

LETICIA CAETANO DA SILVA

Propriedades químicas e físicas do material particulado atmosférico e seus efeitos no crescimento de partículas.

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

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara

2013

LETÍCIA CAETANO DA SILVA


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

Araraquara, 19 de setembro de 2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara


Prof^ª. Dr^ª. MERCEDES DE MORAES
Instituto de Química / UNESP / Araraquara


Prof^ª. Dr^ª. JANAINA BRAGA DO CARMO
Universidade Federal de São Carlos / UFSCar / Sorocaba


Prof^ª. Dr^ª. LILIAN ROTHSCCHILD FRANCO DE CARVALHO
Instituto de Química / USP / São Paulo


Prof^ª. Dr^ª. GISELE OLÍMPIO DA ROCHA
Instituto de Química / UFBA / Salvador

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais

Nome: Letícia Caetano da Silva

Filiação: José Caetano da Silva e Maria de Fátima daSilva

Nascimento: 11/03/1983 – São Paulo-SP, Brasil

Formação acadêmica/titulação

- 2007-2009** Mestrado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filhos, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil
Título: Desenvolvimento de método para determinação de composição de atmosfera modificada pela presença de inibidores de corrosão.
Orientador: Arnaldo Alves Cardoso
Bolsa: Coselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico
- 2002-2006** Graduação em Licenciatura Plena em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filhos, UNESP, Bauru, São Paulo, Brasil
Título: Estudo da eficiência de extração das principais classes de compostos do óleo essencial de *Eugenia uniflora L*

Atuação Profissional

- Ago/2009-Dez/2009** Estágio Docência em Química Analítica Qualitativa para o curso de Bacharelado em Química. UNESP, Instituto de Química, Araraquara, SP.
- Mar/2008-Jul/2008** Estágio Docência em Química Instrumental III para o curso de Bacharelado em Química e Bacharelado em Química Tecnológica. UNESP, Instituto de Química, Araraquara, SP.
- Fev/2007-Jun/2007** Professora de química para o ensino médio. Governo do Estado de São Paulo. Bauru-SP.
- Abr/2005-Nov/2006** Orientadora de estudos para jovens e adultos. SCA Educandus-Educação e Tecnologia. Bauru-SP.

Artigos completos publicados em periódicos:

CAETANO-SILVA, L.; LIMA-SOUZA, M.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P. An analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry. *Journal of Geophysical Research*, 2013 (aceito, in press).

URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; **CAETANO-SILVA, L.;** QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; CAMPOS, M. L. A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmospheric Environment*, v. 61, p. 562-569, 2012.

HELD, G.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G.; **SILVA, L. C.;** SOUZA, M. L.; URBAN, R. C.; CARVALHO, L.; LANDULFO, E.; CAMPOS, M. L. A. M. Raman Lidar monitors emissions from sugar cane fires in the State of São Paulo: A Pilot-Project integrating Radar, Sodar, Aerosol and Gas observations. *Revista Boliviana de Física*, v. 20, p. 24-26, 2011.

GALHIANE, M. S.; RISSATO, S. R.; CHIERICE, G. O.; ALMEIDA, M. V.; **SILVA, L. C.** Influence of Different Extraction Methods on the Yield and Linalool. *Talanta*, v. 70, p. 286-292, 2006.

GALHIANE, M. S.; RISSATO, S. R.; ALMEIDA, M. V.; **SILVA, L. C.** Evaluation of the effects of different extraction methods for main volatile compounds from *Bambusa textilis* leaves. *Journal of Bamboo and Rattan*, v. 4, p. 243-250, 2005.

RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; ALMEIDA, M. V.; **SILVA, L. C.** Estudo do Óleo Essencial de *Eugenia uniflora* como Subsídio para Aplicação como Fitofármaco. *Salusvita*, v. 23, p. 209-222, 2004.

Resumos publicados em anais de congressos

SILVA, L. C.; SOUZA, M. L.; CARDOSO, A. A. Comparação química e física de material particulado em atmosfera de área interna e externa de edificações. **VI ENQAmb – Encontro Nacional de Química Ambiental.** De 18 a 21 de março de 2012.

URBAN, R. C.; SOUZA, M. L.; NOGUEIRA, R. F. P.; **SILVA, L. C.**; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G.; QUEIROZ, M. E. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Utilização de levoglucosano para caracterizar a origem do material particulado atmosférico de Ourinhos, uma região canavieira. **VI ENQAmb – Encontro Nacional de Química Ambiental**. De 18 a 21 de março de 2012.

SILVA, L. C.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Estudos sobre correlação da composição química e concentração numérica de material particulado em área de produção de cana-de-açúcar. In: **34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011**, Florianópolis. Anais da 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

SILVA, L. C.; ALLEN, A. G.; HELD, G.; CARDOSO, A. A. Aerosol physical and chemical characteristics in the region of Ourinhos (São Paulo state). **2nd Brazilian Association for Aerosol Research (BAAR)**. De 1 a 5 de Agosto 2011. Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

L. C. SILVA, A. G. ALLEN, A. A. CARDOSO. Number Concentration, Size Distribution and Chemical Analysis of Atmospheric Particles in a Biomass Burning Region of Brazil. **7th International Conference “Instrumental methods of Analysis – IMA 2011”**. De 18 a 22 de setembro de 2011. Chania – Grécia.

SILVA, L. C.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Aerosol physical and chemical properties in a biomass burning region: any effect on cloud droplet size. In: **Euroanalysis, 2011**, Belgrade. Abstracts of Euroanalysis 2011, 2011.

SILVA, L. C.; CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A. Development Determination Method of Composition Modified Atmosphere by Volatile Corrosion Inhibitors. In: **Euroanalysis, 2009**, Innsbruck. Euro Analysis 2009, 2009.

SILVA, L. C.; PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A. Amostragem de vapores de aminas utilizadas em inibidores de corrosão por sistema de extração em fase líquida através de gota suspensa. In: **V semana da química da UNESP- Campus Bauru, 2008**, Bauru - SP. Anais da V semana da química da UNESP- Campus Bauru, 2008.

SILVA, L. C.; CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A. Amostragem de vapores de aminas utilizadas em inibidores de corrosão por sistema de extração em fase líquida através de gota

suspensa. In: **31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008**, Águas de Lindóia - SP. Anais da 31 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

SILVA, L. C.; GALHIANE, M. S. Extração dos compostos majoritários de *Eugenia uniflora* com fluidos supercríticos. In: **XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2006**, Bauru. XVIII Congresso de Iniciação Científica. Bauru, 2006.

SILVA, L. C.; GALHIANE, M. S. Avaliação de diferentes métodos de extração dos compostos majoritários do óleo essencial de *Eugenia uniflora* L. In: **14 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2006**, São Paulo. 14 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

SILVA, L. C.; CANCIAN, J.; GALHARDO, E. C.; GALHIANE, M. S. Determinação de alumínio em solo por espectrometria através do método aluminon como subsídio para determinação da migração de alumínio na região de Bauru. In: **XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2005**, Bauru-SP. Anais do XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2005.

SILVA, L. C.; CAMPOS, R. A.; GALHIANE, M. S.; GALHARDO, E. C.. Determinação espectrofotométrica de alumínio total como subsídio para desenvolvimento de métodos para seu controle toxicológico. In: **13 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2005**, São Carlos-SP. Anais do 13 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2005.

SILVA, L. C.; RISSATO, S. R.; KNOLL, F. N.; APON, B. M.. Determination of pesticides residues in honey by supercritical fluid extraction and capillary gas chromatography. In: **V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos, 2004**, Santa Catarina. V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos. São Catarina: Curso de Comunicação e Expressão. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. v. 1. p. 69-69.

SILVA, L. C.; ALMEIDA, M. V.; GALHIANE, M. S. Análise Cromatográfica e Espectroscópica dos Compostos Majoritários de *Bambusa* textiles. In: **VI Workshop de plantas medicinais de Botucatu, 2004**, Botucatu-SP. Anais do VI Workshop de plantas medicinais de Botucatu, 2004.

SILVA, L. C.; ALMEIDA, M. V.; RISSATO, S. R.; PEREIRA, M. A. R. Análise Cromatográfica e Espectroscópica dos Compostos Majoritários de Bambusa textiles. **In: XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2004**, Ilha Solteira-SP. Anais XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2004.

Demais produções (organizações de eventos, minicursos e comentários na mídia):

SILVA, L. C. Incensos e aromatizantes aumentam concentração de partículas poluentes. 2012. Disponível em: < <http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/jornal-da-eptv/videos/t/edicoes/v/incensos-e-aromatizantes-aumentam-concentracao-de-particulas-poluentes/1970614/>>

SILVA, L. C. Limpar os carros periodicamente ajuda a evitar crises alérgicas. 2012. Disponível em: < <http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/jornal-da-eptv/videos/t/edicoes/v/limpar-os-carros-periodicamente-ajuda-a-evitar-crises-alergicas/2275798/>>

CARDOSO, A. A.; GARCIA, G.; PETRUCI, J. F. S.; **SILVA, L. C.**; Tópico - Procedimentos e desenvolvimento de campanhas intensivas de amostragem (Dentro do minicurso de Química da Atmosfera). Encontro Nacional dos Estudantes de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2011.

MENEZES, M. L.; **SILVA, L. C.**; PIZZINATO, F.; UCHIDA, M. A.; TRAGUETA, R. S.; SALUSTIANO, C. S.; FILHO, J. P.; OSSUGUI, J. C. IV Semana de Química do Centro Oeste Paulista - Das Investigações ao Progresso do Conhecimento. UNESP, Bauru. 2006.

SILVA, L. C.; MARIA, A. G.; BORATTO, M. C.; CAMPOS, R. A.. Oficinas de Química para o Ensino Fundamental e Médio. E.E. Francisco Alves Brizola, Bauru-SP, 2003.

Prêmios e títulos

Melhores painéis apresentados na Seção de Química Ambiental, Sociedade Brasileira de Química - 34ª Reunião Anual. Florianópolis, 2011.

Aos meus pais,

Caetano e Fátima, pelo amor incondicional,

incentivo e apoio. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, Caetano, Fátima e Edgar, e a Deus por terem me dado condições de chegar até aqui.

Ao meu orientador Arnaldo Alves Cardoso pelos seus ensinamentos, exemplo, paciência, atenção, por seu estímulo e preocupação em sempre oferecer seu melhor como professor, orientador e amigo. Obrigada por extrair o meu melhor e me ajudar a crescer como pessoa e profissional.

Ao Andrew G. Allen pelo seu conhecimento, sua ajuda, explicações e por fazer as coisas parecerem menos complicadas nos momentos de desespero.

Ao Rodrigo Sequinel, meu namorado, noivo, amigo e companheiro, pelo carinho, ajuda e suporte durante todos esse anos! Obrigada por fazer dos meus dias momentos melhores e inesquecíveis!

Aos colegas de laboratório Juliano, Michele, Oalas, João e Gabriel pela amizade e companheirismo do dia-a-dia.

Aos amigos de todos esses anos de mestrado e doutorado Luciana Nuñez, Cláudio Rodrigo, Marcão, Murilo, Thatiê, João, Juliana Severi, Jardes, Rafael (Piá) e Juliana Tomé.

Aos meus recentes familiares Thiago, Iris e Susana pelo carinho, companhia e amizade!

Em especial gostaria de agradecer ao João e Luciana pela paciência nos meus momentos de estresse, conselhos nos momentos de dúvida, conforto quando o desânimo aparecia e claro pelas risadas e bom humor no dia a dia. Saibam que suas amizades foram e são fundamentais para mim.

A minha amiga Fernanda Neriz e sua família pelos gratiosos 20 anos de amizade!

Às minhas primas e quase irmãs, Vivinha e Lais, por se fazerem presentes mesmo distantes!

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

A todos do Instituto Leibniz que contribuíram para minha formação e complementação educacional.

Às funcionárias da seção de pós-graduação e biblioteca, pelo atendimento, esclarecimentos e suporte técnico. Em especial à Célia, Wennia e Cristina.

A todos que mesmo diante de problemas pessoais e desconfortos fizeram questão de sorrir e tornar os relacionamentos humanos mais agradáveis e harmoniosos.

À CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro.

Obrigada a todos que direta ou indiretamente estiveram envolvidos e contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

RESUMO

Aerossóis são espécies sólidas ou líquidas suspendidas e/ou transportadas pelo ar, com diâmetro médio da ordem nano ou micrométrica. Os aerossóis podem modificar a atmosfera do planeta, afetar a saúde dos seres vivos, alterar a visibilidade e até mesmo o clima e a disponibilidade de água potável. Estes fatos justificam a necessidade de melhorar o conhecimento sobre suas características físicas e químicas. As rápidas mudanças na quantidade e composição dos aerossóis na atmosfera são resultados de atividades antrópicas que estão se intensificando como resultado de expansão econômica. Fora dos centros urbanos, as atividades relacionadas ao agronegócio são responsáveis por grande parte da emissão dos aerossóis. A região do centro-oeste paulista destaca-se pela grande área destinada à plantação de cana-de-açúcar. Parte significativa ainda utiliza a queima da palha para facilitação da colheita manual. O presente estudo descreve a caracterização química e física do material particulado atmosférico no interior do estado de São Paulo no período entre Maio de 2010 a Fevereiro de 2012. O maior número de amostras foi coletada na região central do estado, no município de Araraquara, dentro do Campus da Unesp, localizado a sudoeste da área urbana. Outras amostras foram coletadas a sudoeste do Estado, no município de Ourinhos, no Campus da UNESP, localizado a 5 km do centro urbano. Nesta campanha participaram diferentes grupos de pesquisa. Para a coleta do aerossol utilizou-se filtros de Teflon e vazão de amostragem de $\approx 9 \text{ L min}^{-1}$. Este procedimento possibilitou a coleta do material particulado suspenso total. Nas amostras coletadas foram determinadas as espécies iônicas solúveis em água por cromatografia de íons (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). O equipamento utilizado não permitiu a separação das espécies orgânicas acetato e formiato, apresentadas aqui como a somatória destes anions orgânicos ($\text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{CCOO}^-$). Em paralelo, foram feitas medidas diretas sobre a concentração numérica de partículas em diferentes faixas de diâmetro médio. Estas medidas feitas em paralelo com as coletas de material particulado duraram cerca de 20 meses. Como resultado deste trabalho foi possível criar uma vasta base de dados a cerca da caracterização química e concentração numérica dos aerossóis na região de Araraquara e Ourinhos no interior do estado de São Paulo. Nos dois locais observou-se que ocorreu um aumento significativo no diâmetro médio das partículas ao longo do dia e que faixas específicas de diâmetro sofrem maior variação. Porém as faixas de tamanho que tiveram maior aumento relativo da concentração numérica em cada um dos locais de amostragem foram diferentes. Na cidade de Ourinhos as faixas de tamanho cuja concentração do número de partículas mais aumentou em diâmetro médio esteve entre 1,0 a

5,0 μm , enquanto na região de Araraquara essa faixa foi de 0,5 a 3,0 μm . A suscetibilidade ao crescimento por absorção de materiais pelas partículas dentro das faixas mencionadas foi associada à composição química das partículas e umidade relativa do ar. Isto faz supor que o crescimento ocorreu preferencialmente por absorção de vapor de água presente na atmosfera. Os resultados indicam que espécies iônicas com alto índice de deliquescência estão associadas ao processo. Dentre estas espécies é possível inferir que os sais de potássio exercem maior influência no aumento do crescimento do diâmetro médio das partículas à noite e estão envolvidos na diminuição do diâmetro durante o dia, como resultado da grande variação da umidade relativa do ar entre estes períodos do dia (dia e noite). Outro resultado importante deste estudo é que ele possibilitou uma comparação com aerossóis coletados da atmosfera desta mesma região nos últimos 12 anos. Através deste estudo comparativo foi possível traçar um perfil da variação composicional do aerossol com relação às espécies iônicas solúveis. Como resultado desta comparação observou-se que há tendência de aumento na concentração de amônio ao longo destes anos, possivelmente resultante da utilização de fertilizantes no solo na região aliado a ação de microorganismos. Além disso, embora registros indiquem a diminuição do número de focos de queimas, a concentração de algumas espécies químicas parece não ter acompanhado este processo, pois ainda continuam sendo encontradas em quantidades de mesma ordem de grandeza das que ocorriam nos anos iniciais deste estudo comparativo. Porém, algumas espécies aumentaram enquanto que outras diminuíram. Com essa avaliação foi possível constatar a complexidade e a dinâmica da atmosfera local com relação aos aerossóis. Estes fatos indicam a necessidade de um acompanhamento mais próximo sobre a composição dos aerossóis na região nos próximos anos. Isto porque espera-se que o perfil de emissão dos aerossóis deve mudar como resultado da proibição total da prática da queima da palha de cana-de-açúcar, aumento da mecanização e conseqüente aumento do movimento de maquinaria sobre solo. Quanto e como serão as conseqüências destas mudanças na atmosfera são respostas que ainda necessitam de informações complementares ao banco de dados aqui apresentado.

