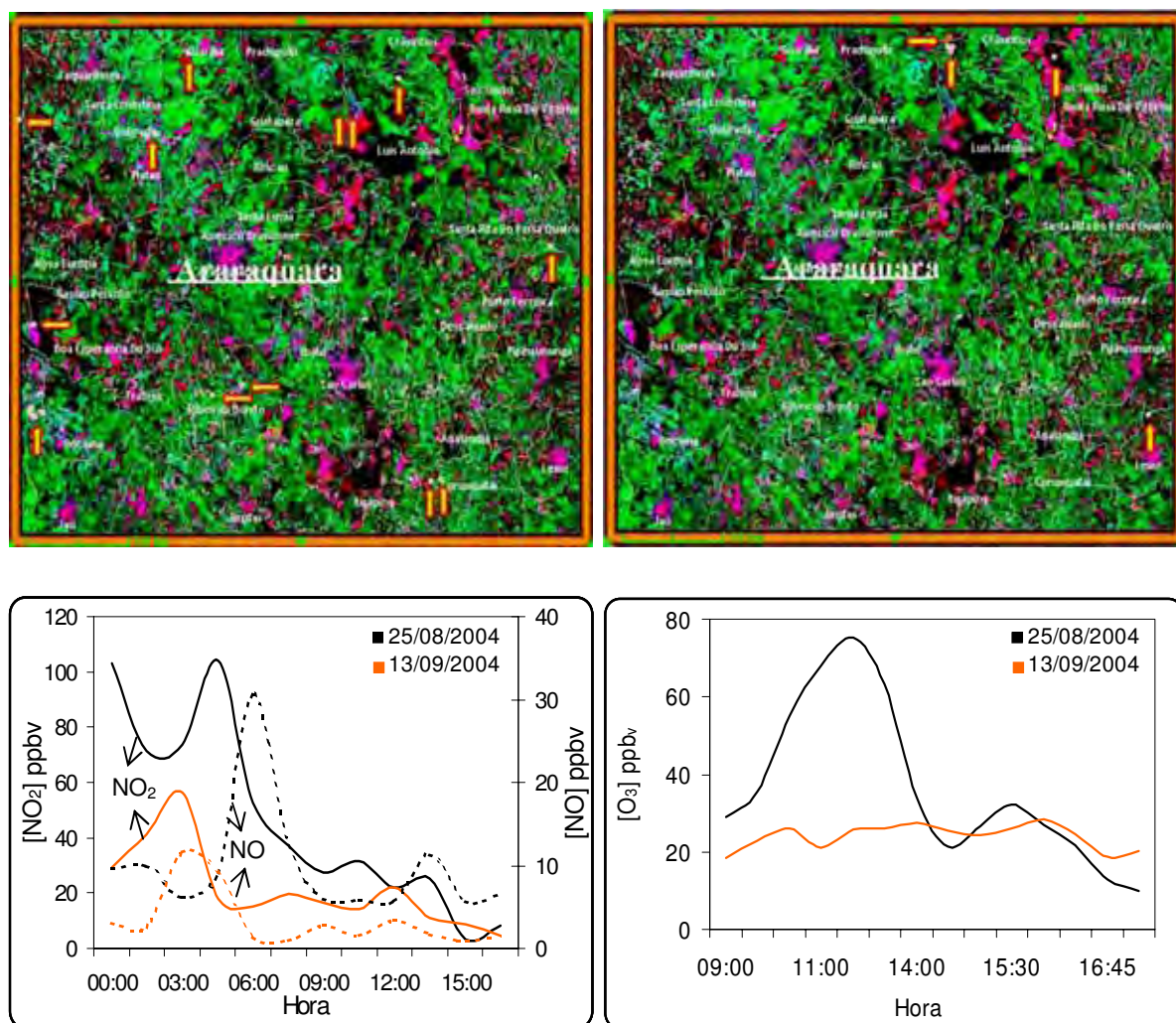


Figura 24 - Imagens de satélite⁹⁸ identificando focos de queimada na região próxima a Araraquara nos dias 25 de agosto de 2004 (a) e 13 de setembro de 2004 (b), concentrações de NO₂, NO (c) e O₃ (d) (ppbv) obtidas no mesmo período em Araraquara.

Os dois dias de amostragem discriminados na Figura 24 apresentaram algumas características climáticas diferentes. Na amostragem de agosto a temperatura foi maior e a umidade menor do que as observadas no experimento de setembro. Além disso, a amostragem do mês de agosto foi feita na época em que foi detectada a umidade mais baixa dos últimos 20 anos na região e a maior concentração de O₃ do ano na cidade de São Paulo^{69,99}. Já a amostragem do mês de setembro foi feita após a passagem de uma frente fria que causou aumento da velocidade do vento, chuva (observada no dia 12), redução de temperatura e aumento de umidade do ar. Esses fatores justificam a diferença no número de queimadas e no comportamento diário de NO_x e O₃ nesses dois dias apresentados na Figura 24.

4.3 Emissão direta de NH_3 e NO_x durante queimada de cana-de-açúcar

Os resultados das amostragens de NH_3 e NO_x durante queimadas controladas em canaviais (sítio rural) forneceu dados importantes para avaliar o potencial de emissão direta desses gases pela queima da palha da cana-de-açúcar.

As concentrações médias de NO e NO_2 obtidas nesses experimentos foram de 582 ± 7 ppbv e 1.157 ± 90 ppbv, respectivamente. Esses valores são respectivamente 121 e 44 vezes maiores do que as médias de NO e NO_2 obtidas no período de safra no IQ-UNESP. Comparando os resultados durante a queima nos canaviais com as concentrações máximas observados no IQ-UNESP durante a noite, quando ocorrem as queimadas de cana-de-açúcar, as concentrações de NO e NO_2 foram aproximadamente 5 e 8 vezes maiores no local da queima.

Em relação à NH_3 a concentração média obtida pelos experimentos durante a queima controlada foi de 106 ± 132 ppbv, cerca de 10 vezes maior do que o nível máximo encontrado durante a época da safra. O elevado desvio padrão dessas medidas é resultado da complexidade do processo de formação de NH_3 gasosa decorrente da combustão, onde compostos oxidados como NO_x são formados mais facilmente do que compostos reduzidos como NH_3 e NH_4^+ .

A estimativa do fluxo de emissão de NO , NO_2 e NH_3 pela queima de cana-de-açúcar foi calculada para um lote com área de 10 ha, o qual produz aproximadamente 50 kg de N como NO_2 , equivalendo a $0,5 \text{ g N m}^{-2}$ ⁶⁷. Baseando-se nessa taxa de emissão e considerando que a área total de cana-de-açúcar queimada no Estado de São Paulo é $2,2 \times 10^6$ ha (75 % do total da área plantada), a taxa de emissão de nitrogênio como NO_2 é da ordem de 11 Gg N ano^{-1} . Considerando essa taxa de emissão e as concentrações médias de NO (equivalente a 374 g N m^{-3}) e de NH_3 (equivalente a 624 g N m^{-3}) obtidas durante as queimadas, a emissão de NO-N e $\text{NH}_3\text{-N}$ por queima de cana-de-açúcar é cerca de 7 Gg N ano^{-1} e 1 Gg N ano^{-1} , respectivamente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As concentrações e a variabilidade sazonal e diária de NO, NO₂, NH₃ e O₃ na atmosfera de Araraquara mostrou influência das fontes de emissão locais e das condições meteorológicas (principalmente umidade, temperatura e precipitação pluviométrica). Na estação seca, que compreende o período entre abril e outubro coincidindo com a época da safra da cana-de-açúcar, a queima de biomassa associada com as condições menos favoráveis à dispersão de poluentes atmosféricos contribuíram para aumentar as concentrações dos gases na atmosfera, com exceção da NH₃.

O aumento dos níveis de NO_x na atmosfera durante a estação seca foi atribuído à maior emissão pela queima da palha da cana-de-açúcar. Os principais efeitos desse aumento observados foram o aumento da produção de O₃ troposférico e da acidez atmosférica como consequência de reações fotoquímicas atmosféricas. Os níveis de O₃ não aumentaram linearmente com o aumento da concentração de NO_x, indicando que possivelmente os COVs tiveram participação importante na formação do O₃ troposférico. A acidez atmosférica foi observada indiretamente pelo pH da água de chuva, usualmente com valores menores que 5,6, principalmente durante a estação seca e pelo aumento da concentração de HNO₃ observada nesta época em trabalho anterior. Na estação chuvosa, a ausência de queima de biomassa e as mudanças nas condições meteorológicas contribuíram para diminuir as concentrações de NO, NO₂ e O₃ na atmosfera e a variação diária retomou o comportamento natural (sem a visível influência antrópica).

As concentrações médias de NH₃ foram similares comparando a estação seca com a chuvosa (novembro a março). Os principais fatores que influenciaram na concentração de NH₃ na atmosfera durante a estação chuvosa foram a temperatura (correlação positiva) e a umidade (correlação negativa), pois favoreceram as atividades microbiológicas sobre os compostos nitrogenados do solo e, conseqüentemente a emissão de NH₃ para atmosfera. Esse processo de emissão pode ter sido intensificando pela adição de fertilizantes nitrogenados no solo, que é maior nesta época do ano. Já na estação seca a queima de biomassa apresentou

maior influência sobre as concentrações de NH_3 , cuja variabilidade acompanhou a regularidade das queimadas. A comparação do comportamento da NH_3 e de outras espécies nitrogenadas atmosféricas presentes na fase particulada e na água da chuva indicou que o principal meio de remoção da NH_3 na época de queimadas é a interação com o material particulado de caráter ácido, enquanto que na estação chuvosa grande parte da remoção de NH_3 da atmosfera ocorre provavelmente por outros processos (deposição seca e úmida). As concentrações de NH_3 verificadas neste trabalho mostraram capacidade de neutralizar apenas parcialmente a acidez da atmosfera.

Os resultados dos experimentos no sítio rural, que foram feitos durante queimadas controladas em canaviais, mostraram o grande potencial de emissão direta das espécies nitrogenadas (NO_x e NH_3) pela queima da palha da cana-de-açúcar. A partir desses resultados, foi possível calcular as taxas de emissão de nitrogênio como NO (7 Gg N ano^{-1}), NO_2 (11 Gg N ano^{-1}) e NH_3 (1 Gg N ano^{-1}) para a queima da palha da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.

Diante do exposto, pode-se concluir que o comportamento de NH_3 , NO , NO_2 e O_3 ao longo do dia foi influenciado em grande parte pelas fontes de emissão, principalmente pela atividade antrópica de produção de álcool combustível, além das condições meteorológicas locais, contribuindo para a alteração na cadeia oxidativa e na acidez atmosférica da região.

A expectativa é que este panorama seja novamente observado a cada estágio de produção de álcool combustível, mesmo com a redução gradual e eliminação das queimadas de cana-de-açúcar estabelecida pela legislação estadual. Esta hipótese é baseada principalmente em dois aspectos, primeiramente no aumento da produção de cana-de-açúcar previsto em 20-30% nos próximos cinco anos em resposta à demanda de biocombustível, que atualmente atinge escalas globais, e no fato de que a queima da palha da cana-de-açúcar será utilizada essencialmente para geração de energia para produção do álcool combustível. Com isso, o nitrogênio reativo continua sendo adicionado ao ambiente, mesmo que a maior parte da colheita da cana-de-açúcar seja mecanizada.

6. REFERÊNCIAS

- 1 ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. p. 65-99.
- 2 MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, ed. especial, p. 41-49, 2001.
- 3 WAYNE, R. P. **Chemistry of atmospheres**. 3. ed. Nova York: Oxford University Press, 2000. 775 p.
- 4 VITOUSEK, P. M.; MOONEY, H. A.; LUBCHENCO, J.; MELILLO, J. M. Human domination of earth's ecosystems. **Science**, v. 277, p. 494-499, 1997.
- 5 MARTINS, L. C.; LATORE, M. R. D. O.; CARDOSO, M. R. A.; GONÇALVES, F. L. T.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Poluição atmosférica e atendimento por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, p. 88-94, 2002.
- 6 BELL, M. L.; DAVIS, D. L.; GOUVEIA, N.; BORJA-ABURTO, V. H.; CIFUENTES, L. A. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. **Environmental Research**, v. 100, p. 431-440, 2006.
- 7 FOWLER, D.; FLECHARD, C.; SKIBA, U.; COYLE, M.; CAPE, J. N. The atmospheric budget of oxidized nitrogen and its role in ozone formation and deposition. **New Phytologist**, v. 139, p. 11-23, 1998.
- 8 FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2397-2404, 2002.
- 9 GONÇALVES, F. L. T.; CARVALHO, L. M. V.; CONDE, F. C.; LATORRE, M. R. D. O.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo City. **Environment International**, v. 31, p. 343-349, 2005.

- 10 PANDEY, S. J.; KUMAR, R.; DEVOTTA, S. Health risks of NO₂, SPM and SO₂ in Delhi (India). **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6868–6874, 2005.
- 11 LIN, C. A.; PEREIRA, L. A. A.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; KISHI, H. S.; MILANI, R. Jr.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N. Association between air pollution and ischemic cardiovascular emergency room visits. **Environmental Research**, v. 92, p. 57–63, 2003.
- 12 SALDIVA, P. H. N.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; PAIVA, P. S. O.; BARONE, I. A.; MARTINS, M. A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J. C. R.; XAVIER, V. P.; SINGER, J. M.; BÖHM, G. M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. **Environmental Research**, v. 65, p. 218-225, 1994.
- 13 KERR, R. A. Climate change: scientists tell policymakers we're all warming the world. **Science**, v. 315, p. 754-757, 2007.
- 14 GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. **Environmental Pollution**, v. 102, p. 15-24, 1998.
- 15 GALLOWAY, J. N. Anthropogenic mobilization of sulphur and nitrogen: Immediate and delayed consequences. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 21, p. 261-292, 1996.
- 16 GALLOWAY, J. N.; COWLING, E. B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. **Ambio**, v. 31, p. 64-71, 2002.
- 17 MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPRES, W. A.; ANDRADE, J. B. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 5, p.28-41, 2003.
- 18 ANEJA, V. P.; ROELLE, P. A.; MURRAY, G. C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J. W.; FOWLER, D.; ASMAN, W. A. H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 1903–1911, 2001.
- 19 GALLOWAY, J. N.; DENTENER, F. J.; CAPONE, D. G.; BOYER, E. W.; HOWARTH, R. W.; SEITZINGER, S. P.; ASNER, G. P.; CLEVELAND, C. C.; GREEN, P. A.; HOLLAND, E. A.; KARL, D. M.; MICHAELS, A. F.; PORTER, J. H.; TOWNSEND, A. R.; VÖRÖSMARTY, C. J. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153-226, 2004.

20 FILOSO, S.; MARTINELLI, L. A.; HOWARTH, R. W.; BOYER, E. W.; DENTENER, F. Human activities changing the nitrogen cycle in Brazil. **Biogeochemistry**, v. 79, p. 61–89, 2006.

21 LIDE, D. R. (Ed.). **Handbook of Chemistry and Physics**. 83rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. p. 4-40.

22 BOUWMAN, A. F.; LEE, D. S.; ASMAN, W. A. H.; DENTENER, F. J.; VAN DER HOEK, K. W.; OLIVIER, J. G. J. A global high-resolution emission inventory for ammonia. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, p. 561-587, 1997.

23 ASMAN, W. A. H.; SUTTON, M. A.; SCHJØRRING, J. K. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. **New Phytologist**, v. 139, p. 27-48, 1998.

24 MARTINELLI, L. A.; HOWARTH, R. W.; CUEVAS, E.; FILOSO, S.; AUSTIN, A. T.; DONOSO, L.; HUSZAR, V.; KEENEY, D.; LARA, L. L.; LLERENA, C.; MCISSAC, G.; MEDINA, E.; ORTIZ-ZAYAS, J.; SCAVIA, D.; SCHINDLER, D. W.; SOTO, D.; TOWNSEND, A. Sources of reactive nitrogen affecting ecosystems in Latin America and the Caribbean: current trends and future perspectives. **Biogeochemistry**, v. 79, p. 3–24, 2006.

25 LOBERT, J. M.; SCHARFFE, D. H.; HAO, W. M.; CRUTZEN, P. J. Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases. **Nature**, v. 346, p. 552-553, 1990.

26 KRUPA, S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. **Environmental Pollution**, v. 124, p. 179-221, 2003.

27 LOBERT, J. M.; WARNATZ, J. Emissions from the combustion process in vegetation. In: CRUTZEN, P. J.; GOLDAMMER, J. G. (Ed.). **Fire in the environment: the ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires**. England: John Wiley & Sons, 1993. p. 32.

28 PERRINO, C.; CATRAMBONE, M.; DI BUCCHIANICO, A. D. M.; ALLEGRINI, I. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5385–5394, 2002.

29 KEAN, A. J.; HARLEY, R. A.; LITTLEJOHN, D.; KENDALL, G. R. On-road measurement of ammonia and other motor vehicle exhaust emissions. **Environment Science & Technology**, v. 34, p. 3535-3539, 2000.