ABSTRACT

Aerosols are suspended solid or liquid species and / or airborne, with an average diameter of the nano or micron order. Aerosols can modify the atmosphere of the planet, affect the health of living beings, change the visibility and even the weather and availability of drinking water. These facts justify the need to improve the knowledge about their physical and chemical characteristics. Rapid changes in the amount and composition of aerosols in the atmosphere are the result of human activities, which are increasing as a result of economic expansion. Outside urban centers, the activities related to agribusiness are responsible for much of the emission of aerosols. The region of the center-west of São Paulo is distinguished by large area for sugar cane crop. Significant part still uses the of straw burning to facilitate the manual harvesting. The present study describes the chemical and physical characterization of atmospheric particulate matter in the state of São Paulo in the period from May 2010 to February 2012. The largest number of samples was collected in the central region of the state, the city of Araraquara, UNESP at the Campus, located southwest of the urban area. Other samples were collected southwest of the state, in the Ourinhos city, at the campus of UNESP, located 5 km from the city center. Together the campaign participated different research groups. To collect the aerosol was used Teflon filters and flow sampling $\approx 9 \text{ L min}^{-1}$. This procedure allowed the collection of total suspended particulate matter. In the collected samples were determined water soluble ionic species by ion chromatography (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Equipment used did not enabled the separation of organic species acetate and formate, shown here as the summation of these organic anions ($\text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{HCOO}^-$). In parallel directly measurements were performed to get the number concentration of particles in different diameter ranges. These measurements performed in parallel with the samples particulate matter spent about 20 months. As a result of this work it was possible to create a comprehensive database about the chemical characterization and numerical concentration of aerosols in the Araraquara region and Ourinhos in the state of São Paulo. From the data of both areas it was observed a significant increase in the mean diameter of the particles throughout the day. Specific bins undergo greater variation in diameter but the size ranges were the increase was greater it was different for eache locations are different. At city Ourinhos the bins whose size particle number concentration increased more in diameter was between 1.0 to 5.0 μm while in the Araraquara region this range was 0.5 to 3.0 μm . The susceptibility of particulate material within the ranges specified to growth by absorption it was associeted with chemical composition and air humidity. It is assumed the growth occurred mainly by absorption of water vapor in the atmosphere. The results indicate ionic species with high deliquescence propriety are associated with the growth process. Among these species it can be inferred the potassium salts exert greater influence on the increase of the growth of average particle diameter in the evening and are involved in the decrease in the diameter during the day as a result of the wide variation in the relative humidity of the air between these periods (day and night). Another important result of this study it

enabled a comparison with aerosols collected from the atmosphere of this same region in the last 12 years. Through this comparative study it was possible to draw a profile of the compositional variation with respect to the soluble ionic aerosol species. As a result of this comparison it revealed there is a tendency of increase in the concentration of ammonia over the years, probably due to the use of fertilizers in the soil area together with the action of microorganisms. Moreover, although records indicate the decrease in the number of burning foci, the concentration of some chemical species appears not to have followed this process and still they are being found in quantities of the same order of magnitude occurred in the early years of this comparative study. However, some species increased while others decreased. By this evaluation, we determined the complexity and dynamics of the local atmosphere with respect to aerosols. These facts indicate the need for closer monitoring of the composition of aerosols in the region in the next years. It is because it is expected the emission profile of the aerosol should change as a result of the prohibition of the practice of the burning straw sugar cane, increase of the mechanization and the consequent increase of the movement machinery on ground. How and how much will be the consequences of these changes in the atmosphere are responses still require further information from the database presented here .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 1: | Esquema da distribuição de tamanho de aerossol atmosférico mostrados em quatro modos. Adaptado, FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000. | 23 |
| Figura 2: | Distribuição típica de aerossol urbano em relação ao número, superfície e volume de acordo com o diâmetro (SEINFELD e PANDIS, 1998). | 25 |
| Figure 3: | Sumário das faixas de tamanho de partículas que são mensuradas por diversas técnicas analíticas. (TEM, microscopia eletrônica de transmissão, do inglês <i>transmission electron microscopy</i> . SEM, microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>scanning electron microscope</i> . CPCs, contadores de partículas por condensação, do inglês <i>condensation particle counter</i> . (FILAYSON-PITTS e PITTS, 2000). | 26 |
| Figura 4: | Exemplo de interação entre partícula e luz. Adaptado de BAIRD e CANN, 2011. | 32 |
| Figura 5: | Esquema da formação de nuvens e precipitação em ambientes com diferentes concentrações de núcleos de condensação. (ROSENFELD, 2008.) | 34 |
| Figura 6: | Local de estudo. | 39 |
| Figura 7: | Estação de medidas e coletas em Araraquara- SP. | 40 |
| Figura 8: | a) Amostrador “low-vol” montado; b) partes integrantes de amostrador. | 41 |
| Figura 9: | Cromatógrafo iônico DIONEX, modelo DX-120 com sistema injetor. | 41 |
| Figura 10: | Contador óptico de partículas TSI Aero Trak, modelo 8240. | 42 |
| Figura 11: | Alguns dos equipamentos utilizados para medida de a) pressão atmosférica e umidade, b) incidência solar, c) velocidade e direção do vento e d) precipitação. | 44 |
| Figura 12: | Parâmetros meteorológicos para os anos de 2010, 2011 e 2012. A) Temperatura. B) Velocidade do vento. C) Umidade Relativa do ar. D) Precipitação acumulada. | 47 |
| Figura 13: | Cromatograma dos ânions analisados utilizando sistema isocrático com Na_2CO_3 5mM/ NaHCO_3 1,0mM como eluente e fluxo de $0,95\text{mL min}^{-1}$. (1 refere-se à banda cromatográfica das espécies acetato e fomiado coeluidas). | 49 |
| Figura 14: | Cromatograma dos cátions analisados utilizando sistema isocrático com H_2SO_4 12mM como eluente e fluxo de $0,78\text{mL min}^{-1}$. | 49 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 15: | Distribuição percentual, em massa, dos íons totais analisados. | 50 |
| Figura 16: | a) Concentração dos ânions referente às coletas feitas de maio de 2010 a fevereiro de 2012. b) Concentração dos cátions referente às coletas feitas de maio de 2010 a fevereiro de 2012. | 54 |
| Figura 17: | Distribuição percentual dos íons (média mensal). a) cátions; b) ânions e c) percentagens dos ânions em menor escala. | 58 |
| Figura 18: | Parâmetros meteorológicos e concentrações de material particulado suspenso por faixa de tamanho para o período de abril de 2010 a fevereiro de 2012. | 63 |
| Figura 19: | Comparação da concentração de partículas, de acordo com sua faixa de tamanho, no período da noite em relação à concentração no período do dia para a época de safra (seco) e entressafra (úmido). | 64 |
| Figura 20: | Comparação da razão da concentração noturna pela diurna para: (a) concentração numérica de partículas (b) concentração em massa de íon. | 66 |
| Figura 21: | Dendograma de todas as amostras coletadas e coincidentes (n=230). | 70 |
| Figura 22: | <i>Scree Plot</i> obtido para todas as amostras (n=230). Excluindo os dados de Ourinhos. | 71 |
| Figura 23: | Dendograma das amostras referentes ao período de safra (maio a outubro de 2010 e 2011; n=128). | 73 |
| Figura 24: | Dendograma referente ao período de entressafra (período úmido, de novembro de 2010 a fevereiro de 2011 e de novembro de 2011 a fevereiro de 2012; n=86). | 75 |
| Figura 25: | Mapa da região mostrando as principais usinas de açúcar e etanol na região de Ourinhos. BRU = radar em Bauru | 77 |
| Figura 26: | Local de fixação dos amostradores na campanha em Ourinhos-SP. | 77 |
| Figura 27: | Evolução da concentração de partículas nas faixas de tamanho de 0,3 a 1,0 μ m e de 3,0 a >10 μ m. | 80 |
| Figura 28: | Aumento percentual do número de partículas no período noturno em relação ao diurno. | 81 |
| Figura 29: | Regressão linear dos dados normalizados da concentração de partículas entre 3,0 e 5,0 μ m e de potássio. (n=80). | 82 |
| Figura 30: | Evolução da concentração de potássio, velocidade do vento e umidade ao longo do mês de Agosto (2010) na cidade de Ourinhos. | 84 |

- Figura 31:** Dendograma referente às amostras do mês todo. (Agosto, cidade de Ourinhos, n=80). 85
- Figura 32:** Variação diurna e noturna dos valores médios de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento. As barras representam os valores médios mínimos e máximos dentro de cada período. 87
- Figura 33:** (a) Carta sinótica de superfície. (b) Imagem do satélite GOES-12 do canal infravermelho de 13 de agosto de 2010 às 12 horas (GMT). (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2010). 87
- Figura 34:** (a) Carta sinótica de superfície. (b) Imagem do satélite GOES-12 do canal de vapor de água de 31 de agosto de 2010 às 12 horas (GMT). (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2010). 88
- Figura 35:** Umidade Relativa (UR) do ar para o mês de agosto na cidade de Ourinhos. 88
- Figura 36:** Evolução do crescimento dos aerossóis ao longo do dia, durante o mês de agosto, separada por quinzena: (a) primeira quinzena (período úmido); (b) segunda quinzena (período seco). O eixo x refere-se à hora da medida. Continua. 89
- Figura 37:** Evolução da umidade relativa (UR) ao longo do dia, durante o mês de agosto de 2010. 92
- Figura 38:** Dendograma referente aos dados da primeira quinzena do mês de agosto de 2010, período úmido (n=16). (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2010). 93
- Figura 39:** Direção e velocidade do vento ao longo do mês de agosto, Ourinhos. 94
- Figura 40:** Dendograma dos dados referente ao período seco (segunda quinzena, n=18). 95
- Figura 41:** Comparação da média da concentração dos íons solúveis majoritários*. 96
*Somente as espécies iônicas comuns aos três períodos foram utilizadas.
- Figura 42:** Focos de queima no estado de São Paulo. Calculado pelo site do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2012). Para o período de 1999 a 2001 e de 2003 a 2004 foi utilizado o satélite NOAA-12 (soma dos focos identificados pelo NOAA-12 dia e NOAA-12 noite) para o período de 2010 a 2012 o satélite NOAA-15 (soma dos focos NOAA-15 dia e NOAA-15 noite). 98

- Figura 43:** Comparação entre a distribuição sazonal dos cátions presentes em maior quantidade nos aerossóis. 101
- Figura 44** Comparação entre a distribuição sazonal dos ânions presentes em maior quantidade nos aerossóis. 102

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tabela 1: | Propriedades de partículas finas e grossas (adaptado de USEPA) | 24 |
| Tabela 2: | Figuras de mérito do método cromatográfico utilizado para cátions e ânions. | 48 |
| Tabela 3: | Concentração mensal dos ânions. | 52 |
| Tabela 4: | Concentração mensal de cátions. | 53 |
| Tabela 5 | Distribuição dos ânions entre as épocas de safra e entressafra no período do dia e noite. (Os números em destaque indicam o período com maior concentração do íon). | 61 |
| Tabela 6: | Distribuição dos cátions entre as épocas de safra e entressafra no período do dia e noite. (Os números em destaque indicam o período com maior concentração do íon). | 61 |
| Tabela 7: | Fatores extraídos pela ACP referente a todo período de coleta dos dados. (n=230). | 72 |
| Tabela 8: | Fatores extraídos pela ACP referente ao período de safra. | 74 |
| Tabela 9: | Fatores extraídos pela ACP referente ao período de entressafra (período úmido, de novembro de 2010 a fevereiro de 2011 e de novembro de 2011 a fevereiro de 2012; n=86). | 76 |
| Tabela 10. | Variação diurna e noturna da concentração média dos ânions e cátions majoritários referentes ao mês de agosto de 2010. | 79 |
| Tabela 11: | Matriz de correlação de Pearson entre os íons analisados e as diferentes faixas de tamanho de partículas. | 83 |
| Tabela 12: | Períodos e meses selecionados em cada estudo. | 97 |
| Tabela 13: | Variação no número médio de focos de queima no período de 1999 a 2012. | 99 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACP** Análise das Componentes Principais
- ANN** Agentes Nucleadores de Nuvem
- CAH** Análise de Cluster Aglomerativa Hierárquica
- CCN** Cloud Condensation Nuclei (idem ANN)
- CETESB** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CPCs** Contadores de Partículas por Condensação
- EMA** Estação Meteorológica Automática
- FAPESP** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Fundunesp** Fundação para o Desenvolvimento da UNESP
- HPAs** Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- IBGE** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- INMET** Instituto Nacional de Meteorologia
- INPE** Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- IPCC** Intergovernmental Panel on Climate Change
- IPMet** Instituto de Pesquisas Meteorológicas da UNESP
- LIDAR** do inglês Light Detection And Ranging
- LD** Limite de Detecção
- LQ** Limite de Quantificação
- PM₁₀** Material Particulado com diâmetro inferior a 10 µm
- PM_{2,5}** Material Particulado com diâmetro inferior a 2,5µm
- SEM** Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês Scanning Electron Microscope.
- SODAR** do inglês Sound Detection And Ranging
- TEM** Microscopia Eletrônica de Transmissão, do inglês Transmission Electron Microscopy
- UNICA** União das Indústrias de Cana de Açúcar
- UR** Umidade Relativa
- URD** Umidade Relativa de Deliquescência

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| SÚMULA CURRICULAR | 3 |
| AGRADECIMENTOS | 9 |
| RESUMO | 11 |
| ABSTRACT | 13 |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | 15 |
| LISTA DE TABELAS | 19 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 20 |
| 1. INTRODUÇÃO | 23 |
| 1.1. Distribuição do aerossol atmosférico em faixas de tamanho de partícula | 23 |
| 1.2. Concentração e distribuição numérica das partículas | 25 |
| 1.3. Partículas Primárias | 28 |
| 1.4. Partículas secundárias | 29 |
| 1.5. Contribuição de fontes diversas. | 31 |
| 1.6. Aerossol e o clima | 32 |
| 1.6.1. Agentes nucleadores de nuvem de chuvas (ANN) | 33 |
| 1.6.2. Aerossol e os padrões de precipitação | 35 |
| 1.7. Local de estudo e legislação sobre queima de palha de cana-de-açúcar. | 36 |
| 2. OBJETIVO | 39 |
| 3. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS | 40 |
| 3.1. Local e período de estudo. | 40 |
| 3.1.1. Araraquara | 40 |
| 3.1.2. Campanha de estudo na região de Ourinhos –SP. | 41 |
| 3.2. Coleta do material particulado total. | 42 |
| 3.3. Equipamento e condições de análises cromatográficas. | 43 |
| 3.4. Reagente e soluções | 44 |
| 3.5. Quantificação de material particulado atmosférico por faixa de tamanho. | 44 |
| 3.6. Parâmetros meteorológicos. | 45 |
| 3.7. Avaliações dos resultados utilizando ferramentas estatísticas | 46 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1. Parâmetros Meteorológicos | 47 |
| 4.2. Composição química. | 49 |
| 4.3. Tamanho das partículas | 63 |

| | |
|--|------------|
| 4.4. Influência da composição do aerossol na capacidade de absorver água | 68 |
| 4.5. Estudo estatístico | 69 |
| 4.6. Análise Sazonal da origem dos aerossóis | 73 |
| 4.6.1. Período seco (safra) | 73 |
| 4.6.2. Estação úmida (entressafra). | 75 |
| 4.7. Resultados da campanha de estudo na cidade de Ourinhos – SP. | 77 |
| 4.7.1. Resultados sobre a composição química do aerossol. | 79 |
| 4.7.2. Número de partículas | 80 |
| 4.7.3. Estudos dos períodos de alta e baixa umidade | 87 |
| 4.7.4. Período de alta umidade (acima de 70%) | 93 |
| 4.7.5. Período de baixa umidade (abaixo de 50%) | 95 |
| 4.8. Comparação entre material particulado coletado nos períodos de 1999-2001, 2003-2004 e 2010-2012. | 96 |
| 4.8.1. Estudo sobre a variação sazonal da composição do material particulado nos três períodos. | 100 |
| 5. CONCLUSÃO. | 104 |
| REFERÊNCIAS | 105 |

1. INTRODUÇÃO

A camada gasosa que recobre todo o planeta Terra é chamada de atmosfera (FIELD et al, 2012). Ela é composta por camadas com diferentes características físico-químicas que influem diretamente na tendência de mudança de temperatura da atmosfera de acordo com a altura. Dentre estas camadas (troposfera, tropopausa, estratosfera, estratopausa, mesosfera, mesopausa e termosfera) a troposfera é a única que mantém contato direto com as demais porções do planeta (litosfera e hidrosfera), interagindo com toda a superfície da Terra e com os seres vivos. A atmosfera terrestre é composta majoritariamente por gases, sendo 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio e somente menos de 1% por outros gases minoritários, mas também contém pequenas partículas como polens, vírus e gotículas de água (ROCHA et al, 2009).

O glossário apresentado pelo painel intergovernamental de mudanças climáticas define como aerossol as partículas sólidas ou líquidas transportadas pelo ar (FIELD et al, 2012). Estas espécies também são chamadas de material particulado atmosférico (ROCHA et al, 2009). Os aerossóis podem afetar a vida no planeta de muitas maneiras como na saúde (GUSJAR et al, 2010; OSTRO et al, 2007), na visibilidade (MALM et al, 1994) e direta e indiretamente no meio ambiente (MAGRIN et al, 2007; FREITAS et al, 2005; GRANTZ et al, 2003; HATCH e GRASSIAN, 2008) e por isso conhecer melhor suas característica é de grande importância.

1.1. Distribuição do aerossol atmosférico em faixas de tamanho de partícula

O tamanho dos aerossóis pode variar de alguns nanômetros até dimensões macroscópicas e recebem uma classificação modal de acordo com a faixa em que se encontram. Aerossóis com diâmetro inferior a 10 nm estão na faixa de nucleação e os com diâmetro entre 10 e 100nm na Aitken, sendo que ambas faixas incluem os aerossóis considerados ultrafinos. Aerossol com diâmetros entre 0,1 e 2,5 μm estão na faixa de acumulação e são considerados finos. Já os aerossóis maiores, com diâmetro entre 2,5 e 10,0 μm são considerados grossos. Um esquema de formação e distribuição de aerossol é mostrado na Figura 1. Na prática, os limites de cada faixa de tamanho variam de autor para autor (INTERNATIONAL..., 2007; COLBECK e LAZARIDIS, 2010), mas a classificação dos aerossóis por tamanho, como fino e grosso, é de longe a mais conhecida em virtude das

propriedades que são características a cada uma destas faixas de tamanho (Tab. 1), e que faz com que cada uma influencie o ambiente, clima e a saúde de forma diferente.

Os termos PM_{10} e $PM_{2,5}$ define a fração de partículas que são coletadas de modo seletivo limitando as partículas pelo tamanho e usando equipamento com eficiência de corte de 50% para diâmetros aerodinâmicos menores que $10\ \mu\text{m}$ e $2,5\ \mu\text{m}$, respectivamente (SEINFELD e PANDIS,1998).

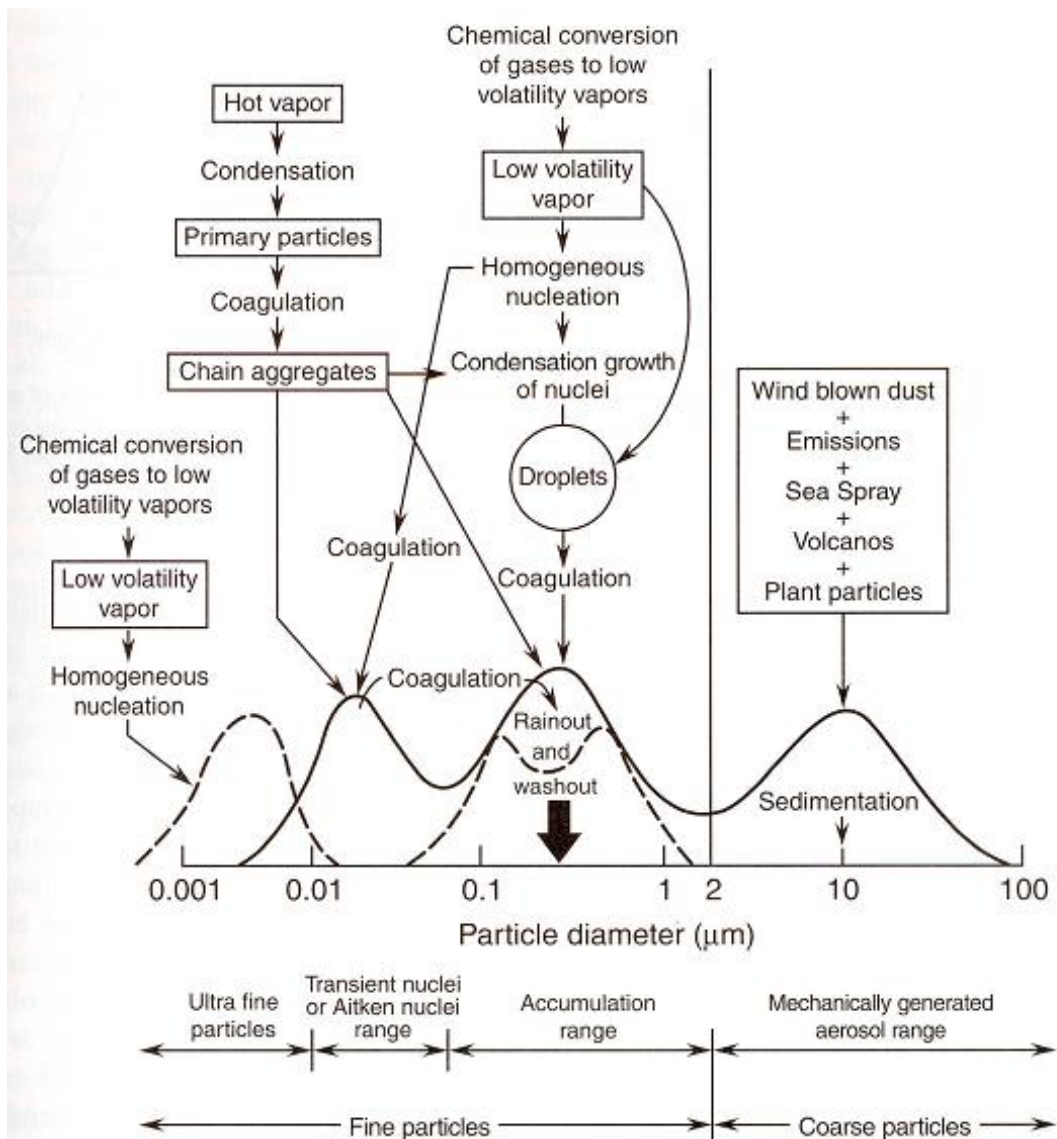


Figura 1: Esquema da distribuição de tamanho de aerossol atmosférico mostrados em quatro modos. Adaptado, FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000.