30 SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics**. USA: John Wiley & Sons. 1998. 1326 p.

31 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. California: Academic Press, 2000. 969 p.

32 ASMAN, W. A. H. Modeling the atmospheric transport and deposition of ammonia and ammonium: an overview with special reference to Denmark. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 11, p. 1969-1983, 2001.

33 ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. A.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p. 4207-4217, 2003.

34 FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, p. 1-8, 2004.

35 CRUTZEN, P. J.; ANDREAE, M. O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. **Science**, v. 250, p. 1669-1678, 1990.

36 DELMAS, R.; SERÇA, D.; JAMBERT, C. Global inventory of NO_x sources. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 48, p. 51-60, 1997.

37 LEE, D. S.; KÖHLER, I.; GROBLER, E.; ROHRER, F.; SAUSEN, R.; GALLARDO-KLENNER, L.; OLIVIER, J. G. J.; DENTENER, F. J.; BOUWMAN, A. F. Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 1735-1749, 1997.

38 JAEGLÉ, L.; STEINBERGER, L.; MARTINBC, R. V.; CHANCE, K. Global partitioning of NO_x sources using satellite observations: Relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soil emissions. **Faraday Discuss**, v. 130, p. 407-423, 2005.

39 KONDO, Y.; MORINO, Y.; TAKEGAWA, N.; KOIKE, M.; KITA, K.; MIYAZAKI, Y.; SACHSE, G. W.; VAY, S. A.; AVERY, M. A.; FLOCKE, F.; WEINHEIMER, A. J.; EISELE, F. L.; ZONDLO, M. A.; WEBER, R. J.; SINGH, H. B.; CHEN, G.; CRAWFORD, J.; BLAKE, D. R.; FUELBERG, H. E.; CLARKE, A. D.; TALBOT, R. W.; SANDHOLM, S. T.; BROWELL, E. V.; STREETS, D. G.; LILEY, B. Impacts of biomass burning in Southeast Asia on ozone and reactive nitrogen over the western Pacific in spring. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, D15, n. D15S12/1-D15s12/22, 2004.

40 YIENGER, J. J.; LEVY II, H. Empirical model of global soil biogenic NO_x emissions. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, p. 11447–11464, 1995.

41 ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2063-2101, 2000.

42 BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 37-242.

43 BUNGENER, P.; BALLS, G. R.; NUSSBAUM, S.; GEISSMANN, M.; GRUB, A.; FUHRER, J. Leaf injury characteristics of grassland species exposed to ozone in relation to soil moisture condition and vapour pressure deficit. **New Phytologist**, v. 142, p. 271-282, 1999.

44 SWISS FEDERAL RESEARCH STATION FOR AGROECOLOGY AND AGRICULTURE. Effects of ozone on grassland plant diversity. Disponível em: <http://www.uni-hohenheim.de/biostress/web_swiss/>. Acesso em: 17 fev. 2006.

45 BERNARD, S. M.; SAMET, J. M.; GRAMBSCH, A.; EBI, K. L.; ROMIEU, I. The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the United States. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, p. 199-209, 2001.

46 RAGA, G. B.; RAGA, A. C. On the formation of an elevated ozone peak in Mexico City. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4097-4101, 2000.

47 LEE, Y. C.; CALORI, G.; HILLS, P.; CARMICHAEL, G. R. Ozone episodes in urban Hong Kong 1994–1999. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 1957-1968, 2002.

48 CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 003, de 28 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.lei.adv.br/003-90.htm>>. Acesso em: 22 nov. 2006.

- 49 CETESB. Relatório de qualidade do ar, 2004. Disponível em:
<<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>>. Acesso em: 22 nov. 2006.
- 50 CRUTZEN, J. P.; LAWRENCE, M. G.; PÖRSHL, U. On the background photochemistry of tropospheric ozone. **Tellus**, v. 51A-B, p. 123-146, 1999.
- 51 EPA. 40 CFR Part 51. Disponível em:
<http://www.epa.gov/ttn/caaa/t1/fr_notices/final_ma.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2007.
- 52 FALL, R. Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: HEWITT, C. N. (Ed.). **Reactive hydrocarbons in the atmosphere**. Califórnia: Academic Press, 1999. cap. 2, p. 43-91.
- 53 FRIEDRICH, R.; OBERMEIER, A. Anthropogenic emissions of volatile organic compounds. In: HEWITT, C. N. (Ed.) **Reactive hydrocarbons in the atmosphere**. Califórnia: Academic Press, 1999. cap. 1, p. 2-38.
- 54 MONKS, P. S. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 3545-3561, 2000.
- 55 CHAN, L. Y.; LIU, H. Y.; LAM, K. S.; WANG, T. Analysis of the seasonal behavior of tropospheric ozone at Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 159-168, 1998.
- 56 VAROTSOS, C.; KONDRATYEV, K. Y.; EFSTATHIOU, M. On the seasonal variation of the surface ozone in Athens, Greece. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 315-320, 2001.
- 57 MINOURA, H. Some characteristics of surface ozone concentration observed in an urban atmosphere. **Atmospheric Research**, v. 51, p. 153-169, 1999.
- 58 IBGE. Banco de dados. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=sp>>. Acesso em: 12 dez. 2006.
- 59 SEADE. Produtos. Disponível em:
<http://www.seade.gov.br/produtos/pibpaulista/pibpaulista2003_2004.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2007.

- 60 CETESB. Relatório de qualidade do ar, 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>>. Acesso em: 28 jan. 2007.
- 61 UNICA. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/unica_perfil1.asp>. Acesso em: 10 abr. 2007.
- 62 VIVANCO, M. G.; ANDRADE, M. F. Validation of the emission inventory in the São Paulo Metropolitan Area of Brazil, based on ambient concentrations ratios of CO, NMOG and NO_x and on a photochemical model. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 1189-1198, 2006.
- 63 FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; DIAS, P. L. S.; ANDRADE, M. F. A simple photochemical module implemented in RAMS for tropospheric ozone concentration forecast in the metropolitan area of São Paulo, Brazil: Coupling and validation. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6352-6361, 2005.
- 64 ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5020-5038, 2004.
- 65 SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3009-3019, 2002.
- 66 ARBEX, M. A.; BÖHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; POPE, A. C.; BRAGA, A. L. F. Assessments of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. **Air & Waste Management Association**, v. 50, p. 1745-1749, 2000.
- 67 OPPENHEIMER, C.; TSANEV, V. I.; ALLEN, A. G.; MCGONIGLE, A. J. S.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A.; PATERLINI, W.; DIAS, C. M. NO₂ emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. **Environment Science and Technology**, v. 38, p. 4557-4561, 2004.
- 68 INPE. Clima. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/clima/monit/monitor_brasil.shtml>. Acesso em: 2 fev. 2006.
- 69 Folhaonline. Cotidiano. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u125239.shtml>>. Acesso em: 28 jan. 2007.

70 INPE. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/data/artigos/2004.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2007.

71 GOOGLE. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/data/artigos/2004.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2007.

72 INPE. Monitoramento de queimadas. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/queimadas/dados_ant/dp_anteriores.html>. Acesso em: 2 fev. 2006.

73 ALLEN, A. G.; DAVISON, B. M.; JAMES, J. D.; ROBERTSON, L.; HARRISON, R. M.; HEWITT, C. N. Influence of transport over a mountain ridge on the chemical composition of marine aerosols during the ACE-2 Hillcloud experiment. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 41, p. 83-107, 2002.

74 SEARLE, P. L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. **Analyst**, v. 109, p. 549-568, 1984.

75 FELIX, E. P. **Desenvolvimento de método “in situ” e próximo ao tempo real para análise de amônia gasosa na atmosfera**. 2002. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

76 UGUCIONE, C.; GOMES NETO, J. A.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de C-18. **Química Nova**, v. 25, p. 353-357, 2002.

77 SALTZMAN, B. E. Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1949–1955, 1954.

78 BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. **Water Research**, v. 15, p. 449-456, 1981.

79 FELIX, E. P.; SOUZA, K. A. D.; DIAS, C. M.; CARDOSO, A. A. Measurements of ambient ozone using blue indigo-coated filters. **Journal of Association of Analytical Communities International**, v. 89, p. 480-485, 2006.

80 RANA, G.; MASTRORILLI, M. Ammonia emissions from fields treated with green manure in a Mediterranean climate. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 90, p. 265-274, 1998.

- 81 SAKURAI, T.; FUJITA, S.; HAYAMI, H.; FURUHASHI, N. A case study of high ammonia concentration in the nighttime by means of modeling analysis in the Kanto region of Japan. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4461-4465, 2003.
- 82 SUTTON, M. A.; PLACE, C. J.; EAGER, M.; FOWLER, D.; SMITH, R. I. Assessment of the magnitude of ammonia emissions in the United Kingdom. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 1393-1411, 1995.
- 83 BOUWMAN, A. F.; VAN DER HOEK, K. W. Scenarios of animal waste production and fertilizer use and associated ammonia emission for the developing countries. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 4095-4102, 1997.
- 84 KURVITS, T.; MARTA, T. Agricultural NH₃ and NO_x emissions in Canada. **Environmental Pollution**, v. 102, p. 187-194, 1998.
- 85 ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in Southeastern Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 5293-5301, 2005.
- 86 ASHENDEN, T. W.; EDGE, C. P. Increasing concentrations of nitrogen dioxide pollution in rural wales. **Environmental Pollution**, v. 87, p. 11-16, 1995.
- 87 ATKINS, D. H. F.; LEE, D. S. Spatial and temporal variation of rural nitrogen dioxide concentrations across the United Kingdom. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 223-239, 1995.
- 88 CALVERT, J. G.; YARWOOD, G.; DUNKEN, A. M. The mechanisms of HONO formation in the urban atmosphere. **Research on Chemical Intermediates**, v. 20, p. 463-502, 1994.
- 89 HARRISON, R. M.; PEAK, J. D.; COLLINS, G. M. Tropospheric cycle of nitrous acid. **Journal of Geophysical Research**, v. 101, p. 14429-14439, 1996.
- 90 SCHIMANG, R.; FOLKERS, A.; KLEFFMANN, J.; KLEIST, E.; MIEBACH, M.; WILDT, J. Uptake of gaseous nitrous acid (HONO) by several plant species. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 1324-1335, 2006.
- 91 LIN, X.; TRAINER, M.; LIU, S. C. On the nonlinearity of the tropospheric ozone production. **Journal of Geophysical Research**, v. 93, p. 15839-15888, 1988.

92 GALANTER, M.; LEVY II, H.; CARMICHAEL, G. R. Impacts of biomass burning on tropospheric CO, NO_x and O₃. **Journal of Geophysical Research**, v. 105, p. 6633-6653, 2000.

93 SANHUEZA, E.; CRUTZEN, P. J.; FERNÁNDEZ, E. Production of boundary layer ozone from tropical American Savannah biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4969-4975, 1999.

94 KIRCHHOFF, V. W. J. H.; MARINHO, E. V. A.; DIAS, P. L. S. O₃ and CO from burning sugar cane. **Nature**, v. 339, p. 264, 1989.

95 POTTER, C.; BROOKS-GENOVESE, V.; KLOOSTER, S.; TORREGROSA, A. Biomass burning emissions of reactive gases estimated from satellite data analysis and ecosystem modeling for the Brazilian Amazon region. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, p. 23-1–23-10, 2002.

96 KIRCHHOFF, V. W. J. H.; RASMUSSEN, R. A. Time variations of CO and O₃ concentrations in a region subject to biomass burning. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, p. 7521-7532, 1990.

97 ZUNCKEL, M.; VENJONOKA, K.; PIENAAR, J. J.; BRUNKE, E-G.; PRETORIUS, O.; KOOSIALEE, A.; RAGHUNANDAN, A.; VAN TIENHOVEN, A. M. Surface ozone over southern Africa: synthesis of monitoring results during the Cross Border Air Pollution Impact Assessment project. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6139-6147, 2004.

98 INPE. Monitoramento de Queimadas. Disponível em:
<<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 2 fev. 2006.

99 Folhaonline. Cotidiano. Disponível em:
<<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u133466.shtml>>. Acesso em: 28 jan. 2007.

7. ANEXOS

7.1 Anexo A – Parâmetros meteorológicos obtidos entre junho de 2004 e maio de 2005.

Tabela 6 – Precipitação mensal acumulada no município de Araraquara entre junho de 2004 e maio de 2005

Mês	Precipitação acumulada (mm)
Junho	25
Julho	25
Agosto	1
Setembro	1
Outubro	100
Novembro	200
Dezembro	150
Janeiro	500
Fevereiro	50
Março	200
Abril	50
Maio	50
<i>Anual</i>	1352

Fonte: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) ⁶⁸.

Tabela 7 – Focos de queimada no Estado de São Paulo entre junho de 2004 e maio de 2005

Mês	Número de focos de queimada
Junho	484
Julho	438
Agosto	610
Setembro	690
Outubro	265
Novembro	467
Dezembro	123
Janeiro	5
Fevereiro	64
Março	71
Abril	212
Maio	380
<i>Anual</i>	3809

Fonte: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) ⁷².

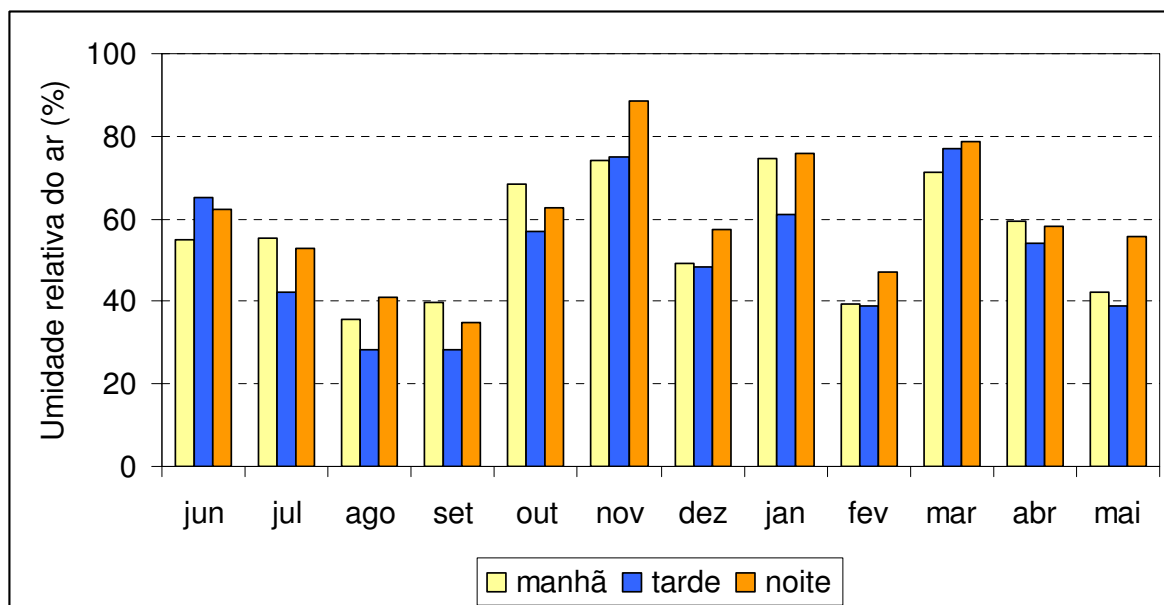


Figura 25 – Valores médios de umidade relativa do ar nos períodos da manhã (06:00-12:00 h), tarde (12:00-18:00 h) e noite (18:00-21:00 h) referentes aos dias de amostragem entre junho de 2004 e maio de 2005.

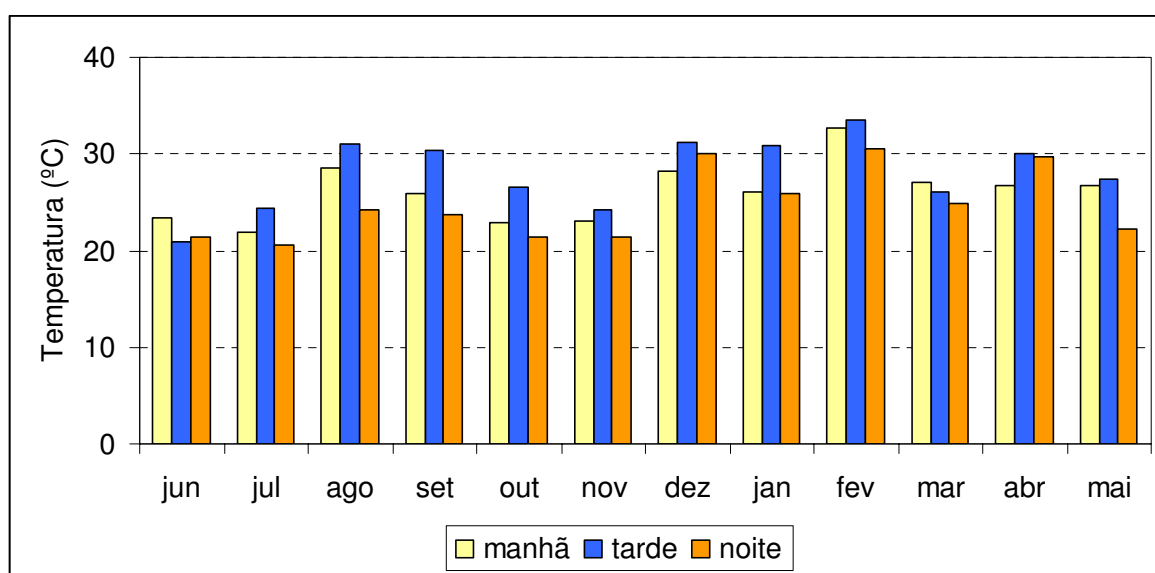


Figura 26 – Valores médios de temperatura nos períodos da manhã (06:00-12:00 h), tarde (12:00-18:00 h) e noite (18:00-21:00 h) referentes aos dias de amostragem entre junho de 2004 e maio de 2005.