Tabela 1. Propriedades de partículas finas e grossas (adaptado de ENVIRONMENTAL, 2013).

| | Modo Fino | Modo Grosso |
|-------------------------|--|---|
| Formado de: | Gases e vapores | Partículas grandes sólidas/gotas |
| Tipo de processo | Reação química; nucleação; condensação; coagulação; evaporação de gotículas; gotas de nuvens que absorveram gases que reagem entre si. | Quebra mecânica (p.e. abrasão, raspagem, moagem de superfícies); evaporação de sprays; suspensão de poeiras. |
| Composição | Sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+), íon hidrogênio (H^+), carbono elementar; compostos orgânicos (p.e., HPAs); metais (p.e. Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe); partículas não solúveis em água (p.e. CaCO_3 , SiO_2) | Poeira resuspendida (p.e. poeira de solo, de ruas e estradas); cinzas de carvão e de óleo combustível, óxidos de metais (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3); CaCO_3 , NaCl, sal marinho; pólen, esporos; fragmentos de plantas e animais. |
| Solubilidade | Largamente solúvel em água, higroscópico e deliquescente. | Pouco solúvel e não higroscópico |
| Fontes | Combustão de carvão, óleo, gasolina, diesel, madeira; produtos de transformações atmosféricas de NO_x , SO_2 e compostos orgânicos incluindo espécies biogênicas (p.e. terpenos) processos a alta temperatura, como fusão, preparo de aço, etc. | Resuspensão de poeira industrial e solo depositado sobre estradas; suspensão de solos mexidos (p.e. fazendas, estradas não pavimentadas); fontes biológicas; construção e demolição; queima de óleo e carvão; spray marinho. |
| Tempo de vida | Dias até semanas | Minutos até horas |
| Transporte na atmosfera | De 100 a 1000 quilômetros | < 1 até 10 quilômetros |

1.2. Concentração e distribuição numérica das partículas

O aerossol pode ser avaliado sob o aspecto de concentração em massa ou número de partículas por unidade de volume de ar em função do diâmetro da partícula. Ou ainda sob o aspecto de somatória de superfície ativa ou volume em função do diâmetro da partícula. Para áreas urbanas, a distribuição idealizada da massa de MP atmosférico é bimodal, com um modo de partículas finas entre 0,1-1,0 μm com um pico a $\sim 0,4 \mu\text{m}$, e o modo das partículas grossas entre ~ 3 -50 μm com um pico a $\sim 7,0 \mu\text{m}$. A concentração em número de partículas apresenta a maior cumulação na faixa de tamanho 0,001-0,1 μm com pico a 0,01 μm e um ombro perto de 0,1 μm . Para a área superficial, modos de acumulação ocorrem na fração de

partículas ultrafinas ($<0,01-0,1 \mu\text{m}$), finas ($0,1-1,0 \mu\text{m}$) e grossas ($1,0-10 \mu\text{m}$), com o modo de acumulação para as partículas finas predominante em regiões de ar poluído. A distribuição idealizada de volume é bimodal, com faixas de $0,1-1,0 \mu\text{m}$ e $1,0-50 \mu\text{m}$ (Figura 2, SEINFELD e PANDIS, 1998).

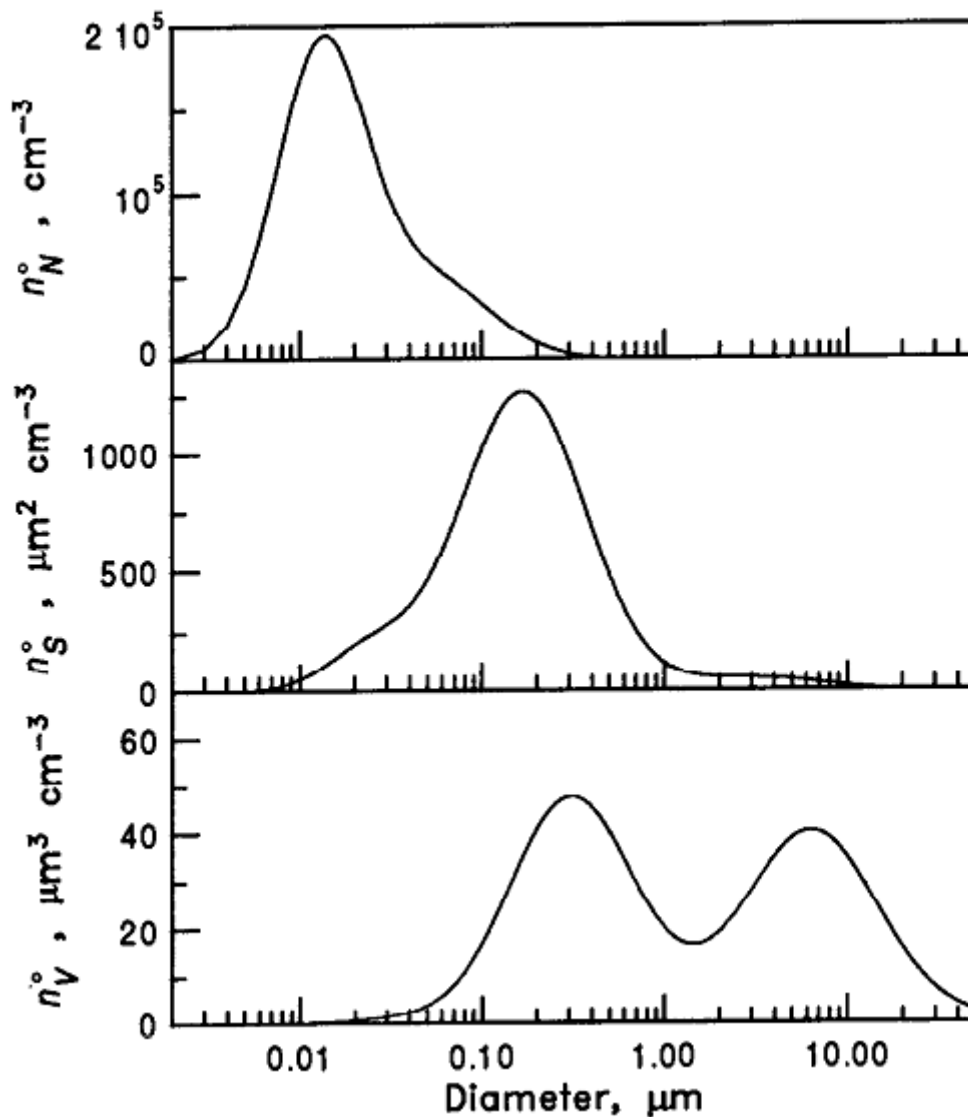


Figura 2: Distribuição típica de aerossol urbano em relação ao número, superfície e volume de acordo com o diâmetro (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Existem vários tipos de instrumentos de monitoramento de aerossol por leitura direta e dentre eles os contadores ópticos de partículas. Estes equipamentos possuem um pequeno volume para detecção que é focalizado por uma lâmpada incandescente ou laser. A luz incidente na partícula é dispersa do caminho de origem e a luz dispersada por ser detectada por um sensor como um fotomultiplicador. O sinal não depende somente do índice de

refração, mas também do tamanho da partícula. (BOOKER, 1998; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Este equipamento é normalmente útil quando as faixas de tamanho das partículas variam de 0,1 a 15 μm de diâmetro. Partículas muito pequenas podem ocupar simultaneamente o volume de detecção e assim subestimar a contagem do número de partículas e superestimar o tamanho médio das partículas. Esses erros são conhecidos como erros de coincidência e ele associado com intensa diminuição do sinal é um dos motivos de este tipo de equipamento não ser útil na medida de partículas com diâmetros menores que 0,1 μm (BOOKER et al, 1998).

Filayson-Pitts e Pitts (2000) mostram em seu livro um sumário adaptado (Figura 3) das faixas de tamanho de partículas que são mensuradas pelas diferentes técnicas analíticas, mostrando que a escolha da técnica é intimamente dependente do tamanho da partícula de interesse.

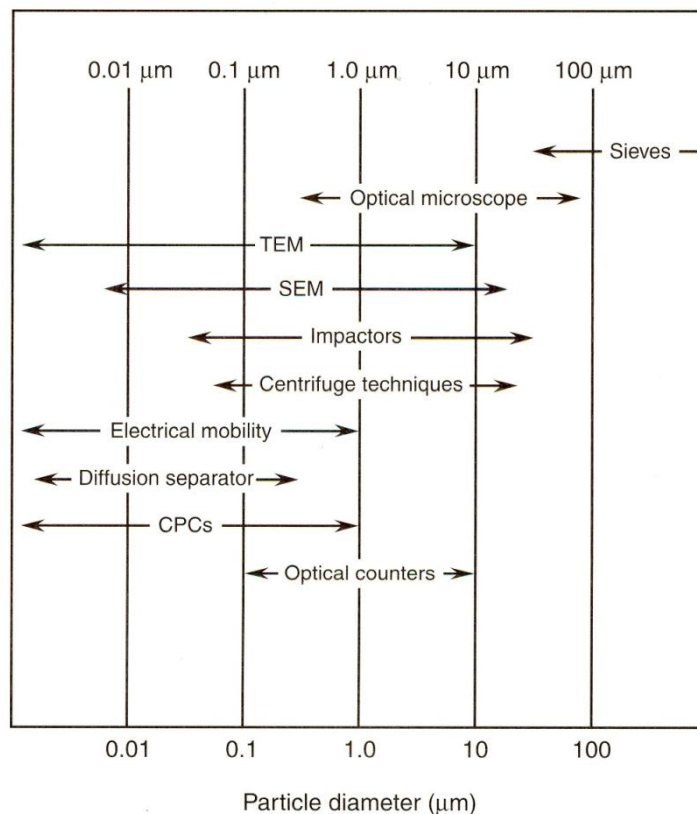


Figura 3. Sumário das faixas de tamanho de partículas que são mensuradas por diversas técnicas analíticas. (TEM, microscopia eletrônica de transmissão, do inglês *transmission electron microscopy*. SEM, microscopia eletrônica de varredura, do inglês *scanning electron microscope*. CPCs, contadores de partículas por condensação, do inglês *condensation particle counter*. (FILAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

1.3. Partículas Primárias

Partículas primárias são aquelas emitidas diretamente da fonte para atmosfera. Processo de combustão produz partículas primárias por vaporização de compostos seguida por processo de condensação. A principal fonte em área urbana são as emissões de exaustão de veículos, particularmente de veículos a diesel (que emitem cerca de 30 a 70 vezes mais partículas primárias carbonáceas que os veículos movidos à gasolina e equipados com conversores catalíticos). Outras emissões são combustão de biomassa, assim como fontes industriais, atividades urbanas e atividades comerciais. As partículas primárias podem conter carbono elementar, hidrocarbonetos incluindo HPAs, compostos oxigenados e espécies inorgânicas como sulfatos, nitratos e muitos outros elementos traços (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Emissões primárias significativas são provenientes do uso de transporte (não considerando exaustão do escapamento) e tem origem nos desgastes de pneus, freios e embreagem, atrito e desprendimento devido ao uso de superfície de estradas, corrosão de veículos e estruturas de autoestradas e ressuspensão de poeira de estrada. As partículas ressuspensa pelo movimento dos veículos contem material de muitas fontes, incluindo: produtos de exaustão de veículos, resíduos de pneus e frenagem, poeiras e resíduos da abrasão de superfície de rodagem, restos de vegetação de material industrial e material depositado proveniente de outras localidades.

Partículas grossas incluem uma variedade de componentes, que podem ser de origem natural ou antrópica, como materiais de construção, cimento, areia e cal. Partículas suspensas do solo pelo vento para a atmosfera compreendem uma mistura heterogênea de materiais, desde componentes do solo, como materiais provenientes de outras regiões. Nestas partículas a concentração dos elementos formadores do solo como cálcio, silício, alumínio e ferro aumenta com o aumento do tamanho da partícula, particularmente acima de 2,5 μm .

Em condições de tempo seco, grande quantidade de partículas grossas provenientes do solo e vias públicas entram na atmosfera, resultado de turbulências do vento e movimento de veículos. Já a concentração de partículas finas ($\text{PM}_{2,5}$) usualmente decrescem com o aumento da velocidade do vento, resultado de efeito da diluição.

Partículas biológicas primárias variam amplamente de tamanho e morfologia, e estas incluem polens, esporos, bactérias e vírus, bem como fragmentos de vários organismos. Os grãos de pólen são normalmente maiores que 10 μm e esporos de fungos maiores que 5 μm , entretanto desintegrações mecânicas de grãos podem produzir partículas menores que 1 μm . Bactérias possuem diâmetro de cerca de 1 μm , e vírus possuem diâmetro ao redor de poucos nanômetros, e assim podem contribuir com aerossóis nas faixas finas e ultrafinas. Em termos de número de distribuição, a razão de partículas biológicas do total de partículas tem sido encontrada em torno de 0,1 considerando a faixa de 0,4-10 μm (MATTHIAS-MASER e JAENICKE, 1995) com uma contribuição ao redor de 10% para a massa de partículas na faixa de 2,5 – 10 μm . Porém, este valor pode variar devido à ação de fontes locais que podem atuar com intensidade diversa para diferentes regiões.

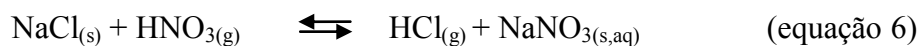
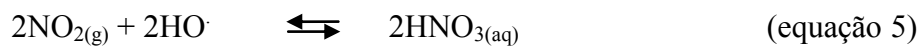
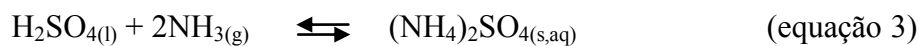
Emissões provenientes de agricultura ocorrem durante o manejo da terra, como aragem, aplicação de fertilizante e colheita, assim como a queima de resíduos e biomassa durante a limpeza da terra. Os particulados provenientes dos vários tipos de combustão do solo e da matéria biológica tem alta emissão durante os períodos secos do ano, assim como durante os períodos de colheita e estações de queima de resíduos de biomassa (MACHADO et al, 2008).

1.4.Partículas secundárias

Partículas secundárias são formadas e podem crescer como resultado de reações entre moléculas de gases, condensação de vapores em partículas preexistentes, reações envolvendo gases absorvidos para o interior de gotas líquidas. Nucleação homogênea resulta de reação em fase gasosa enquanto que nucleação heterogênea ocorre quando um aerossol preexistente está envolvido no processo de crescimento da partícula. Processos de nucleação homogênea aumentam a concentração do número de aerossóis, enquanto que os processos heterogêneos aumentam o tamanho e modificam quimicamente as partículas preexistentes de aerossóis.

Como exemplo mais comum podemos citar gás SO_2 que é absorvido por gotículas com formação de ácido sulfuroso (H_2SO_3) que é oxidado para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) (equação 1). Esta reação é lenta em atmosfera escassa em outras espécies químicas, mas em presença de material particulado contendo íons metálicos (por exemplo, ferro III, manganês II), ela tem a velocidade aumentada de 10 a 100 vezes devido à presença destes catalisadores metálicos e/ou outros agentes oxidantes (ALLEN et al, 2004). A gotícula contendo H_2SO_4

pode absorver amônia gasosa (NH_3) e formar o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) (equação 2) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (equação 3)). Partículas de nitrato de amônio (NH_4NO_3) (equação 4) são formadas de modo similar pela oxidação do dióxido de nitrogênio a ácido nítrico (HNO_3) (equação 5). Uma ampla variedade de compostos é emitida por vegetação, que inclui isopreno, terpeno, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, alcoóis, alquenos e alcanos (HEWITT e DAVISON, 1998), embora estas partículas sejam primárias, a oxidação destes compostos orgânicos voláteis, de origem natural, formam como produtos secundários aldeídos e ácidos carboxílicos. Aerossóis orgânicos podem ser formados substancialmente em regiões com grande extensão de vegetação (PANDIS et al, 1991). Como estes aerossóis são formados progressivamente durante transportes de massa de ar, as concentrações tendem a ser espacialmente uniformes. A proporção relativa de sulfatos e nitratos depende das fontes regionais e do movimento das massas de ar sobre e através das regiões onde ocorrem as emissões, assim como de processos envolvendo a química atmosférica e que acontecem durante o transporte desses materiais. Reações bastante comuns envolvendo o cloreto de sódio ocorrem em regiões litorâneas (equações 6 e 7) (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).



A concentração numérica de aerossol na atmosfera varia bastante podendo alcançar concentrações altas entre 10^7 e 10^8 m^{-3} (SEINFELD e PANDIS, 1998). O efeito mais claramente observado é na redução da visibilidade (MALM et al., 1994) quando os aerossóis são encontrados em altas concentrações, principalmente de partículas cujos tamanhos são comparáveis àqueles do comprimento de onda da luz visível, o que faz com que atuem

principalmente como pequenos pontos de luz, devido ao efeito de espalhamento ou como pontos negros devido ao retroespalhamento da luz (SEINFELD e PANDIS, 1998).

O aerossol junto à atmosfera tem papel fundamental na capacidade do planeta em armazenar energia na forma de calor e desta forma mudanças na sua composição afetam diretamente o clima do planeta de forma regional ou mesmo global (INTERNACIONAL ... 2007)

As espécies químicas que modificam o balanço de energia dentro da atmosfera são emitidas por fontes primárias (emitidas diretamente da fonte) ou fontes secundárias (produtos de reações que ocorrem no interior da atmosfera entre gases e partículas) (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000; SEINFELD e PANDIS, 1998).

Os gases e as partículas podem ter ação local quando estas têm curto tempo de residência na atmosfera, mas podem ter uma ação mais regional ou global quando apresentam tempos de residência maiores (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009). O tempo de residência dos gases e partículas na atmosfera é resultado de suas propriedades físicas e químicas. Gases poucos reativos e poucos solúveis em água possuem maior tempo de residência na atmosfera. Partículas presentes nos aerossóis que possuem diâmetro médio dentro do intervalo de tamanho de aproximadamente 0,1-1,0 μm possuem alto tempo de residência e podem ser transportados por distâncias de até milhares de quilômetros (LIU e MAUZERALL, 2007).

1.5. Contribuição de fontes diversas.

A contribuição de partículas primárias para a formação do aerossol atmosférico pode ser quantitativamente estimada quando se considera as diferentes fontes de emissão. Entretanto, a contribuição de todas as fontes incluindo partículas secundárias é complexa e requerem diferentes aproximações. O modelo receptor identifica as contribuições das maiores fontes para a massa de aerossol total a partir de medidas atmosféricas e por consideração da covariância entre diferentes parâmetros medidos. A variável origem da matéria atmosférica particulada de diferentes fontes que entram e saem da atmosfera podem ser previstas com a utilização desses modelos. Mas o modelo é limitado quando não são caracterizados os tempos de vida das diferentes frações de partículas da atmosfera. Além do mais, a formação de aerossóis secundários a partir de reações envolvendo seus compostos precursores é bastante

complexa (GIBSON, et al, 2007). Detalhes químicos são bem estabelecidos, no caso de nitratos e sulfatos, mas não para produção de outros aerossóis secundários.