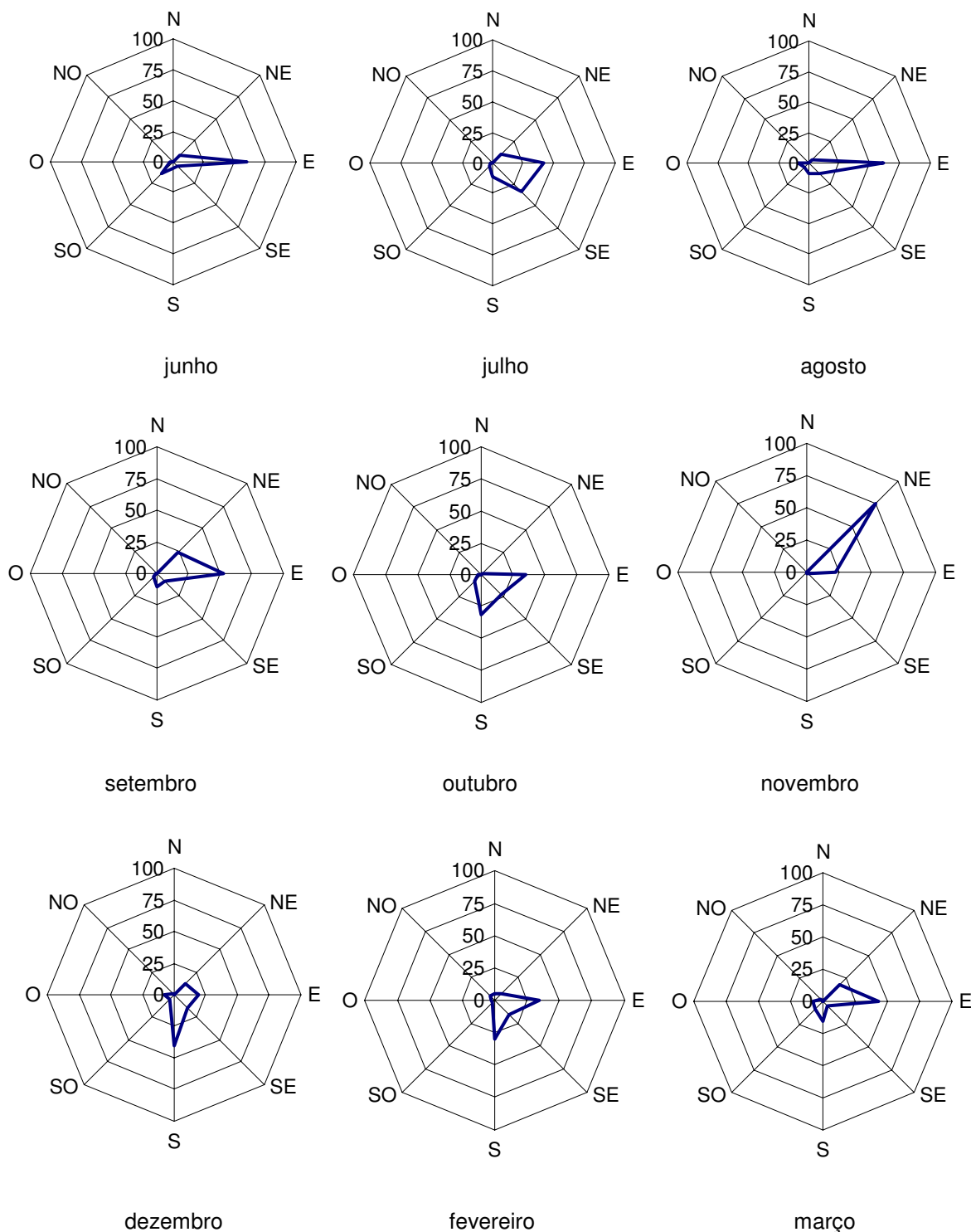


Figura 27 – Direção predominante do vento referente aos dias de amostragem entre junho e dezembro de 2004 e fevereiro e março de 2005.

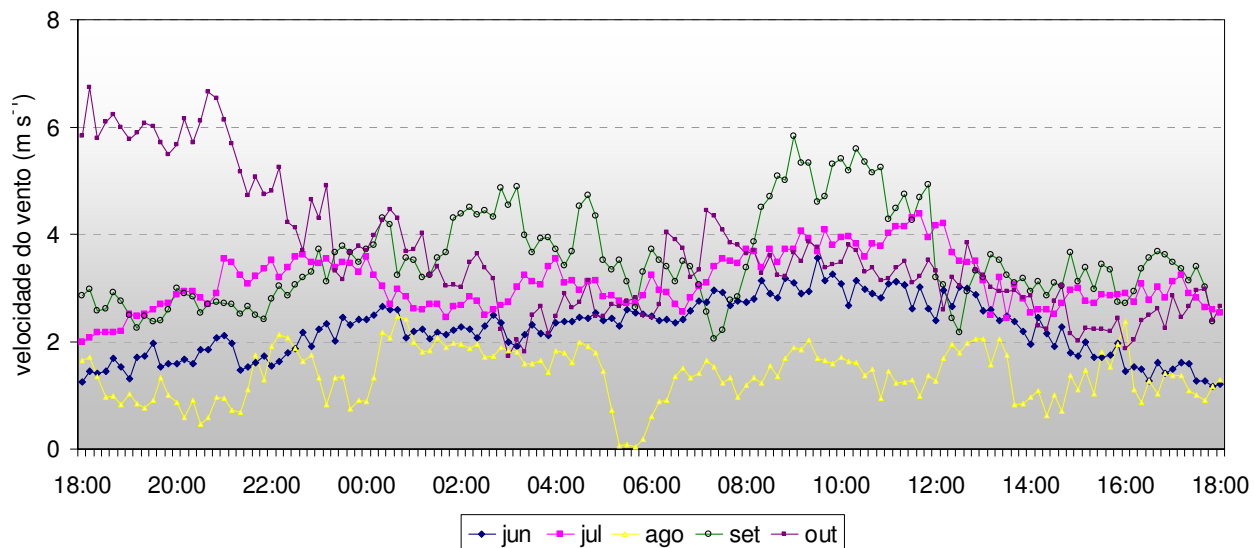
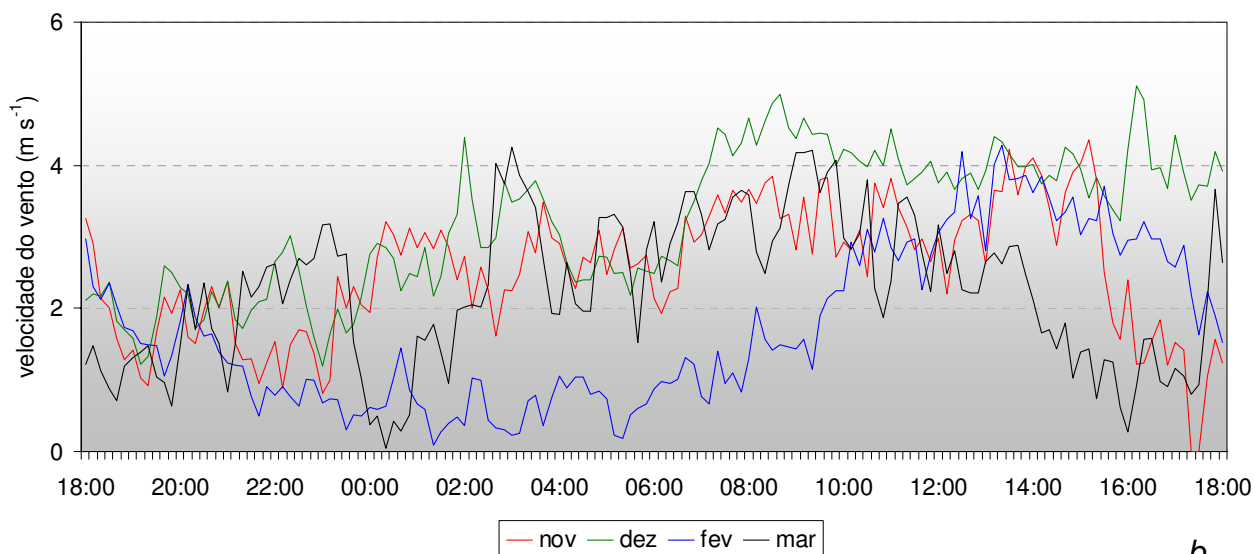
*a**b*

Figura 28 – Velocidade média mensal do vento referente aos dias de amostragem no período entre junho e outubro de 2004 (estação seca) (a) e fevereiro e março de 2005 (estação chuvosa) (b).

7.2 Anexo B – Parâmetros estatísticos (valores mensais de média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação, mediana, máximo e mínimo de concentração) dos resultados obtidos para NH₃, NO, NO₂ e O₃ entre junho de 2004 e maio de 2005 no IQ-UNESP.

Tabela 8 – Parâmetros estatísticos para NH₃

Mês	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	12	2,9	1,1	39	2,4	5,5	1,7
Julho	8	1,7	0,7	40	1,4	2,3	0,9
Agosto	12	3,4	2,4	71	2,1	9,8	1,2
Setembro	4	2,9	0,4	15	3,1	3,3	2,3
Outubro	8	1,6	0,4	23	1,6	2,5	1,2
Novembro	3	0,5	0,0	2,2	0,5	0,5	0,5
Dezembro	12	2,5	0,8	33	2,6	3,8	1,2
Janeiro	6	2,5	0,9	36	2,4	3,3	1,4
Fevereiro	8	3,1	0,9	30	2,8	4,9	1,7
Março	9	2,1	1,2	56	1,8	4,0	0,6
Abril	8	1,9	0,6	30	1,9	2,6	0,8
Mai	12	2,6	0,7	27	2,3	3,8	2,0
<i>Anual</i>	102	2,3	1,3	54	2,3	9,8	0,3

n = número de amostragens.

Tabela 9 - Parâmetros estatísticos para NO₂

Mês	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	24	29,8	11,6	39	28,9	49,3	12,8
Julho	30	33,5	20,4	61	31,2	81,2	2,1
Agosto	40	50,1	28,2	56	46,2	108,6	4,7
Setembro	24	36,2	27,5	76	32,5	118,4	5,6
Outubro	16	15,8	8,0	50	15,9	33,6	4,8
Novembro	7	11,3	7,0	61	11,2	21,0	1,4
Dezembro	24	14,5	8,1	56	10,8	31,9	4,7
Janeiro	24	8,3	3,6	43	7,9	17,5	2,5
Fevereiro	16	15,5	9,0	58	13,0	33,3	5,0
Março	24	11,4	6,2	55	9,4	27,8	4,2
Abril	30	15,5	8,4	54	15,9	33,4	3,3
Mai	24	19,0	10,1	53	15,3	39,2	5,7
<i>Anual</i>	283	24,4	21,1	86	17,3	118,4	1,4

n = número de amostragens.

Tabela 10 - Parâmetros estatísticos para NO

Mês	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	24	1,0	0,4	45	0,9	2,7	0,6
Julho	29	8,2	15,3	201	1,4	65,7	<L.D.
Agosto	40	17,6	19,9	113	9,8	83,3	2,9
Setembro	24	6,5	4,5	70	5,3	14,7	0,8
Outubro	11	3,2	3,4	105	1,8	11,3	<L.D.
Novembro	6	1,1	0,8	67	0,9	2,5	<L.D.
Dezembro	24	2,5	5,6	227	1,1	28,4	0,4
Janeiro	1	0,4.	N.C.	N.C.	N.C.	0,4	<L.D.
Fevereiro	16	2,0	1,7	87	1,5	6,9	0,6
Março	22	1,4	1,9	130	0,6	8,3	<L.D.
Abril	24	1,1	0,7	66	0,9	3,8	<L.D.
Maio	22	1,7	1,6	95	1,1	6,1	<L.D.
<i>Anual</i>	243	5,5	11,5	207	1,4	83,3	<L.D.

n = número de amostragens,

L.D. = limite de detecção (0,4 ppbv).

Tabela 11 - Parâmetros estatísticos para O₃

Mês	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	6	26,0	10,8	42	26,1	41,0	10,7
Julho	9	27,5	13,5	49	23,1	53,2	<L.D.
Agosto	22	29,4	13,6	46	26,8	79,3	<L.D.
Setembro	15	32,8	15,2	46	26,9	57,7	<L.D.
Outubro	5	19,0	9,6	50	19,5	32,3	<L.D.
Novembro	2	10,3	2,3	22	10,3	11,9	<L.D.
Dezembro	7	18,3	6,8	37	19,5	25,9	<L.D.
Janeiro	8	14,9	4,0	27	14,8	20,3	<L.D.
Fevereiro	8	22,1	9,0	41	24,8	33,1	8,4
Março	7	11,7	4,3	37	11,7	17,5	<L.D.
Abril	10	25,2	10,6	42	29,6	38,6	<L.D.
Maio	12	18,4	9,4	51	17,6	36,3	6,2
<i>Anual</i>	111	23,7	12,6	53	22,1	79,3	<L.D.

n = número de amostragens,

L.D. = limite de detecção (6 ppbv).

Tabela 12 - Parâmetros estatísticos para NH₃ ao longo do dia

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	18:00	3	2,2	0,6	26	2,0	2,7	1,7
	00:00	3	3,4	1,0	29	3,3	3,7	1,8
	06:00	3	2,8	0,6	22	2,7	3,5	2,3
	12:00	3	3,1	2,1	68	2,5	5,5	1,8
Julho	18:00	1	1,7	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	00:00	1	0,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	06:00	3	1,6	0,8	51	1,1	2,4	0,9
	12:00	3	2,1	0,4	18	2,3	2,4	1,7
Agosto	18:00	3	6,0	4,8	80	4,0	9,8	1,2
	00:00	3	1,8	0,4	24	1,7	2,0	1,2
	06:00	3	3,3	1,1	34	3,4	4,4	2,1
	12:00	3	2,6	1,4	52	2,6	4,0	1,3
Setembro	18:00	1	3,2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	00:00	1	2,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	06:00	1	2,3	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	1	3,3	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Outubro	18:00	2	1,5	0,1	4,4	1,5	1,6	1,5
	00:00	2	1,2	0,2	17	1,2	1,6	1,2
	06:00	2	1,7	0,0	0,7	1,7	1,7	1,7
	12:00	2	2,2	0,5	24	2,2	2,5	1,8
Novembro	18:00	1	0,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	00:00	1	0,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	06:00	1	0,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	0	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Dezembro	18:00	3	3,0	0,4	13	3,1	3,4	2,6
	00:00	3	2,0	0,5	24	1,9	2,5	1,6
	06:00	3	2,3	0,9	38	2,4	3,1	1,4
	12:00	3	2,5	1,3	51	2,6	3,8	1,2
Janeiro	18:00	1	3,4	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	00:00	1	1,1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	06:00	1	2,8	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	4	2,7	0,8	28	2,4	3,3	1,4
Fevereiro	18:00	3	2,7	0,2	9	2,7	2,9	2,4
	00:00	3	2,6	0,8	32	2,8	3,3	1,7
	06:00	1	2,3	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	1	4,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Março	18:00	2	3,7	0,5	13	3,7	4,0	3,4
	00:00	2	0,7	0,1	21	0,7	0,8	0,6
	06:00	2	1,7	0,2	10	1,7	1,8	1,6
	12:00	3	2,3	0,7	32	2,3	3,0	1,6
Abril	18:00	2	1,7	0,3	18	1,7	1,9	1,5
	00:00	2	1,4	0,9	62	1,4	2,0	0,8
	06:00	2	2,1	0,3	16	2,1	2,3	1,9
	12:00	2	2,3	0,5	21	2,3	2,6	2,0
Maio	18:00	3	3,1	0,9	27	3,3	3,8	2,2
	00:00	3	2,7	1,0	37	2,5	3,8	2,0
	06:00	3	2,5	0,7	27	2,5	3,3	2,0
	12:00	3	2,2	0,2	10	2,3	2,4	2,0

n = número de amostragens,
N.C. = não calculado.