1.6. Aerossol e o clima

Em relação aos aerossóis que aumentaram significativamente nos últimos 100 anos, decorrente principalmente de emissões antrópicas, diversos efeitos foram associados a eles, como diminuição da visibilidade (MALM et al, 1994), alteração no balanço radiativo da Terra (IPCC, 2007), no albedo, devido aquelas partículas capazes de atuarem como ANN (agentes nucleadores de nuvem) (RAMANATHAN et al., 2001; TANG e MUNKELWITZ, 1993, 1994) e mesmos nos processos de precipitação (ALBRECHT, 1989; PINCUS e BAKER, 1994; TWOMEY, 1977). Diversos problemas também associados à saúde foram relacionados aos efeitos da presença de material particulado, em especial os mais finos, como doenças cardio respiratórias, que têm sido cada vez mais relatadas por diversos autores (GOUVEIA e FLETCHER, 2000; MARTINS et al., 2002; POPE III e DOCKERY, 2006; OSTRO et al. 2007; GUSJAR et al. 2010)

No presente momento, ter as atividades antrópicas como principal protagonista na mudança climática global em curso é um fato praticamente incontestável, ficando apenas a dúvida com relação à intensidade com que a mudança climática poderá afetar o planeta, principalmente no que diz respeito aos efeitos causados pelos aerossóis (ROCKSTRÖM. et al, 2009). Reconhecer e prever como essas mudanças ocorrerão é portanto, um papel importante para a ciência e que poderá resultar em benefícios para a humanidade. A composição química e propriedades físicas dos gases e aerossóis podem vir a atuar direta e/ou indiretamente no clima local, regional e ainda em nível global. Alguns gases possuem a propriedade de absorver radiação na faixa do infravermelho pela interação desta com ligações químicas e reemitir em comprimento de onda diferente na forma de calor. Moléculas com esta características são consideradas moléculas com comportamento de gás estufa como, por exemplo, CO₂ e o N₂O. Já partículas presentes na atmosfera podem refletir ou absorver a luz solar resultando em um aumento ou diminuição da energia retida pela atmosfera. No caso das partículas, quando a composição é rica em espécies iônicas como sulfato, nitrato e carbono orgânico estas produzem material com cores claras. Já quando a composição é maior em quantidade de carbono inorgânico sua coloração é mais escura. Estas partículas podem desta forma refletir ou absorver luz proveniente do sol (Figura 4) e este efeito influencia o aumento ou diminuição do aquecimento global (REALCLIMATE, 2013). Outro efeito observado, com

relação à composição química das partículas é que espécies iônicas possuem em geral maior afinidade pelo vapor de água e desta forma elas podem atuar como espécies nucleadoras de nuvem de chuva. A formação de nuvens por sua vez pode inferir nos padrões de precipitação.

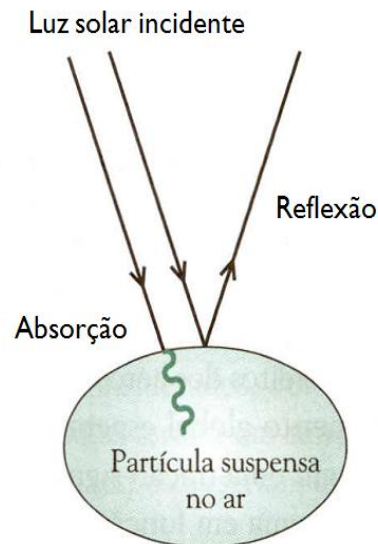


Figura 4: Exemplo de interação entre partícula e luz. Adaptado de BAIRD e CANN, 2011.

1.6.1. Agentes nucleadores de nuvem de chuvas (ANN)

Os aerossóis capazes de atuarem como nucleadores de nuvem de chuva também são conhecidos como agentes nucleadores de nuvem (ANN) e pode influenciar o efeito albedo, o tempo de vida das nuvens e processos de precipitação (RAMANATHAN et al., 2001; TANG e MUNKELWITZ, 1993, 1994 ALBRECHT, 1989; PINCUS e BAKER, 1994; TWOMEY, 1977). Estas espécies de partículas possuem menor diâmetro e servem de superfície para condensação de vapores e dependendo de sua composição química e de condições ambientais (grau de supersaturação de vapor de água, velocidade das correntes de ar, etc.) podem atuar em menor ou maior intensidade como nucleadores de nuvem de chuva.

A uma dada massa de material solúvel na partícula, há um valor crítico de supersaturação de vapor de água no ambiente abaixo da qual a partícula existe em um estado estável e acima do qual cresce espontaneamente para tornar-se uma gota de nuvem com 10 μm ou mais de diâmetro (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Uma abordagem um pouco mais específica foi feita por ROSENFELD e LENSKY (1998), relatando que a extensão do crescimento de partículas higroscópicas, encontradas em nuvens continentais supersaturadas de vapor de água, determinam a proporção de aerossol total que irá realmente atuar como ANN ou permanecer como aerossol em ar intersticial de nuvens. A precipitação úmida ocorre devido à difusão e coalescência de gotículas de nuvens.

O aumento da concentração em número de aerossol fino (por exemplo, associada à poluição antrópica) que atuam com ANN, aumenta a população de gotas de nuvem, fato que pode limitar o crescimento e o tamanho final alcançado por cada partícula. Isto tem como consequência a redução da supersaturação de vapor de água entre as nuvens, visto que a maior concentração em número de partículas favorece a condensação do vapor, mas inibe o crescimento para formação de gotas maiores (ROSENFELD et al, 2008). Como resultado ocorre um aumento do tempo de vida das nuvens e com possível redução da precipitação em curto prazo (ROSENFELD et al, 2008), ou pode, por outro lado, resultar em chuvas mais intensas pelo acúmulo de maior quantidade de água na atmosfera (MAGRIN et al., 2007, BELL et al., 2008), além de poder intensificar furacões sobre áreas urbanas (NACCARATO et al., 2003). Na Figura 5 (ROSENFELD, 2008) é mostrado um esquema em que é possível observar que no período mais primitivo prevalece a formação de nuvens de pequeno e médio porte, normalmente acompanhada pela frequente precipitação úmida. Isso porque a concentração de aerossóis do tipo ANN é baixa e a competição para receber a umidade da atmosfera é menor, o que favorece o rápido crescimento das partículas para gotas de nuvem e logo em seguida gotas de chuva que então precipitam. Na mesma figura, uma segunda situação representando condições mais atuais, com atmosfera mais carregada de aerossóis, verifica-se a escassez de precipitação, com maior tempo de permanência de gotas de nuvem, consumindo mais tempo para alcançar o estado de gotas de chuvas. Neste caso, o volume de água necessário para fazer com que todas as partículas ANN adquiram condições suficientes para precipitação é bem maior que na situação descrita anteriormente. Consequentemente, quando todas essas partículas precipitam a intensidade de gotas de chuva é grande, caracterizando chuvas mais tempestuosas que aquelas observadas na situação anterior.

É possível que a formação de nuvens possa ser totalmente suprimida na presença de aerossóis provenientes da queima de biomassa, o qual possui alto conteúdo de material absorvente de luz solar (como o carbono elementar) e, portanto atuando como um núcleo de

fonte de calor que dificulta a condensação do vapor de água além de aquecer a atmosfera (KOREN et al, 2004).

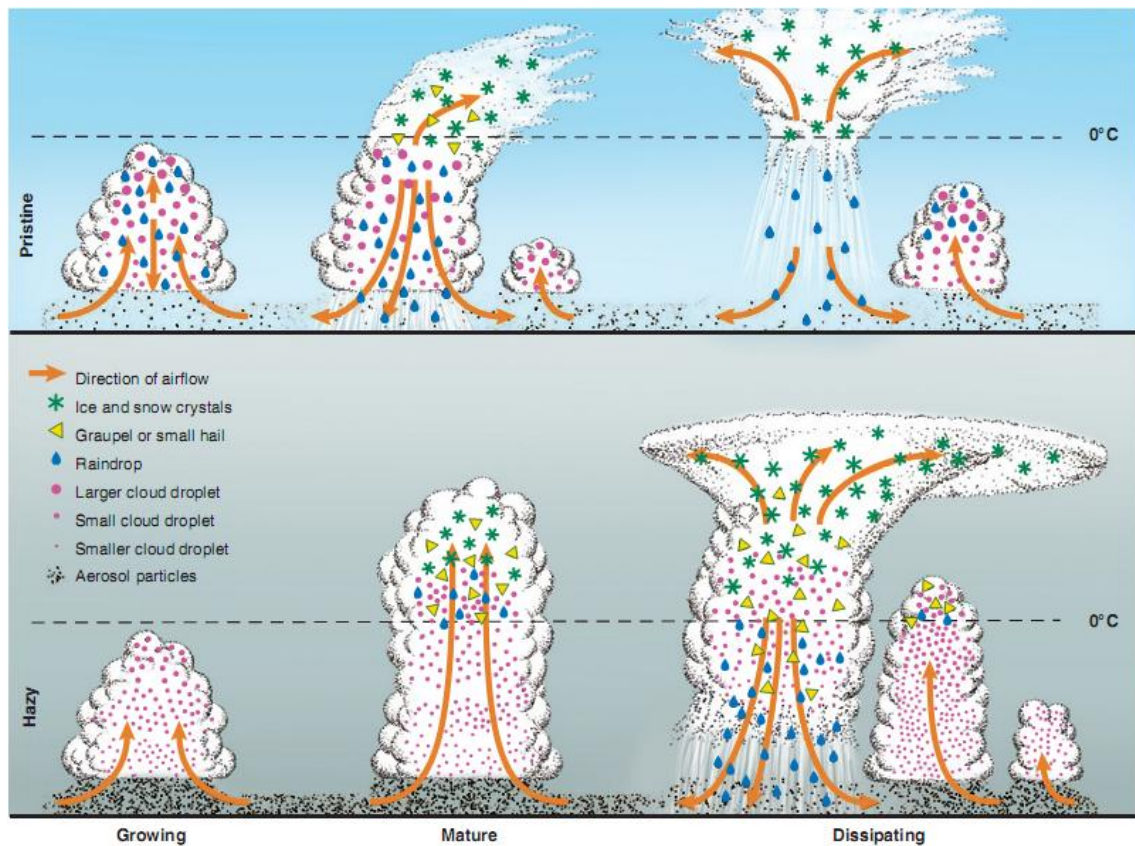


Figure 5: Esquema da formação de nuvens e precipitação em ambientes com diferentes concentrações de núcleos de condensação. (ROSENFELD, 2008.)

1.6.2. Aerossol e os padrões de precipitação

É provável que o maior impacto para a sociedade humana e para o ambiente natural, dentre as alterações climáticas, será devido às mudanças no ciclo hidrológico (INTERNATIONAL..., 2007), influenciando a distribuição e disponibilidade de água doce, bem como o nível de água do mar. Por sua vez isso trará consequências diretas para o uso humano de fontes de água para fins de agricultura, industrial, fins domésticos e geração de eletricidade. Algumas evidências sugerem que existam conexões entre a intensificação das atividades humanas e possível mudança das características físicas e químicas de aerossóis atmosféricos gerados por estas atividades (ALLEN et al. 2004; CHOI e CHAN, 2002; ROCHA et al. 2005, FREUD et al. 2008, PÖSCHL et al, 2010), que afetam a formação de nuvens e conseqüentemente os padrões de precipitação.

Freud et al (2008) demonstrou recentemente que na região da Amazônia, na presença de aerossol de queima de biomassa, nuvens convectivas requerem um desenvolvimento vertical de ~4 km para que a precipitação ocorra, comparado a 1~2km para nuvens em ar limpo (ausência de aerossol de queima de biomassa). A profundidade de nuvem requerida para a precipitação ocorrer aumentou 350m para cada 100 cm³ de aumento do número de população de aerossóis formadores de nuvem. Pöschl et al (2010) também indicaram a importância da fonte emissora de aerossol na formação de ANN e precipitação, importantes para a sustentação do ciclo hidrológico. Estes resultados mostram claramente a existência de uma ligação entre a emissão de aerossóis e precipitação de nuvens convectivas. Assim, há fortes razões para supor que aerossóis antrópicos podem ter uma influência similar na formação de nuvens e precipitação em outras regiões tropicais e subtropicais.

1.7.Local de estudo e legislação sobre queima de palha de cana-de-açúcar.

O Estado de São Paulo ocupa uma área de 248 209 426 Km² no Brasil e que possui mais de 40 milhões de habitantes. O produto interno bruto de 2009 foi de 902,7 bilhões de reais (cerca de 550 bilhões de dólares) resultado de uma economia diversificada (INSTITUTO ..., 2011). Existe um deslocamento da atividade industrial em direção ao interior do estado especialmente ocorrendo ao longo das principais rodovias (SÃO PAULO..., 2013). As principais emissões provenientes de atividades de transporte e industriais são relativamente constantes ao longo do ano. A produção agrícola é diversificada e mantida ao longo do ano. A principal cultura agrícola em área plantada é a da cana-de-açúcar. O verão é a estação de chuvas e fora deste período ocorre a colheita da cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool. Durante a colheita da cana-de-açúcar é usual a prática de queimar o excesso de folhas parcialmente secas para facilitar o corte manual. Esta atividade é reconhecida como sendo de alto impacto ambiental e em especial para a atmosfera resultado da emissão de gases e partículas (ROCHA, et al. 2003; ALLEN et al. 2004; MACHADO et al. 2008).

O decreto número 47 700, de 11 de março de 2003, regulamentou a Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, que dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar. Neste decreto foi estabelecido que eliminação da queima da palha ocorresse até 2021 em áreas mecanizáveis e em 2031 em áreas não mecanizáveis, com declividade superior a 12% e ou menor que 150 hectares. A UNICA, representando a indústria paulista produtora de açúcar, etanol e o Governo do Estado de São Paulo, assinaram posteriormente, no dia 4 de

junho de 2007, o Protocolo Agroambiental do Setor Sucroalcooleiro no qual é antecipada para 2014 a eliminação da queima em áreas mecanizáveis e em 2017 para outras áreas.

Também o interior do Estado de São Paulo sofre uma forte mudança decorrente da pressão das novas indústrias com consequente aumento das atividades de transporte e nas áreas agrícolas. Essas mudanças ocorrem principalmente no procedimento de produção de açúcar e álcool. Por um lado, a queima da biomassa em área aberta vem diminuindo, mas por outro a geração de energia por queima controlada da biomassa em termelétricas vem aumentando. Isto resulta em consequentes fortes mudanças na pressão exercida sobre o ambiente. Emissões de gases e partículas para a atmosfera estão mudando em qualidade e possivelmente em quantidade. Reconhecer previamente as possíveis consequências destas mudanças pode ser importante para a sociedade não só sob o aspecto ambiental, mas econômico, social e de saúde.

A fim de adquirir mais dados e informações que permitam a compreensão destas alterações atmosféricas ocasionadas pelas mudanças nas emissões dos aerossóis na região de Araraquara buscou-se no presente trabalho caracterizar química e fisicamente o aerossol atmosférico no período entre 2010 e 2012. Mais do que obter a caracterização atual do aerossol na região, este trabalho é fundamental para que seja possível a comparação com dados referentes aos períodos anteriores e também para aqueles dados que podem e devem vir a serem adquiridos no futuro. Essas comparações podem gerar, principalmente, respostas quanto ao real impacto no ambiente e na economia. Pois muitas vezes algumas medidas para contenção de emissão de aerossol (como é o caso da proibição da queima da palha de cana), pode gerar outras alternativas tão emissoras quanto a primeira (como pode ocorrer com o aproveitamento da biomassa para queima e geração de energia).

Assim, com o intuito de efetuar a caracterização do aerossol regional o presente trabalho buscou determinar os íons solúveis majoritários contidos no material particulado. Isso porque estas espécies estão fortemente associadas à absorção de água e consequentemente à formação de nuvens e precipitação de chuva. Além disso, também buscou-se correlacionar estes íons com o tamanho e número de partículas, a fim de sugerir e mesmo identificar suas diferentes fontes e como já citado, discutir sua capacidade de absorver água e eventualmente nuclear nuvens de chuva. A partir dos dados adquiridos, e comparando-se com outros dados de anos anteriores a cerca do aerossol da região, também se discutiu

como estas mudanças afetaram no tipo e na intensidade de emissão de aerossóis ao longo dos últimos dez anos na região.

2. OBJETIVO

Reconhecer o papel da composição química do aerossol e condições de umidade relativa do ar na capacidade de crescimento das partículas. Verificar o efeito das mudanças no perfil qualitativo e quantitativo das emissões de material particulado na atmosfera na região de Araraquara. Inferir como as mudanças no padrão de emissão podem afetar em longo prazo a capacidade de crescimento das partículas.

3. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS

3.1. Local e período de estudo.

3.1.1. Araraquara

As medidas diretas do material particulado e amostragens de aerossol foram executadas no Campus da UNESP (Araraquara – SP) (Figura 6). Araraquara está estrategicamente localizada no centro do estado de São Paulo, a aproximadamente 280 km da capital paulista. Têm como coordenadas geográficas $21^{\circ}47'37''$ (latitude sul) e $48^{\circ}10'52''$ (longitude oeste), com uma altitude média de 646 metros em relação ao nível do mar. O local de amostragem está a 6 km do centro da cidade, à sudoeste da área urbana, e a 2km da Rodovia Washington Luiz que dá acesso a cidade de São José do Rio Preto e, no sentido oposto, às rodovias Anhanguera e Bandeirantes. A cerca de 100 metros atrás do ponto de amostragem há um trecho de uma antiga rodovia que não é mais utilizada atualmente. Às margens desta rodovia, bem como em torno, nas proximidades do local de amostragem, há grandes áreas destinadas à agricultura, em especial ao cultivo de cana-de-açúcar.

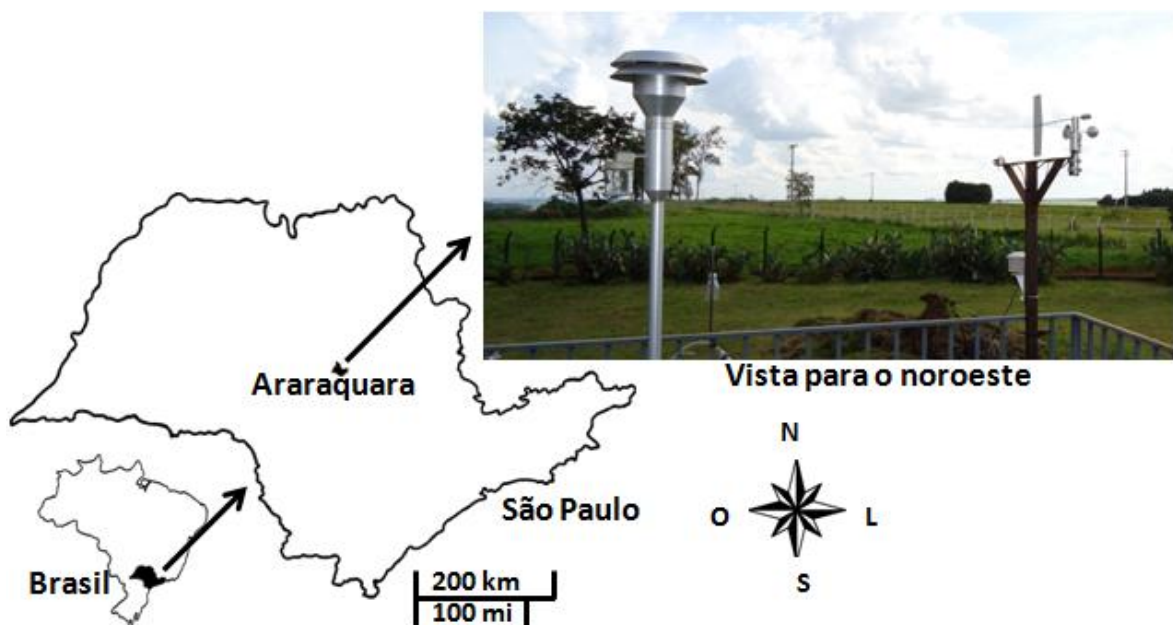


Figura 6. Local de estudo.