Tabela 13 - Parâmetros estatísticos para NO₂ ao longo do dia

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	18:00	3	47,1	1,9	4	46,4	49,3	45,6
	21:00	3	40,7	8,0	20	39,7	49,2	33,3
	00:00	3	32,3	13,1	41	31,3	46,0	19,7
	03:00	3	26,1	10,1	39	22,4	37,6	18,3
	06:00	3	23,2	5,9	25	23,2	29,1	17,3
	09:00	3	19,1	6,1	32	17,7	25,9	13,9
	12:00	3	20,5	9,0	44	18,2	30,4	12,8
	15:00	3	29,5	3,9	13	28,8	33,8	26,0
Julho	18:00	4	52,1	21,2	41	54,5	73,8	25,7
	21:00	4	35,0	37,7	108	28,3	81,2	2,1
	00:00	4	29,9	23,6	79	30,3	55,5	3,4
	03:00	4	37,0	21,4	58	41,7	57,1	7,6
	06:00	3	36,9	4,6	12	35,3	42,1	33,4
	09:00	3	22,9	7,0	31	22,6	30,1	16,1
	12:00	4	19,5	2,2	11	19,2	22,5	17,4
	15:00	4	34,7	14,4	41	30,8	55,2	21,9
Agosto	18:00	5	80,5	28,1	35	94,5	108,6	48,4
	21:00	5	69,0	23,7	34	73,3	93,7	30,5
	00:00	5	65,2	32,1	49	85,6	88,3	15,9
	03:00	5	42,2	33,3	79	47,5	88,9	4,7
	06:00	5	52,5	12,1	23	49,4	73,3	43,1
	09:00	5	27,8	8,2	30	29,6	35,7	17,3
	12:00	5	27,3	8,5	31	26,3	39,4	16,5
	15:00	5	36,4	22,8	63	35,9	68,5	5,7
Setembro	18:00	3	47,4	36,2	76	66,2	70,4	5,6
	21:00	3	62,3	54,2	87	58,5	118,4	10,2
	00:00	3	53,7	16,0	30	62,8	62,9	35,2
	03:00	3	44,1	11,5	26	38,0	57,4	36,9
	06:00	3	32,0	14,2	45	32,9	45,7	17,3
	09:00	3	15,5	4,4	29	15,4	20,0	11,1
	12:00	3	11,5	4,6	40	10,5	16,5	7,5
	15:00	3	23,5	14,5	62	31,6	32,2	6,8
Outubro	18:00	2	16,7	2,1	13	16,7	18,2	15,2
	21:00	2	19,5	1,2	6	19,5	20,3	18,7
	00:00	2	15,0	1,6	11	15,0	16,1	13,9
	03:00	2	10,3	7,7	75	10,3	15,7	4,8
	06:00	2	15,8	7,3	46	15,8	20,9	10,6
	09:00	2	20,2	19,0	94	20,2	33,6	6,7
	12:00	2	14,4	12,8	89	14,4	23,4	5,3
	15:00	2	15,0	13,2	88	15,0	24,4	5,7
Novembro	18:00	1	17,6	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	21:00	1	21,0	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	00:00	0	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	03:00	1	5,2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	06:00	1	1,4	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	09:00	1	14,8	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	1	8,0	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	15:00	1	11,2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.

n = número de amostragens,
N.C. = não calculado.

Continuação da Tabela 13

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Dezembro	18:00	3	27,1	5,0	19	27,6	31,9	21,8
	21:00	3	21,8	8,5	39	20,7	30,8	13,9
	00:00	3	19,3	8,3	43	21,6	26,1	10,1
	03:00	3	11,5	2,1	18	10,3	13,9	10,2
	06:00	3	11,5	1,9	17	11,3	13,5	9,7
	09:00	3	8,2	1,3	16	7,7	9,7	7,2
	12:00	3	6,3	1,9	29	5,9	8,3	4,7
	15:00	3	10,2	2,6	26	10,2	12,9	7,6
Janeiro	18:00	3	11,7	5,1	44	9,7	17,5	7,8
	21:00	3	10,6	2,0	19	11,2	12,3	8,3
	00:00	3	7,6	1,5	20	7,3	9,2	6,3
	03:00	3	4,2	2,6	60	3,1	7,2	2,5
	06:00	3	6,7	1,1	17	6,2	8,0	6,0
	09:00	3	8,0	5,9	74	5,7	14,7	3,6
	12:00	3	9,0	3,4	37	8,5	12,5	5,9
	15:00	3	8,7	2,1	24	9,1	10,6	6,5
Fevereiro	18:00	2	23,1	14,4	62	23,1	33,3	12,9
	21:00	2	21,9	11,4	52	21,9	30,0	13,8
	00:00	2	20,2	10,2	50	20,2	27,4	13,0
	03:00	2	15,3	5,8	38	15,3	19,5	11,2
	06:00	2	14,4	4,9	34	14,4	17,9	10,9
	09:00	2	6,9	2,6	38	6,9	8,7	5,0
	12:00	2	6,5	2,0	32	6,5	7,9	5,0
	15:00	2	16,0	11,9	74	16,0	24,4	7,6
Março	18:00	3	18,3	8,7	47	16,2	27,8	10,9
	21:00	3	16,9	5,6	33	17,3	22,4	11,2
	00:00	3	14,6	6,9	47	15,4	21,0	7,3
	03:00	3	6,9	2,3	34	8,0	8,4	4,2
	06:00	3	10,9	3,6	33	12,9	13,0	6,7
	09:00	3	6,5	1,8	28	7,6	7,6	4,4
	12:00	3	5,9	1,5	26	5,6	7,5	4,5
	15:00	3	11,0	4,8	44	10,4	16,2	6,5
Abril	18:00	4	22,3	10,0	45	23,4	33,4	9,1
	21:00	4	24,5	7,5	30	25,3	31,8	15,6
	00:00	4	18,7	4,7	25	17,1	25,5	14,9
	03:00	4	16,1	7,5	47	15,4	25,1	8,3
	06:00	4	13,3	4,2	32	12,8	18,9	8,7
	09:00	4	7,8	5,8	75	5,8	16,2	3,3
	12:00	4	5,9	2,7	45	4,7	10,0	4,4
	15:00	4	15,1	6,3	42	17,1	20,3	5,9
Maio	18:00	3	28,5	8,3	29	29,6	36,1	19,7
	21:00	3	25,9	5,1	20	24,3	31,6	21,7
	00:00	3	24,4	9,3	38	22,9	34,4	16,0
	03:00	3	21,4	15,5	73	13,4	39,2	11,5
	06:00	3	20,3	10,1	50	14,7	32,0	14,1
	09:00	3	11,1	2,8	25	11,2	13,8	8,3
	12:00	3	7,3	1,7	23	7,1	9,0	5,7
	15:00	3	12,8	3,0	24	11,7	16,3	10,6

n = número de amostragens.

Tabela 14 - Parâmetros estatísticos para NO ao longo do dia

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	18:00	3	0,9	0,3	32	0,9	1,2	0,6
	21:00	3	0,8	0,3	32	0,8	1,1	0,6
	00:00	3	0,9	0,3	35	0,8	1,3	0,7
	03:00	3	0,9	0,4	39	0,7	1,3	0,7
	06:00	3	0,9	0,2	18	0,8	1,0	0,7
	09:00	3	1,6	1,0	63	1,2	2,7	0,9
	12:00	3	1,0	0,4	38	1,0	1,3	0,6
Julho	15:00	3	0,9	0,2	20	0,9	1,1	0,7
	18:00	4	9,5	15,3	161	2,4	32,3	0,8
	21:00	4	22,3	17,7	79	21,9	43,9	1,4
	00:00	4	18,2	31,7	174	3,4	65,7	0,5
	03:00	3	2,7	3,3	119	0,9	6,5	<L.D.
	06:00	3	2,1	1,4	66	1,4	3,8	1,2
	09:00	3	1,7	1,4	83	0,9	3,3	0,8
Agosto	12:00	4	1,7	2,2	128	0,7	5,1	0,4
	15:00	4	2,6	3,7	143	0,8	8,2	0,6
	18:00	5	27,2	31,4	115	14,6	83,3	10,7
	21:00	5	14,1	7,6	54	12,8	25,0	6,3
	00:00	5	10,5	6,7	64	9,8	19,1	4,0
	03:00	5	32,4	36,6	113	7,5	73,6	3,8
	06:00	5	19,6	16,6	85	10,6	47,9	8,9
Setembro	09:00	5	9,5	3,7	39	8,7	15,8	5,9
	12:00	5	11,4	10,3	90	8,5	29,3	2,9
	15:00	5	15,9	20,2	127	7,2	51,7	3,3
	18:00	3	10,6	3,6	34	9,4	14,7	7,8
	21:00	3	8,7	5,3	61	9,9	13,4	2,9
	00:00	3	5,9	5,6	94	2,8	12,3	2,7
	03:00	3	6,7	5,1	77	8,9	10,4	0,8
Outubro	06:00	3	2,6	1,3	51	2,9	3,8	1,2
	09:00	3	4,0	2,0	51	3,5	6,2	2,2
	12:00	3	7,1	6,3	89	4,5	14,2	2,5
	15:00	3	6,3	5,1	81	6,4	11,4	1,2
	18:00	1	1,5	N.C.	N.C.	N.C.	1,5	<L.D.
	21:00	1	1,8	N.C.	N.C.	N.C.	1,8	<L.D.
	00:00	2	0,7	0,4	62	0,7	1,0	0,4
Novembro	03:00	2	6,4	7,0	110	6,4	11,3	1,4
	06:00	1	2,0	N.C.	N.C.	N.C.	2,0	<L.D.
	09:00	1	8,1	N.C.	N.C.	N.C.	8,1	<L.D.
	12:00	1	3,5	N.C.	N.C.	N.C.	3,5	<L.D.
	15:00	2	2,3	0,8	35	2,3	2,9	1,8
	18:00	1	1,1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Novembro	21:00	1	0,6	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	00:00	0	N.R.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	03:00	1	0,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	06:00	0	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	09:00	1	1,3	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	1	2,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	15:00	1	0,6	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.