No local de amostragem há uma pequena instalação de alvenaria (Figura 7) onde são armazenados todos os equipamentos utilizados. Os sistemas de filtração (suportes e filtros) foram fixados a aproximadamente 3m do solo, na parte superior desta estação de amostragem.



Figura 7: Estação de medidas e amostragens de aerossóis em Araraquara- SP.

As medidas diretas e amostragens de aerossóis foram efetuadas de maio de 2010 a fevereiro de 2012. Sendo que no mês de agosto de 2010 foi realizada uma campanha intensiva na cidade de Ourinhos – SP.

3.1.2. Campanha de estudo na região de Ourinhos –SP.

A campanha de estudo intensivo foi desenvolvida de 4 a 28 de agosto de 2010 dentro do município de Ourinhos (22°94'96.70'' S, 49°89'55.26''O) no Estado de São Paulo, Brasil, em região também conhecida por sua grande produtividade de cana-de-açúcar. As coletas foram realizadas em um campus experimental da UNESP a cerca de 5 km do centro urbano da cidade.

As medidas realizadas nesta campanha foram as mesmas descritas para a região de Araraquara. Porém o diferencial desta campanha foi o número significativo de equipamentos para avaliação meteorológica e da física da atmosfera. Por exemplo, LIDAR e SODAR.

Os parâmetros meteorológicos medidos próximos à superfície (temperatura, umidade relativa e vento) foram adquiridos da Estação Meteorológica Automática (EMA) do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), instalada na unidade. As medidas eram feitas a cada 5 segundos, de modo que o valor "instantâneo" divulgado refere-se à média de um minuto (de 12 valores de medidas) (INSTITUTO ..., 2013). Estes dados foram trabalhados junto aos dados referentes de propriedades químicas e físicas dos aerossóis utilizando análise de Cluster Aglomerativa Hierárquica (CAH) e Análise dos Componentes Principais (ACP) conforme o item 3.6.

3.2. Coleta do material particulado total.

A coleta do material particulado total, ou TSP (total suspended particle) foi realizada utilizando-se amostradores do tipo *low-vol.* (baixo volume) com vazão de amostragem de 8,5 a 10,0 L min⁻¹ com a utilização de filtros de politetrafluoroetileno (TEFLON) provenientes da Whatman com 47 mm de diâmetro e 1µm de porosidade. Os filtros foram utilizados diretamente da embalagem sem prévio tratamento. Em todas as amostragens tomou-se o cuidado de sempre posicionar a face fosca do filtro para o sentido de deposição do material particulado. A Figura 8 apresenta fotos do amostrador.

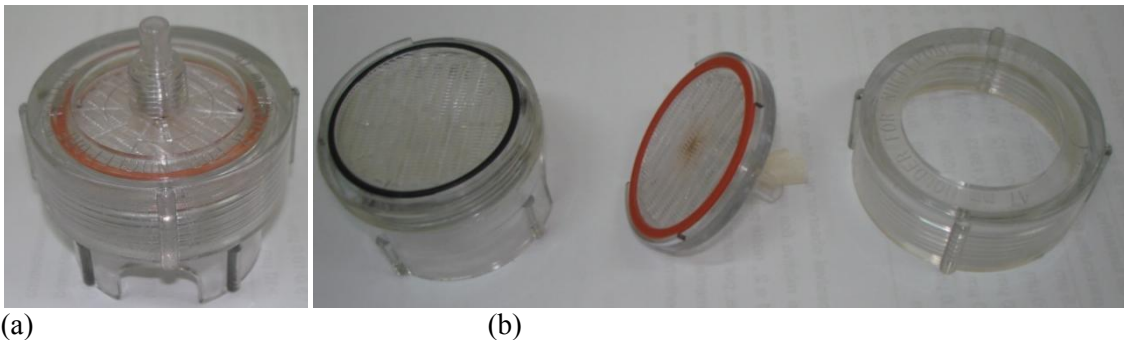


Figura 8: a) Amostrador “*low-vol*” montado; b) partes integrantes de amostrador.

Para limpeza dos amostradores (suportes), estes foram desmontados de modo que as duas grades, que ficam em contato direto com os filtros, foram removidas e somente estas duas partes foram lavadas com sabão neutro (Extran) e então submergidas em água milli-Q por 30 min. Após este período a água foi trocada e o procedimento repetido por mais 3 vezes. As demais partes dos suportes foram submergidas diretamente em água milli-Q por cerca de 30 minutos. Após este período a água foi trocada e o procedimento repetido. Os suportes foram então deixados sobre papel alumínio em ambiente limpo até a completa secagem.

Para o estudo proposto a amostragem foi dividida em dois períodos, diurno e noturno, sendo realizada em média das 10h30min às 16 horas e das 20 horas às 6h30min, respectivamente, sempre nos mesmos dias da semana (terça e quinta-feira). A separação entre coleta dia e coleta noite é necessária porque os processos de emissão e reações na atmosférica são bastante distintos entre os dois períodos. Em virtude da legislação vigente, é proibido a queima da palha da cana durante o dia, sendo que a emissão de aerossol por esta fonte é, ou deveria ser, maior no período noturno. Por outro lado, fontes decorrentes de atividades industriais e rodoviárias são menores durante a noite e mais intensas durante o dia. Além disso os horários para amostragem foram escolhidos a fim de se evitar a inclusão de dados referentes aos períodos intermediários, facilitando assim, a interpretação dos dados.

Os filtros contendo as amostras foram dobrados ao meio, inseridos em envelopes plásticos com fechamento tipo *zip* e guardados refrigerados a temperatura próxima de -14°C .

Para extração dos íons solúveis componentes do material particulado foi feita prévia solubilização das espécies em água. Para isso os filtros foram colocados em tubo de centrífuga de 50 mL e tratados com 500 μL de álcool isopropílico e 9,5 mL água deionizada, sendo então submetido à agitação mecânica por 40 min.

3.3. Equipamento e condições de análises cromatográficas.

Para determinação dos íons contidos nos extrato aquoso utilizou-se um cromatógrafo de íons de marca DIONEX, modelo DX-120, com sistema de eluição isocrático, supressão autorregenerativa, detector de condutividade e sistema automático de amostragem.

As colunas utilizadas foram IonPac AS14 4mm para ânions e CS 12A 4mm para cátions, com as respectivas colunas de guarda IonPac GS-14 4mm e GS-12 4mm. Como eluente foram utilizadas as soluções de H_2SO_4 12 mM para cátions (fluxo de 0,75-0,80 mL min^{-1}) e de Na_2CO_3 5mM / NaHCO_3 1,0 mM para ânions (fluxo de 0,95 a 1 mL min^{-1}).

O tempo médio de corrida para separação dos cátions foi de 14 minutos e para os ânions 20 min. Como se trata de um sistema de eluição isocrático não é possível a separação do acetato e formiato, de modo que os resultados para estas espécies foram das como acetado-formiato. Para obtenção das principais figuras de mérito (limite de quantificação, limite de detecção, coeficiente de correlação e sensibilidade) foram construídas curvas analíticas para cada um dos íons analisados. Para a construção da curva foram analisados 7 pontos de

concentração em triplicata nas seguintes concentrações: 0,2; 0,8; 1,4; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 ppm. A partir das equações das respectivas curvas obteve-se o coeficiente de correlação (R^2) e sensibilidade (coeficiente angular).

Para o cálculo do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) utilizou-se as fórmulas matemáticas:

$$LD=3,3xSb$$

$$LQ=10xSb$$

Onde X é o valor médio de sinal proveniente de 7 brancos e Sb o respectivo desvio padrão.

3.4.Reagente e soluções

Todas as soluções e padrões foram preparados com água milli-Q de ultrapureza (resistividade $>18M\Omega$ a $25^\circ C$). Todos os sais utilizados ($NaNO_2$, KCl , NaH_2PO_4 , $NaOCOONa$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaCl$, $(CH_3COO)_2Mg$, NH_4Cl , CH_3COONa , Na_2SO_4 , $CaCl_2$) foram provenientes da J. T. Baker (fabricados nos Estados Unidos e distribuído pela J.T. Baker do Estado do México, México). O isopropanol proveniente da Tedia (Fairfield, OH, Estados Unidos).

3.5.Quantificação de material particulado atmosférico por faixa de tamanho.

Para quantificação de material particulado atmosférico por faixa de tamanho utilizou-se um contador óptico de partículas TSI AeroTrak, modelo 8240, ligado continuamente e programado para fazer medidas a cada 10 min, pelo intervalo de 2 min. O fluxo de amostragem foi de $28 L min^{-1}$. O ar do ambiente foi transferido para o AeroTrak usando tudo de cobre com 1,0 cm de diâmetro interno e 1,5 m de comprimento utilizando conexões não condutivas fornecidos pela TSI.

O equipamento faz a contagem de partículas em seis faixas de tamanho: de 0,3 a $0,5\mu m$; de 0,5 a $1,0\mu m$; de 1,0 a $3,0\mu m$; de 3,0 a $5,0\mu m$; de 5,0 a $10,0\mu m$ e maiores que $10,0\mu m$. O equipamento foi ajustado para fornecer os resultados em concentração numérica de

partículas por volume (m^3). Os dados foram armazenados no próprio equipamento e periodicamente transferidos para um computador por meio do programa TrakPro Lite V.2.1.

3.6. Parâmetros meteorológicos.

A microestação meteorológica está anexa ao sítio de amostragens e dispõe de anemômetro (tipo concha e pá), pluviômetro, termômetro barômetros, piranômetro solar e medidor de umidade relativa do ar (Figura 11). Todos os parâmetros foram medidos continuamente usando uma sonda integrada a um aquisitor de dados (“data logger” Campbell Scientific modelos HMP50 e CR10, respectivamente). Os dados foram periodicamente transferidos para um computador usando software Campbell’s PC200W (v.3.3).

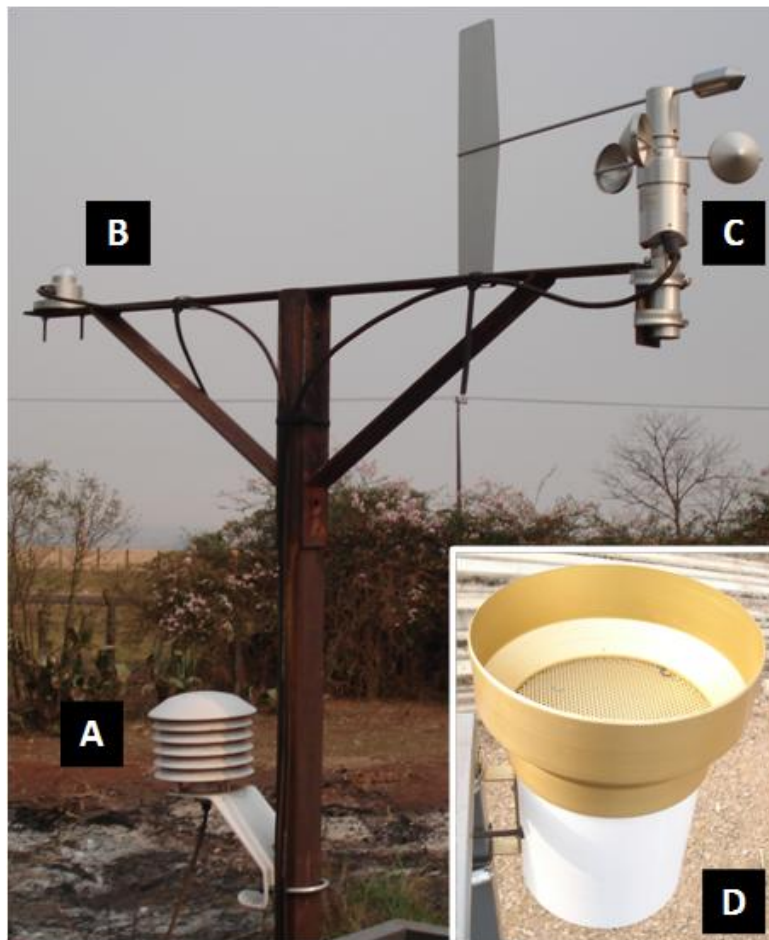


Figura 11: Alguns dos equipamentos utilizados para medida de a) pressão atmosférica e umidade, b) incidência solar, c) velocidade e direção do vento e d) precipitação.

3.7. Avaliações dos resultados utilizando ferramentas estatísticas

Devido ao grande número de dados obtidos neste trabalho foi conveniente a utilização de avaliações estatísticas para ajudar na interpretação dos resultados. Para os estudos estatísticos foi usado o programa XLStat v.2012-2013. Para a Análise de Componentes Principais (ACP) e análise de Cluster Aglomerativa Hierárquica (CAH) foi empregada a correlação do Pearson como índice de similaridade. Períodos quando as amostragens ou falhas analíticas resultaram em substanciais perdas de concentração numérica de aerossol ou dados de composição, foram desconsiderados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Parâmetros Meteorológicos

A Figura 12 apresenta gráficos referentes aos quatro principais parâmetros meteorológicos obtidos para os meses de amostragem nos anos de 2010, 2011 e 2012 na região de Araraquara.

Em relação à temperatura, o mês de agosto de 2010 obteve o menor valor dentro de todo período de estudo, porém os dados deste mês referem-se ao município de Ourinhos-SP, onde foi realizada a campanha intensiva de trabalho com participação de outros grupos colaboradores. Também a umidade relativa neste mês foi maior em 2010 em relação ao ano de 2011.

Os meses onde o vento atingiu maior velocidade média foi setembro de 2010 e julho de 2011, embora a maior velocidade registrada tenha sido no dia primeiro de outubro de 2010, no qual a velocidade alcançou o valor de $8,5 \text{ m s}^{-1}$. O vento pode ser um importante agente na formação de material particulado grosso por ressuspensão do solo, favorecendo o aumento de espécies químicas que podem estar contidas nele.

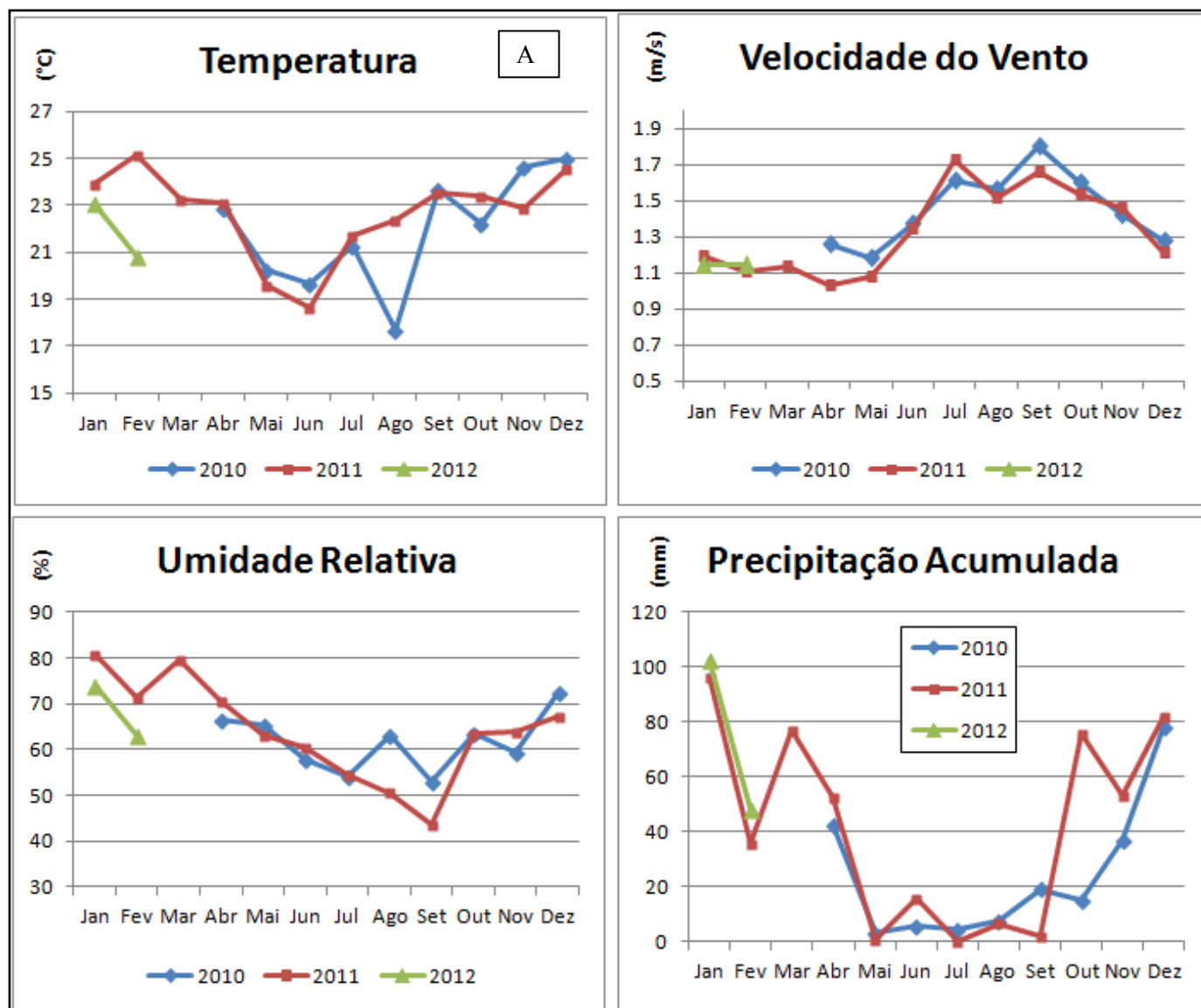


Figura 12. Parâmetros meteorológicos. Médias mensais obtidas ao longo dos anos 2010, 2011 e 2012. A) Temperatura. B) Velocidade do vento. C) Umidade Relativa do ar. D) Precipitação acumulada.

A distribuição de precipitação úmida para os anos de 2010 e 2011 foi semelhante, com exceção dos meses de outubro e novembro de 2011, em que a precipitação úmida acumulada foi superior. Entretanto, é possível ressaltar que em 2011, o mês de setembro, anterior a esses altos valores de precipitação acumulada, foi marcado por períodos de baixa umidade relativa, conforme os dados os dados apresentados na Figura 12.

4.2.Composição química.

Na Tabela 2 são indicadas as figuras de mérito calculadas para o método cromatográfico utilizado. Com exceção do íon amônio, todos os íons obtiveram correlação linear acima de 0,99. Os limites de detecção e quantificação foram adequados para a faixa de trabalho de 0,2 a 5,0 ppm. Nas Figuras 13 e 14 são apresentados os cromatogramas das separações dos ânions e cátions em soluções contendo 0,80ppm de cada espécies.