n = número de amostragens,

N.C. = não calculado, N.R. = experimento não realizado, L.D. = limite de detecção (0,4 ppbv).

Continuação da Tabela 14

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Dezembro	18:00	3	1,6	1,6	100	1,0	3,4	0,4
	21:00	3	0,9	0,3	31	0,9	1,2	0,6
	00:00	3	0,8	0,4	47	0,9	1,2	0,4
	03:00	3	1,4	0,7	47	1,0	2,1	1,0
	06:00	3	10,7	15,4	143	3,1	28,4	0,7
	09:00	3	1,2	0,3	28	1,4	1,5	0,8
	12:00	3	1,3	0,6	49	1,5	1,9	0,6
	15:00	3	1,7	0,8	48	1,9	2,3	0,8
Janeiro	18:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	21:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	00:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	03:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	06:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	09:00	1	0,4	N.C.	N.C.	N.C.	0,4	<L.D.
	12:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	15:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
Fevereiro	18:00	2	2,7	3,0	109	2,7	4,8	0,6
	21:00	2	2,0	1,9	92	2,0	3,3	0,7
	00:00	2	1,3	0,2	16	1,3	1,4	1,1
	03:00	2	0,7	0,2	25	0,7	0,8	0,6
	06:00	2	1,6	0,1	6	1,6	1,7	1,5
	09:00	2	1,9	0,1	6	1,9	1,9	1,8
	12:00	2	1,2	0,5	44	1,2	1,5	0,8
	15:00	2	4,5	3,4	75	4,5	6,9	2,1
Março	18:00	3	2,3	1,7	75	2,7	3,7	0,4
	21:00	3	1,3	0,8	66	1,0	2,2	0,6
	00:00	2	0,5	0,0	0	0,5	0,5	<L.D.
	03:00	2	0,4	0,0	6	0,4	0,5	0,4
	06:00	3	0,5	0,1	29	0,5	0,7	0,4
	09:00	3	1,7	2,0	118	0,6	4,1	0,5
	12:00	3	0,8	0,6	72	0,5	1,5	0,4
	15:00	3	3,3	4,3	131	1,1	8,3	0,5
Abril	18:00	3	1,1	0,1	12	1,1	1,3	<L.D.
	21:00	3	1,1	0,7	57	1,2	1,8	<L.D.
	00:00	3	0,9	0,3	36	0,8	1,2	0,6
	03:00	3	0,8	0,0	4	0,7	0,8	<L.D.
	06:00	2	0,9	0,1	7	0,9	0,9	<L.D.
	09:00	4	1,1	0,6	55	1,0	1,8	0,4
	12:00	3	0,8	0,2	29	0,8	1,1	<L.D.
	15:00	3	1,7	1,9	112	0,6	3,8	<L.D.
Maio	18:00	3	2,3	2,6	116	1,0	5,3	0,5
	21:00	3	1,3	0,8	66	1,2	2,1	0,5
	00:00	2	0,9	0,5	54	0,9	1,2	0,5
	03:00	3	2,5	3,2	127	0,7	6,1	0,6
	06:00	2	2,0	1,5	77	2,0	3,1	<L.D.
	09:00	3	1,1	1,2	111	0,4	2,4	0,4
	12:00	3	1,8	1,4	80	1,8	3,2	0,4
	15:00	3	1,3	0,7	49	1,6	1,9	0,6

n = número de amostragens,

N.C. = não calculado, L.D. = limite de detecção (0,4 ppbv).

Tabela 15 - Parâmetros estatísticos para O₃ ao longo do dia

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Junho	07:00	0	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	09:00	2	22,1	16,1	73	22,1	33,5	10,7
	12:00	2	21,1	4,0	19	21,1	23,9	18,3
	15:00	1	41,0	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	17:00	1	28,2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Julho	07:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	09:00	1	20,8	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	4	31,9	16,3	51	30,2	53,2	14,0
	15:00	2	30,6	18,7	61	30,6	43,8	17,3
	17:00	2	19,1	5,6	29	19,1	23,1	<L.D.
Agosto	07:00	5	18,9	11	57	17,2	36,4	9,2
	09:00	4	43,0	11	26	43,6	54,1	30,7
	12:00	5	38,9	12	32	40,2	51,7	25,9
	15:00	4	26,7	7	28	28,8	33,0	16,3
	17:00	4	19,6	6	32	19,3	26,2	<L.D.
Setembro	07:00	3	16,4	8,7	53	12,1	26,4	10,7
	09:00	3	35,5	12,2	34	41,5	43,6	21,6
	12:00	3	44,1	16,4	37	48,6	57,7	25,9
	15:00	3	42,8	15,7	37	45,5	57,0	25,9
	17:00	3	25,0	4,7	19	26,9	28,4	19,7
Outubro	07:00	1	9,9	N.C.	N.C.	N.C.	9,9	<L.D.
	09:00	0	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	12:00	1	23,8	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	15:00	1	32,3	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	17:00	2	14,6	6,9	47	14,6	19,5	9,8
Novembro	07:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	09:00	0	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	12:00	1	8,7	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	15:00	1	11,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	17:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
Dezembro	07:00	1	9,9	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	09:00	1	23,2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	12:00	2	22,7	4,5	20	22,7	25,9	19,5
	15:00	1	13,9	N.C.	N.C.	N.C.	13,9	<L.D.
	17:00	2	17,9	10,1	57	17,9	25,1	10,7
Janeiro	07:00	0	<L.D.	N.C.	N.C.	N.C.	<L.D.	<L.D.
	09:00	2	14,5	3,0	21	14,5	16,6	12,4
	12:00	3	16,7	3,3	20	15,8	20,3	13,9
	15:00	1	10,0	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	17:00	2	15,2	6,9	45	15,2	20,1	10,4
Fevereiro	07:00	2	14,7	7,9	54	14,7	20,3	9,2
	09:00	2	31,5	2,3	7	31,5	33,1	29,9
	12:00	1	25,2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	15:00	1	24,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	17:00	2	17,3	12,7	73	17,3	26,3	8,4

n = número de amostragens,

N.C. = não calculado,

N.R. = experimento não realizado,

L.D. = limite de detecção (6,0 ppbv).

Continuação da Tabela 15

Mês	Hora	n	Média (ppbv)	Desvio padrão	C. V. (%)	Mediana (ppbv)	Máximo (ppbv)	Mínimo (ppbv)
Março	07:00	1	11,5	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	09:00	2	14,8	4,4	29	14,8	17,9	<L.D.
	12:00	2	10,7	6,8	63	10,7	15,5	6,0
	15:00	2	9,6	3,9	41	9,6	12,3	6,8
	17:00	0	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Abril	07:00	1	12,1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
	09:00	3	24,7	11,6	47	29,3	33,4	<L.D.
	12:00	4	23,2	10,1	44	26,0	31,6	9,4
	15:00	1	38,6	N.C.	N.C.	N.C.	38,6	<L.D.
	17:00	1	33,8	N.C.	N.C.	N.C.	33,8	<L.D.
Maio	07:00	2	24,3	11,3	46	24,3	32,3	16,3
	09:00	3	20,6	15,1	73	19,1	36,3	6,2
	12:00	2	13,7	0,8	6	13,7	14,3	13,1
	15:00	3	17,9	6,8	38	18,8	24,3	10,7
	17:00	2	14,6	11,4	78	14,6	22,6	6,5

n = número de amostragens,

N.C. = não calculado,

N.R. = experimento não realizado,

L.D. = limite de detecção (6,0 ppbv).