Tabela 2: Figuras de mérito do método cromatográfico utilizado para cátions e ânions.

| Íon | Equação Linear | R ² | LD (ppm) | LQ (ppm) |
|------------------|---------------------------|----------------|----------|----------|
| Sódio | $y = 7,5 \cdot 10^{-07}x$ | 0,9973 | 0,022 | 0,075 |
| Amônio | $y = 4,2 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9304 | 0,019 | 0,063 |
| Potássio | $y = 1,1 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9966 | 0,022 | 0,075 |
| Magnésio | $y = 8,0 \cdot 10^{-7}x$ | 0,9963 | 0,019 | 0,063 |
| Cálcio | $y = 7,5 \cdot 10^{-7}x$ | 0,9959 | 0,045 | 0,150 |
| Acetado/Formiato | $y = 1,8 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9977 | 0,023 | 0,071 |
| Cloreto | $y = 8,5 \cdot 10^{-7}x$ | 0,9967 | 0,015 | 0,045 |
| Nitrito | $y = 1,6 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9993 | 0,001 | 0,003 |
| Nitrato | $y = 1,8 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9968 | 0,030 | 0,089 |
| Fosfato | $y = 3,0 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9959 | 0,003 | 0,009 |
| Sulfato | $y = 1,5 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9958 | 0,002 | 0,005 |
| Oxalato | $y = 2,2 \cdot 10^{-6}x$ | 0,9982 | 0,001 | 0,004 |

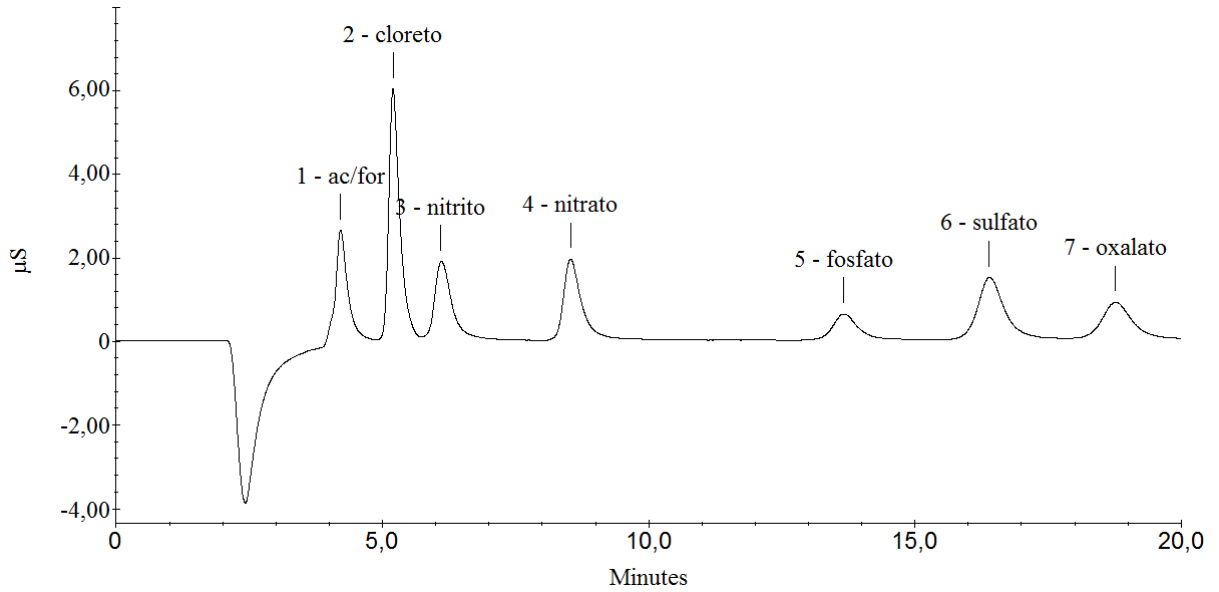


Figura 13: Cromatograma dos ânions analisados utilizando sistema isocrático com Na_2CO_3 5mM/ NaHCO_3 1,0mM como eluente e fluxo de $0,95\text{mL min}^{-1}$. (1 refere-se à banda cromatográfica das espécies acetato e formiato coeluidas).

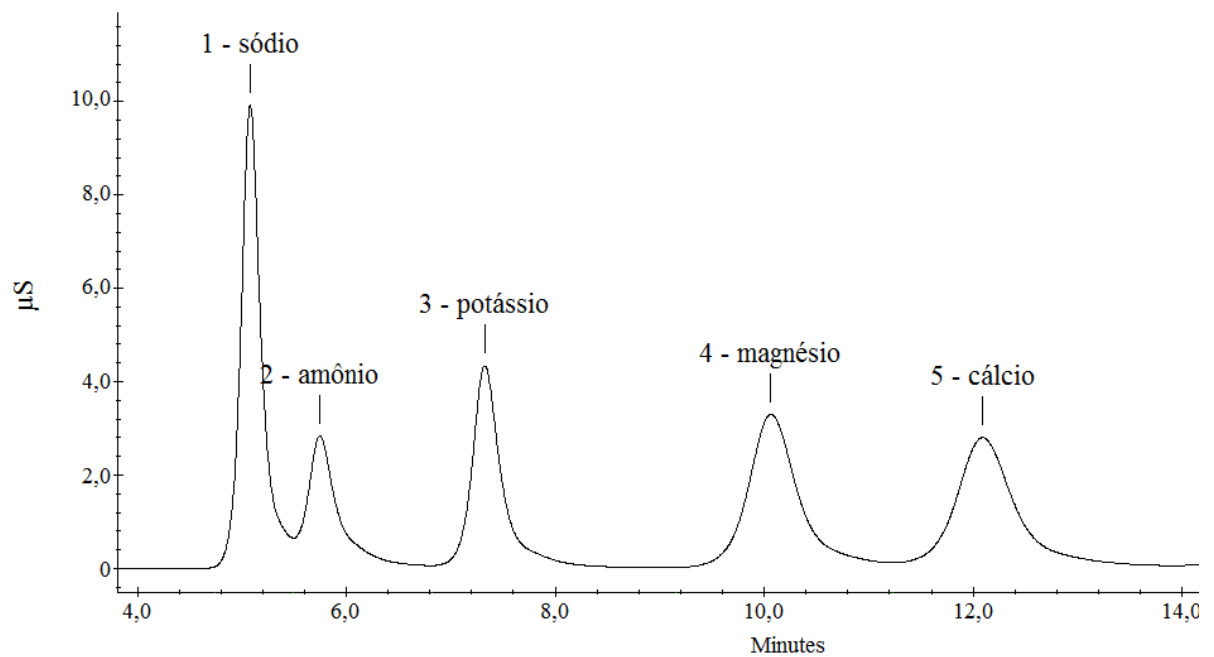


Figura 14: Cromatograma dos cátions analisados utilizando sistema isocrático com H_2SO_4 12mM como eluente e fluxo de $0,78\text{mL min}^{-1}$.

Após as determinações das concentrações dos íons solúveis presentes nos extratos aquosos provenientes dos filtros contendo os aerossóis amostrados, foram calculadas as concentrações dos íons componentes dos aerossóis em ng m^{-3} . Analisando cátions e ânions conjuntamente (Figura 15) sulfato e amônio foram as espécies mais abundantes, com contribuição média no período amostrado de 29 e 24%, respectivamente, dentre ânions e cátions. A contribuição das demais espécies segue a seguinte ordem: nitrato (12%), potássio e cálcio (11%), acetato+formiato (5%), magnésio (3%), sódio e cloreto (2%), oxalato, fosfato e nitrito (<1%).

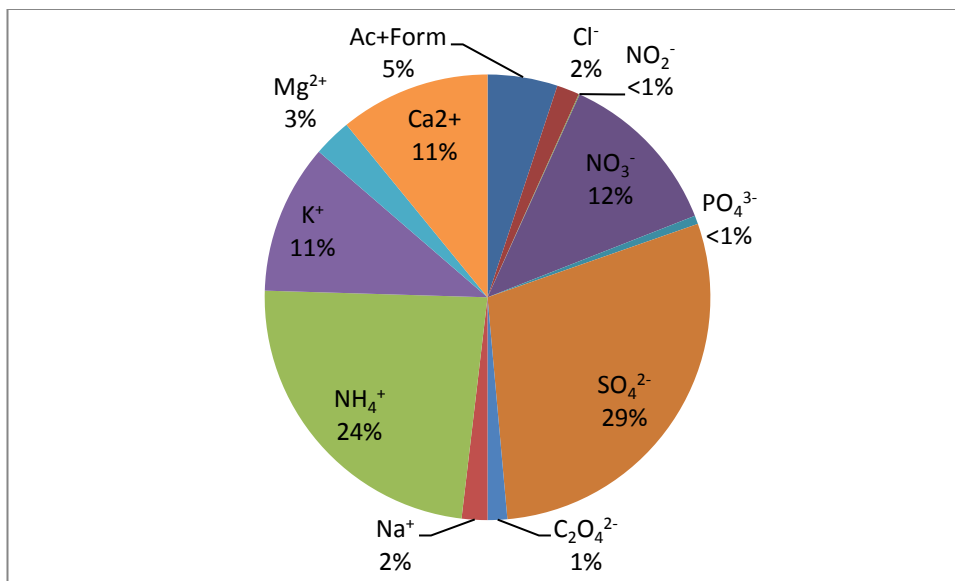


Figura15. Distribuição percentual, em massa, dos íons totais analisados.

O número total de amostras e a média mensal utilizando os dados diurnos e noturnos são apresentados na Tabela 3 e 4. Na Tabela 3 é indicada a contribuição percentual de cada ânion dentre todos os ânions analisados, da mesma forma isso é feito para os cátions na Tabela 4. Para melhor visualização de como variam as concentrações das espécies químicas ao longo do período de amostragem, os dados foram individualmente apresentados nos gráficos das Figuras 16a e 16b. Pode-se observar que no geral todos os íons apresentam um comportamento bimodal para o período maio de 2010 até fevereiro de 2012, com os máximos coincidindo com os meses mais secos do ano, quando ocorre a safra da cana-de-açúcar. Janeiro, fevereiro e março de 2011 assim como janeiro e fevereiro de 2012 foram os meses com menores concentrações das espécies em estudo e que compreendem a maior parte do período úmido, quando ocorre a entressafra da cana-de-açúcar. Como neste período a

quantidade de chuva é maior, isto favorece os processos de deposição úmida de material suspenso.

Tabela 3: Concentração mensal dos ânions.

| n | | Ac ⁻ +Form ⁻ | | Cl ⁻ | | NO ₂ ⁻ | | NO ₃ ⁻ | | PO ₄ ³⁻ | | SO ₄ ²⁻ | | C ₂ O ₄ ²⁻ | | Total (ng m ⁻³) |
|----|---------------------------|------------------------------------|------|-----------------------|------|------------------------------|-----|------------------------------|------|-------------------------------|-----|-------------------------------|------|---|-----|--------------------------------|
| | | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | |
| 10 | mai-10* | 183,5 | 4,9 | 580,8 | 15,5 | 14,2 | 0,4 | 1404,5 | 37,6 | 15,4 | 0,4 | 1408,7 | 37,7 | 131,7 | 3,5 | 3738,8 |
| 15 | jun-10 | 131,5 | 1,9 | 957,1 | 14,0 | 25,8 | 0,4 | 2833,6 | 41,4 | 133,0 | 1,9 | 2739,2 | 40,1 | 19,2 | 0,3 | 6839,3 |
| 18 | jul-10 | 362,1 | 9,3 | 166,5 | 4,3 | 43,4 | 1,1 | 1371,2 | 35,1 | 102,7 | 2,6 | 1842,0 | 47,1 | 21,8 | 0,6 | 3909,6 |
| 56 | ago-10[#] | 401,1 | 12,7 | 193,2 | 6,1 | 19,1 | 0,6 | 917,3 | 29,0 | 47,8 | 1,5 | 1324,0 | 41,9 | 258,8 | 8,2 | 3161,3 |
| 26 | set-10 | 382,5 | 8,2 | 163,6 | 3,5 | 3,1 | 0,1 | 1614,2 | 34,5 | 70,8 | 1,5 | 2377,0 | 50,7 | 73,3 | 1,6 | 4684,6 |
| 29 | out-10 | 126,3 | 4,9 | 55,9 | 2,2 | 0,0 | 0,0 | 705,3 | 27,1 | 29,4 | 1,1 | 1665,3 | 64,0 | 18,9 | 0,7 | 2601,2 |
| 21 | nov-10 | 107,0 | 6,4 | 13,1 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 344,2 | 20,7 | 11,2 | 0,7 | 1130,1 | 68,0 | 56,8 | 3,4 | 1662,4 |
| 4 | dez-10 | 138,9 | 7,0 | 3,7 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 321,3 | 16,2 | 0,0 | 0,0 | 1495,5 | 75,5 | 21,1 | 1,1 | 1980,5 |
| 6 | jan-11 | 139,9 | 16,3 | 17,0 | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 127,8 | 14,9 | 0,0 | 0,0 | 548,1 | 63,9 | 24,6 | 2,9 | 857,4 |
| 13 | fev-11 | 125,7 | 13,1 | 27,2 | 2,8 | 0,0 | 0,0 | 199,0 | 20,7 | 0,0 | 0,0 | 603,1 | 62,9 | 4,4 | 0,5 | 959,4 |
| 17 | mar-11 | 108,3 | 9,1 | 18,7 | 1,6 | 0,0 | 0,0 | 181,4 | 15,3 | 8,8 | 0,7 | 854,4 | 72,1 | 13,7 | 1,2 | 1185,2 |
| 16 | abr-11 | 186,0 | 10,0 | 40,0 | 2,1 | 0,0 | 0,0 | 368,5 | 19,8 | 20,3 | 1,1 | 1248,3 | 67,0 | 0,0 | 0,0 | 1863,2 |
| 3 | mai-11 | 1884,2 | 60,2 | 18,0 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 288,3 | 9,2 | 0,0 | 0,0 | 827,9 | 26,4 | 113,9 | 3,6 | 3132,2 |
| 10 | jun-11 | 235,6 | 5,3 | 132,2 | 3,0 | 0,0 | 0,0 | 1105,8 | 25,0 | 147,2 | 3,3 | 2679,2 | 60,6 | 119,8 | 2,7 | 4419,8 |
| 8 | jul-11 | 197,2 | 5,5 | 77,1 | 2,2 | 0,0 | 0,0 | 1117,0 | 31,3 | 105,9 | 3,0 | 1914,9 | 53,7 | 155,6 | 4,4 | 3567,7 |
| 10 | ago-11 | 125,0 | 3,7 | 62,5 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 1045,8 | 31,2 | 86,1 | 2,6 | 1756,9 | 52,3 | 280,3 | 8,4 | 3356,7 |
| 11 | set-11 | 234,8 | 4,3 | 97,2 | 1,8 | 10,1 | 0,2 | 1642,7 | 30,1 | 156,6 | 2,9 | 3276,5 | 60,1 | 33,8 | 0,6 | 5451,7 |
| 10 | out-11 | 25,5 | 1,7 | 34,1 | 2,2 | 0,0 | 0,0 | 410,2 | 26,8 | 38,9 | 2,5 | 922,5 | 60,3 | 98,4 | 6,4 | 1529,7 |
| 13 | nov-11 | 95,1 | 4,6 | 32,0 | 1,6 | 1,1 | 0,1 | 518,2 | 25,2 | 36,6 | 1,8 | 1341,4 | 65,3 | 30,9 | 1,5 | 2055,2 |
| 3 | dez-11 | 82,3 | 9,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 138,9 | 16,5 | 0,0 | 0,0 | 591,6 | 70,4 | 27,1 | 3,2 | 839,8 |
| 7 | jan-12 | 75,5 | 6,0 | 11,1 | 0,9 | 0,0 | 0,0 | 200,4 | 15,9 | 0,0 | 0,0 | 906,7 | 72,0 | 64,8 | 5,2 | 1258,6 |
| 7 | fev-12 | 81,6 | 6,0 | 20,0 | 1,5 | 0,0 | 0,0 | 245,4 | 18,1 | 0,0 | 0,0 | 959,1 | 70,9 | 46,3 | 3,4 | 1352,3 |

*Período de testes e otimização dos procedimentos; [#] Amostras feitas na cidade de Ourinhos-SP.

Tabela 4: Concentração mensal de cátions.

| n | | Na ⁺ | | NH ₄ ⁺ | | K ⁺ | | Mg ₂ ⁺ | | Ca ₂ ⁺ | | Total (ng m ⁻³) |
|----|---------------------------|-----------------------|-----|------------------------------|------|-----------------------|------|------------------------------|-----|------------------------------|------|--------------------------------|
| | | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | |
| 9 | mai/10* | 145,6 | 5,0 | 1423,3 | 49,2 | 558,9 | 19,3 | 174,4 | 6,0 | 591,1 | 20,4 | 2893,3 |
| 16 | jun/10* | 156,3 | 2,8 | 2383,1 | 42,5 | 1689,4 | 30,2 | 336,3 | 6,0 | 1037,5 | 18,5 | 5602,5 |
| 18 | jul/10* | 110,6 | 2,8 | 1200,0 | 30,4 | 1270,6 | 32,2 | 277,2 | 7,0 | 1088,3 | 27,6 | 3946,7 |
| 56 | ago/10[#] | 245,0 | 6,3 | 1443,8 | 36,9 | 782,7 | 20,0 | 279,3 | 7,1 | 1162,9 | 29,7 | 3913,6 |
| 25 | set/10 | 153,8 | 3,1 | 2287,9 | 45,6 | 1115,1 | 22,2 | 264,2 | 5,3 | 1193,4 | 23,8 | 5014,4 |
| 31 | out/10 | 132,8 | 4,0 | 1830,8 | 55,7 | 515,6 | 15,7 | 139,9 | 4,3 | 668,5 | 20,3 | 3287,6 |
| 21 | nov/10 | 67,9 | 3,3 | 1067,3 | 52,7 | 336,4 | 16,6 | 88,5 | 4,4 | 465,6 | 23,0 | 2025,6 |
| 4 | dez/10 | 88,8 | 3,4 | 1465,3 | 56,8 | 195,2 | 7,6 | 214,3 | 8,3 | 615,0 | 23,8 | 2578,7 |
| 6 | jan/11 | 55,2 | 5,1 | 611,4 | 56,3 | 143,7 | 13,2 | 33,0 | 3,0 | 243,2 | 22,4 | 1086,4 |
| 17 | fev/11 | 49,7 | 4,3 | 631,4 | 54,2 | 169,6 | 14,6 | 22,6 | 1,9 | 292,5 | 25,1 | 1166,0 |
| 14 | mar/11 | 28,5 | 2,5 | 637,7 | 56,2 | 134,5 | 11,9 | 31,3 | 2,8 | 302,5 | 26,7 | 1134,5 |
| 16 | abr/11 | 69,4 | 3,8 | 1077,4 | 59,3 | 220,0 | 12,1 | 87,9 | 4,8 | 362,3 | 19,9 | 1816,9 |
| 4 | mai/11 | 45,3 | 2,5 | 842,2 | 46,1 | 562,1 | 30,8 | 91,8 | 5,0 | 285,8 | 15,6 | 1827,3 |
| 10 | jun/11 | 104,2 | 2,5 | 1625,7 | 38,7 | 1352,8 | 32,2 | 315,8 | 7,5 | 806,1 | 19,2 | 4204,6 |
| 8 | jul/11 | 72,9 | 2,0 | 1180,6 | 32,7 | 1244,8 | 34,5 | 296,9 | 8,2 | 814,2 | 22,6 | 3609,4 |
| 10 | ago/11 | 95,8 | 2,9 | 1140,3 | 34,3 | 963,9 | 29,0 | 306,9 | 9,2 | 818,1 | 24,6 | 3325,0 |
| 11 | set/11 | 174,2 | 3,3 | 2224,7 | 42,7 | 1425,5 | 27,3 | 448,2 | 8,6 | 940,7 | 18,0 | 5213,4 |
| 10 | out/11 | 132,8 | 4,0 | 1830,8 | 55,7 | 515,6 | 15,7 | 139,9 | 4,3 | 668,5 | 20,3 | 3287,6 |
| 13 | nov/11 | 80,5 | 5,3 | 679,9 | 44,6 | 406,8 | 26,7 | 93,3 | 6,1 | 263,0 | 17,3 | 1523,5 |
| 3 | dez/11 | 15,4 | 1,8 | 339,5 | 40,5 | 216,0 | 25,8 | 41,2 | 4,9 | 226,3 | 27,0 | 838,5 |
| 7 | jan/12 | 38,6 | 5,4 | 464,4 | 64,4 | 174,5 | 24,2 | 11,1 | 1,5 | 32,1 | 4,5 | 720,7 |
| 7 | fev/12 | 66,9 | 5,8 | 467,5 | 40,5 | 326,2 | 28,2 | 53,8 | 4,7 | 241,1 | 20,9 | 1155,5 |

*Período de testes e otimização dos procedimentos.

[#]Amostragens feitas na cidade de Ourinhos-SP.

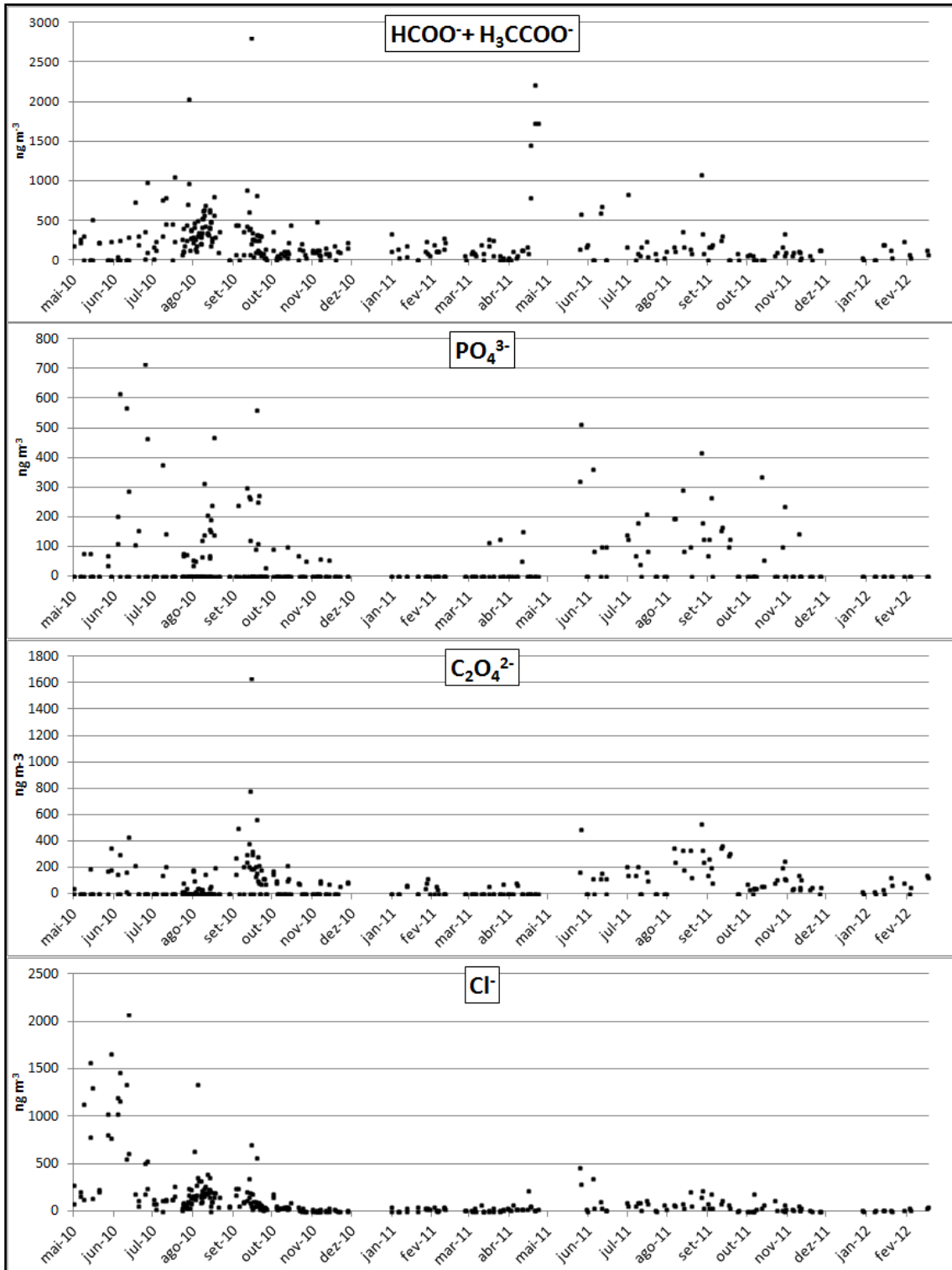


Figura 16a. Concentração dos ânions referente às coletas feitas de maio de 2010 a fevereiro de 2012.

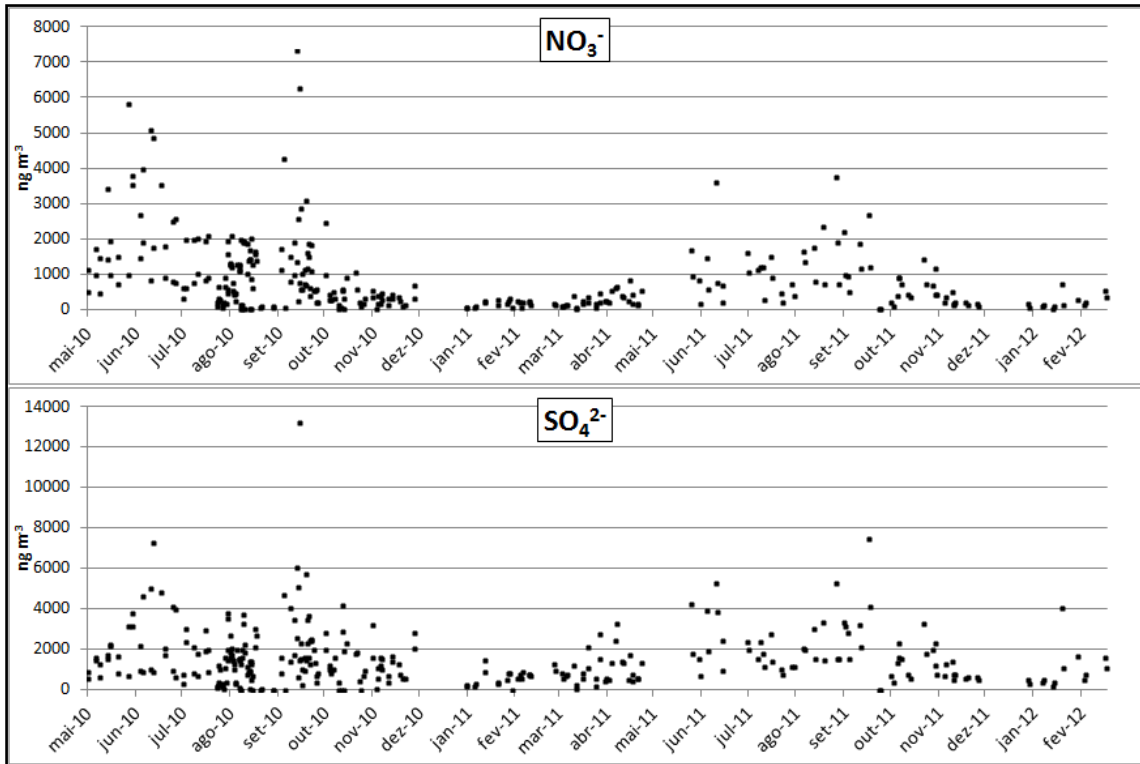


Figura 16a. Concentração dos ânions referente às coletas feitas de maio de 2010 a fevereiro de 2012 (continuação).

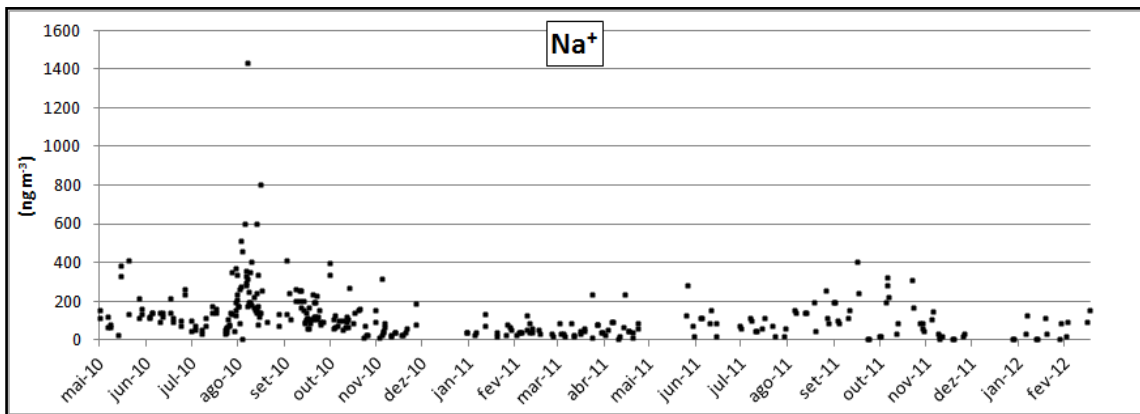


Figura 16b. Concentração dos cátions referente às coletas feitas de maio de 2010 a fevereiro de 2012.

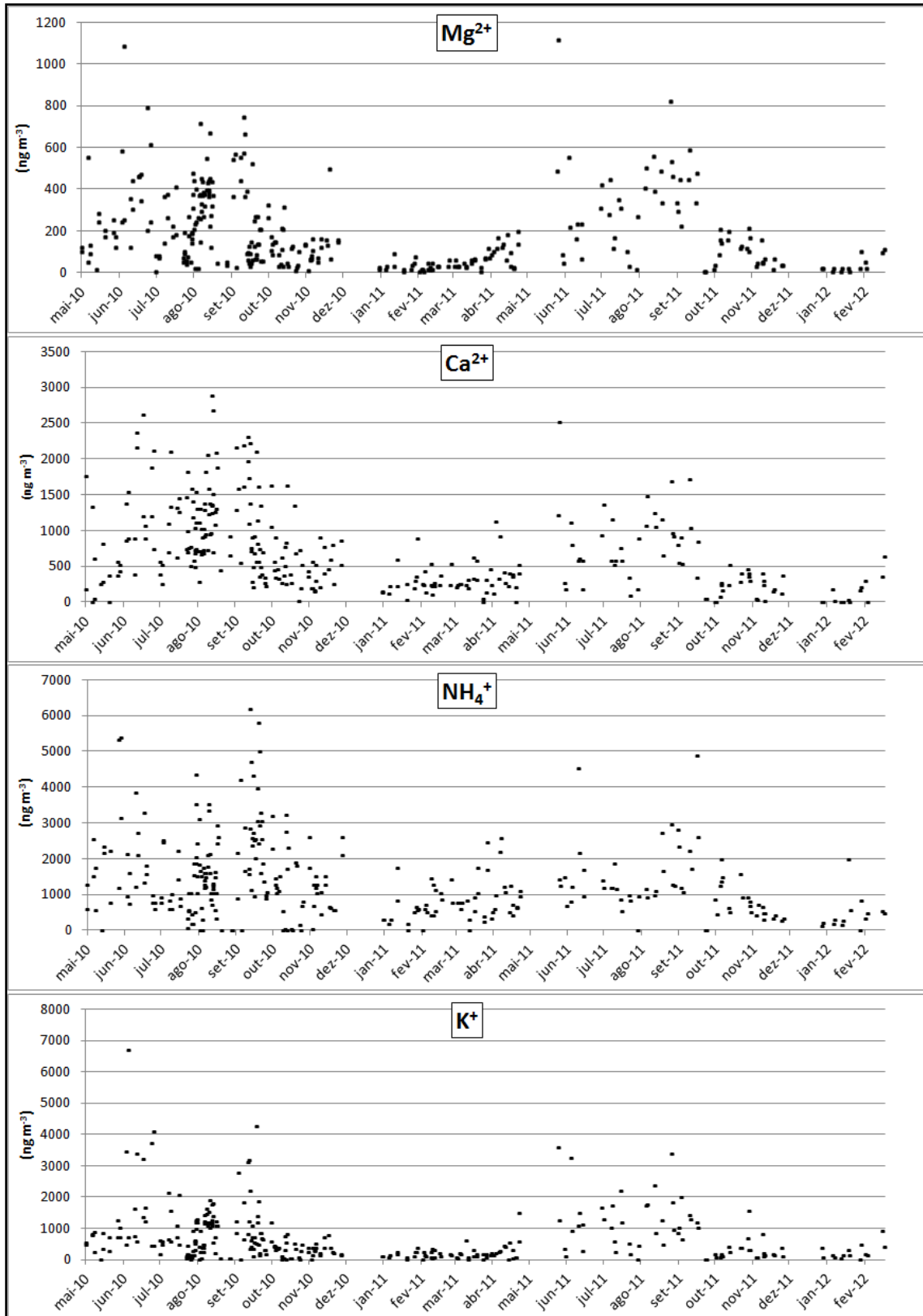


Figura 16b. Concentração dos cátions referente às coletas feitas de maio de 2010 a fevereiro de 2012. (continuação)

Considerando que existe maior emissão de material particulado nos meses de inverno devido à superfície do solo estar mais seca, já que este coincide com o período de estiagem,

buscou-se representar os dados de íons como composição percentual relativa. As Figuras 17a, 17b e 17c apresentam a composição dentro do aerossol com relação à distribuição percentual dos íons. É possível observar a maior contribuição relativa do íon sulfato e amônio na composição do aerossol nos meses mais úmidos. O sulfato é uma espécie de formação secundária e com tempo de permanência maior na atmosfera. Assim acreditamos que parte deste sulfato seja proveniente de outras regiões mais distantes. O fato que suas formas ácidas (HSO_4^- e H_2SO_4) são espécies fixas faz com que, mesmo que ocorra a evaporação de água ao redor de uma partícula, isso não promove a perda de material volátil. O mesmo não acontece com espécies voláteis como HCl ou HNO_3 , por exemplo, que podem sair da partícula para a fase de gás na atmosfera.

Por outro lado, o nitrato aumenta sua composição relativa durante o período seco, o que sugere aumento da emissão de NO que é o precursor do íon na atmosfera. Como o tempo de residência dos compostos de NO_x é pequeno na atmosfera, o aumento do nitrato sugere maior contribuição de emissão local. Como a emissão de NO é, na sua maior parte, proveniente de combustão, isto sugere aumento de processos de combustão na região. O aumento da composição percentual do íon potássio que coincide com o aumento do nitrato sugere finalmente o aumento de queima de biomassa como fonte dessas espécies. Isso porque o potássio é considerado um marcador natural de queima de biomassa devido sua grande disponibilidade neste material (RISSLER et al, 2005).

Com relação ao íon amônio, este também é uma espécie secundária formada por neutralização da amônia. Esta espécie é emitida diretamente para atmosfera como produto de combustão de biomassa e de emissão biogênica. Aparentemente ambos os processos são importantes e atuam de forma distinta. Os meses mais quentes e úmidos favorecem emissões biogênicas e que são minimizadas nos meses mais secos e de temperaturas mais amenas. Ainda, em relação ao íon amônio, outra possível causa de sua abundância nestes meses mais quentes, e também mais chuvosos, é a prática de fertilização dos solos destinados ao plantio, que é feita também neste período. Neste momento ocorre a emissão de gás amônia para a atmosfera como resultado da ação de bactérias presentes no solo. Já a emissão de amônia por queima de biomassa aumentam no período seco e diminui no período mais úmido (MACHADO et al, 2008). Outros íons sofrem variações diversas porque dependem de emissões primárias, como é o caso do cálcio e magnésio, podendo esta ser de ressuspensão de solo ou de queima de biomassa.

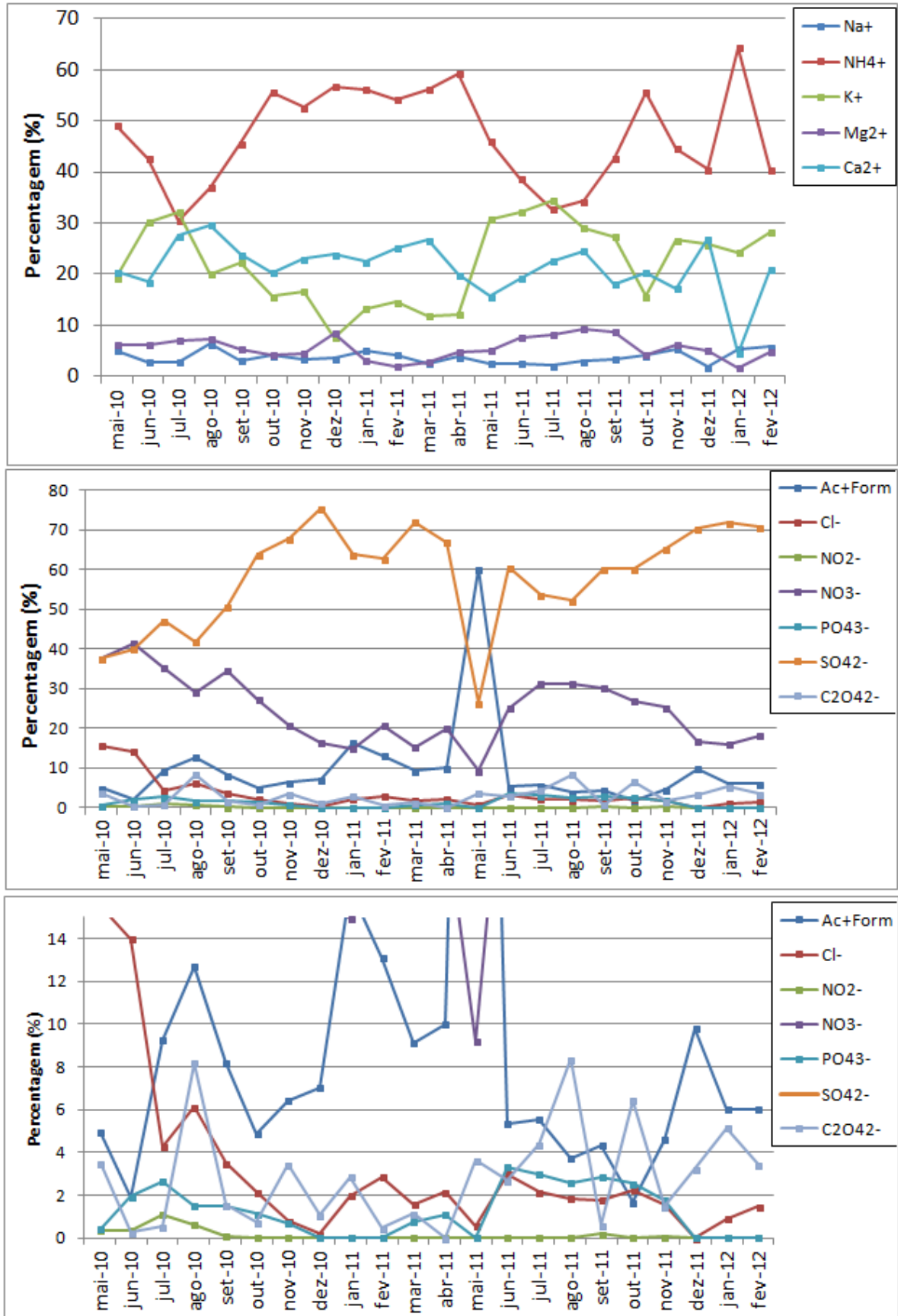


Figura 17: Distribuição percentual dos íons (média mensal). a) cátions; b) ânions e c) percentagens dos ânions em menor escala.

As fontes de emissão variam significativamente entre a noite e o dia. Atividades de transporte e industriais são minimizadas durante a noite enquanto é neste período noturno que ocorre a queima da palha de cana durante a safra. Buscando conhecer como estes processos de emissão e formação do aerossol ocorrem ao longo do dia fracionou-se o tempo de amostragem em intervalos menores com o objetivo de reconhecer o efeito desses processos no aerossol. Os dados provenientes da análise destas amostragens são apresentados nas Tabelas 5 e 6. O período diurno considerado nos meses de agosto de 2010 a outubro de 2010 foi das 10:30 às 16:30 e o noturno das 20:00 às 06:30. Estes horários foram escolhidos a fim de não incluir dados referentes aos períodos intermediários, em que as fontes de material particulado são mais diversificadas, e assim poder caracterizar melhor os períodos diurnos e noturnos. Porém, por motivos práticos de amostragens o período diurno considerado nos meses de junho de 2011 a fevereiro de 2012 foi das 6:00 às 18:00 e o noturno das 18:00 às 6:00.

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que a maior parte dos ânions esteve em maior concentração à noite ao longo do ano, com exceção dos íons acetato-formiato e oxalato. Isto possivelmente é resultado da formação fotoquímica principalmente do formiato e oxalato, que se formam preferencialmente ao longo do dia. (SOUZA et al, 1999). Durante a safra a concentração total dos íons durante a noite é cerca de 1,5 maior e fora deste período é 1,2 maior na entressafra e 1,04 no período intermediário.

Já o fato do íon nitrato crescer 1,8 vezes a noite (em termos e massa) e no período mais seco mostra sua importância como formador de partículas na atmosfera. Com relação aos outros ânions o crescimento na safra e a noite foi para: cloreto (1,5), fosfato (1,8), sulfato (1,3) o que mostra a importância de fontes noturnas para emissão destas espécies. Fora do período da safra observa-se concentração de particulado no período noturno muito similar ao diurno o que sugere que fontes de emissão passam a ser mais uniformes ao longo do dia e da noite.

Com relação aos cátions, durante a safra a concentração total dos íons a noite é cerca de 1,13 maior e fora deste período é 1,03 maior na entressafra e 1,15 no período intermediário. Entre os cátions, a razão de crescimento é positiva apenas para potássio (1,6) e amônio (1,2), fato que sugere a importância destes íons na formação do particulado noturno. Por outro lado, a razão menor que um para os íons: Na^+ (0,87), Ca^{2+} (0,81) e Mg^{2+} (0,91), mostra que sua emissão é maior durante o dia e que são possivelmente provenientes da ressuspensão de solos. Com relação à contribuição relativa é interessante observar que o íon

potássio tem participação significativamente maior no período da safra tanto no aerossol coletado à noite como durante o dia, outro indício da importância da maior emissão da queima de biomassa.

O Período de Junho a Novembro, meses que correspondem principalmente ao período de safra e seca, é quando os íons cálcio e magnésio foram encontrados em maior concentração no aerossol durante o dia. Nesta época a velocidade do vento atingiu valores médios superiores aos demais meses (item 4.1), concomitante com a ocorrência do solo mais seco e maior atividade de máquinas agrícolas, o que deve ter favorecido a presença destes íons no material particulado. Além disso, outra fonte do íon magnésio pode ser a queima de biomassa, uma vez que este também é um macronutriente de vegetais (já que está presente nas moléculas de clorofila). Pela análise hierárquica aglomerativa, melhor discutida no item 4.5 e também discutida por Silva et al (2013), obteve-se dendogramas em que observa-se similaridade entre o íon magnésio e potássio, o que de fato indica a queima de biomassa como uma das possíveis fontes de magnésio.

Tabela 5: Distribuição dos ânions entre as épocas de safra e entressafra no período do dia e noite. (Os números em destaque indicam o período com maior concentração do íon).

| | | HCOO ⁻ + H ₃ CCOO ⁻ | | Cl ⁻ | | NO ₂ ⁻ | | NO ₃ ⁻ | | PO ₄ ³⁻ | | SO ₄ ²⁻ | | C ₂ O ₄ ²⁻ | | Total (ng m ⁻³) | n |
|----------------------|--------------|--|------|-----------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|------|-------------------------------|-----|-------------------------------|------|---|-----|--------------------------------|----|
| | | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | | |
| Safra | Noite | 216,4 | 5,2 | 121,0 | 2,9 | 5,9 | 0,1 | 1347,5 | 32,2 | 102,9 | 2,5 | 2250,2 | 53,8 | 137,2 | 3,3 | 4181,0 | 78 |
| | Dia | 235,3 | 7,9 | 82,6 | 2,8 | 2,2 | 0,1 | 762,6 | 25,5 | 66,4 | 2,2 | 1719,6 | 57,4 | 125,8 | 4,2 | 2994,4 | 78 |
| Entressafra | Noite | 117,4 | 8,5 | 18,4 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 244,9 | 17,7 | 2,8 | 0,2 | 969,6 | 70,3 | 26,8 | 1,9 | 1379,9 | 34 |
| | Dia | 118,8 | 10,1 | 15,8 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 198,7 | 16,9 | 4,3 | 0,4 | 807,4 | 68,7 | 30,7 | 2,6 | 1175,7 | 35 |
| Intermediário | Noite | 645,3 | 29,2 | 23,9 | 1,1 | 0,7 | 0,0 | 382,3 | 17,3 | 24,8 | 1,1 | 1092,5 | 49,4 | 41,4 | 1,9 | 2210,8 | 19 |
| | Dia | 717,8 | 32,9 | 16,2 | 0,7 | 0,0 | 0,0 | 351,6 | 16,1 | 5,5 | 0,3 | 1051,0 | 48,2 | 36,4 | 1,7 | 2178,5 | 18 |

Safra=Junho a Outubro (período mais seco); **Entressafra**= Dezembro a Abril (período mais úmido); **Intermediário**=Novembro e Maio.

Tabela 6: Distribuição dos cátions entre as épocas de safra e entressafra no período do dia e noite. (Os números em destaque indicam o período com maior concentração do íon).

| | | Na ⁺ | | NH ₄ ⁺ | | K ⁺ | | Mg ²⁺ | | Ca ²⁺ | | Total (ng m ⁻³) | n |
|----------------------|--------------|-----------------------|-----|------------------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|-----|-----------------------|------|--------------------------------|----|
| | | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | (ng m ⁻³) | (%) | | |
| Safra | Noite | 127,8 | 3,2 | 1711,6 | 43,1 | 1137,6 | 28,6 | 255,4 | 6,4 | 738,5 | 18,6 | 3970,9 | 78 |
| | Dia | 146,3 | 4,2 | 1432,4 | 40,9 | 733,2 | 20,9 | 279,6 | 8,0 | 909,1 | 26,0 | 3500,7 | 77 |
| Entressafra | Noite | 49,7 | 3,6 | 751,8 | 55,0 | 236,6 | 17,3 | 71,1 | 5,2 | 257,4 | 18,8 | 1366,6 | 37 |
| | Dia | 54,7 | 4,2 | 702,6 | 53,4 | 178,6 | 13,6 | 54,4 | 4,1 | 324,7 | 24,7 | 1315,1 | 37 |
| Intermediário | Noite | 57,6 | 3,0 | 893,6 | 46,6 | 572,0 | 29,8 | 92,6 | 4,8 | 302,9 | 15,8 | 1918,6 | 20 |
| | Dia | 71,6 | 4,3 | 829,7 | 50,1 | 289,0 | 17,4 | 90,0 | 5,4 | 375,7 | 22,7 | 1656,0 | 18 |

Safra=Junho a Outubro (período mais seco); **Entressafra**= Dezembro a Abril (período mais úmido); **Intermediário**=Novembro e Maio.

4.3. Tamanho das partículas

Como já descrito na parte experimental (item 3.5) o contador óptico de partículas, equipamento utilizado para monitorar a concentração numérica de partículas dentro das diversas faixas de tamanho, faz medidas a cada 10 minutos gerando algo em torno de 144 medidas por dia, o que equivale a mais de 4300 medidas por mês, para cada uma das faixas de tamanho. Todo este volume de dados requereu procedimentos morosos em *software* estatístico, visando a sua adequada redução para valores médios que fossem factíveis de serem comparados aos demais parâmetros em estudo.

Agosto e setembro de 2010 e de junho a setembro de 2011 foram os meses com maior concentração de partículas, tanto finas como grossas, conforme é apresentado no gráfico da Figura 18. Como este período é caracterizado pela baixa pluviosidade, isto favorece a acumulação de partículas na atmosfera. Considerando-se que as partículas menores que 3,0 μm são formadas diretamente na atmosfera (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009) os dados mostram que elas também são formadas com maior intensidade nos meses de inverno. Estes dados são a confirmação do que foi discutido com relação à composição das partículas, que aumentam nos meses mais secos. Dentro do intervalo de tamanho medido das partículas, a concentração numérica é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula, de modo que as partículas menores (0,3 μm) são mais abundantes no ar quando comparadas às partículas maiores que 10 μm . As partículas na faixa de 0,5 μm a 1,0 μm são de baixo tempo de residência e tendem a se coagular formando partículas maiores (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

As partículas de maior diâmetro costumam possuir maior massa e assim tendem a se depositarem mais rapidamente, ficando menos disponíveis no ar (menor tempo de residência). O crescimento destas partículas é objeto de estudo neste trabalho. O processo de crescimento de partículas pode ser resultado da incorporação de espécies químicas, especialmente por absorção de água em processo de nucleação de nuvens.

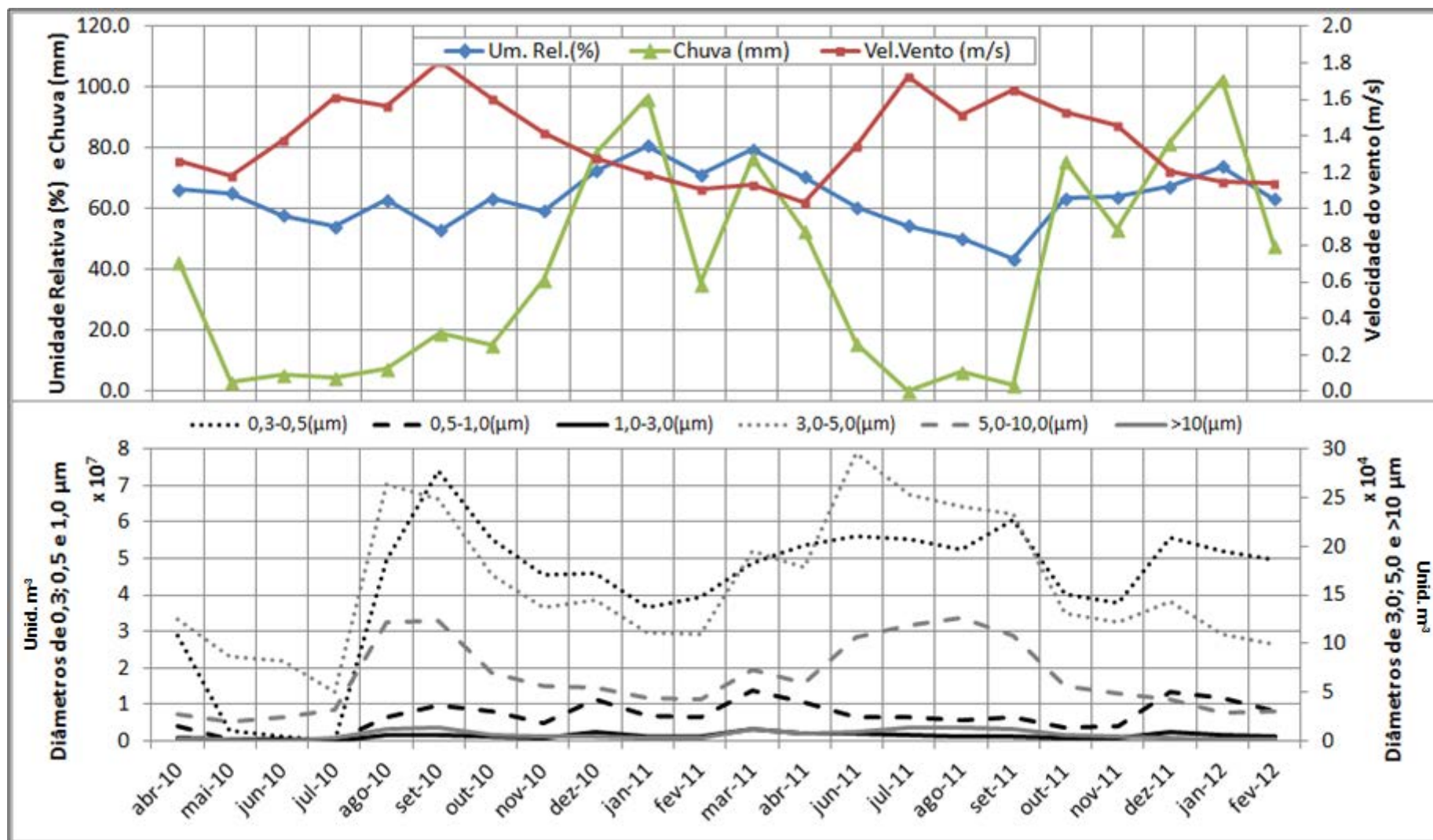


Figura 18: Parâmetros meteorológicos e concentrações de material particulado suspenso por faixa de tamanho para o período de abril de 2010 a fevereiro de 2012.

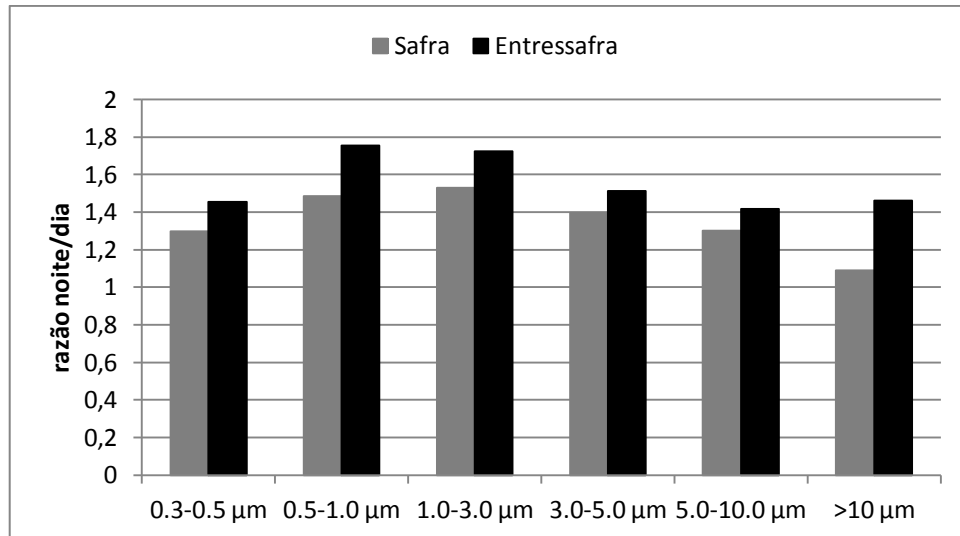


Figura 19: Comparação da concentração de partículas, de acordo com sua faixa de tamanho, no período da noite em relação à concentração no período do dia para a época de safra (seco) e entressafra (úmido).

As médias de concentrações numéricas das partículas nos meses de junho e julho foram distintas para o ano de 2010 em relação ao ano de 2011 (Figura18). Observando os parâmetros meteorológicos (item 4.1.) é interessante verificar que a precipitação úmida acumulada no mês de Junho de 2011 foi superior a do ano de 2010 (Figuras 12 e 18). Como consequência da maior precipitação, a umidade relativa também foi maior neste período, o que deve contribuir para formação e/ou crescimento de partículas. Este possível efeito de crescimento resultante da absorção de água pelos aerossóis sugeriu que estudos mais minuciosos sobre processos de crescimento de partículas também fossem desenvolvidos neste trabalho. Na Figura 19, são apresentados os dados referentes à razão da concentração numérica dos aerossóis discriminados por faixa de tamanho à noite pela concentração diurna, referentes ao período de safra (seco) e entressafra (úmido). Têm-se maiores valores para os dados do período úmido, embora a razão tenha sido maior que 1 para todas as faixas de tamanho, indicando que nos dois períodos houve aumento na concentração numérica de partículas à noite em relação ao dia. Como a temperatura tende a ser mais baixa durante a noite, o ponto de orvalho tende a diminuir e o ar se satura de umidade mais facilmente, já o período diurno pelo motivo contrário, com temperaturas mais elevadas, o ar tende a ser mais seco. Mais importante que trabalhar com médias é identificar situações típicas de grande variação de umidade para reconhecer como ocorre o crescimento das partículas. O efeito dessa variação da umidade relativa do ar do dia para a noite sobre o crescimento das partículas pode ser visualizado pelas razões (noite/dia) das concentrações (Figura 20a). Um exemplo típico foi a diferença do aumento na concentração numérica das partículas em dia

especialmente úmido (22/11/2010) é acentuadamente maior que em dia seco (08/06/2010). Chama a atenção a diferença no aumento na concentração numérica das partículas que ocorre entre as diferentes faixa de tamanho e que é maior com as partículas das faixas de 0,5-1,0 μm que aumenta mais de 6 vezes e as partículas da faixa de 0,3-0,5 μm cerca de 4 vezes no período da noite em dia úmido. Já a concentração numérica das partículas em dia seco à noite foi menor ou igual à concentração que ocorreu durante o dia. Embora a concentração em unidade de massa com relação a maioria dos componentes químicos solúveis presentes no aerossol coletado à noite tenha sido maior, conforme pode ser observado nos dados apresentados nas Tabelas 5 e 6, este aumento de massa não pode explicar a magnitude do aumento da concentração numérica de aerossóis. Fazendo o mesmo procedimento de razão, usando a concentração de massa das espécies químicas no período noturno pela concentração no período diurno, para um mesmo período de estudo (apresentado na Figura 20b), a variação da concentração em massa das espécies químicas não segue a variação da distribuição numérica das partículas. No entanto se o aumento da massa não explica a variação numérica, é possível inferir sobre a importância da presença qualitativa de íons como potássio e amônio que possivelmente podem atuar na capacidade das partículas em absorver água presente na atmosfera, mensurado com umidade relativa do ar, este estudo é detalhado no item 4.4. A importância da umidade relativa do ar no aumento da concentração numérica das partículas pode ser constatada pelos dados mostrados no gráfico da Figura 20a e no gráfico em destaque da umidade relativa do ar no respectivo período (destaque Figura 20a). Neste é mostrado que as maiores concentrações numéricas de partículas ocorreram nos períodos mais úmidos. A formação e crescimento de aerossóis secundários e a absorção de vapor de água por partículas são ambos processos importantes que atuam no aumento da concentração tanto de massa e tamanho de aerossol. Assim, uma possível explicação para o aumento da concentração numérica das partículas a noite é que além da formação de novos núcleos de partículas e posterior incorporação de outras espécies químicas sobre partículas, este processo de incorporação pode possivelmente ocorrer também em partículas menores que não estavam sendo detectadas ($<0,3 \mu\text{m}$). Muito possivelmente a alta umidade relativa do ar favoreceu a absorção de água por essas partículas, causando este aumento. A variação noturna alcançada entre o mínimo e máximo de umidade relativa do ar foi entre 67-93% no dia 22/11/10 (período úmido do ano) e 43-89% no dia 08/06/10 (período seco do ano). Enquanto a variação diurna foi entre 56-81% (dia 22/11/10) e 23-52% (dia 08/06/10). Fica difícil explicar o forte crescimento de partículas apenas pela umidade relativa do ar, ou seja, a disponibilidade de

moléculas de vapor de água no ar. Possivelmente esse crescimento deve ser afetado pela maior composição relativa das espécies componentes do aerossol mais higroscópicas, que ocorrem preferencialmente nos meses mais úmidos. O ciclo diário de variação na umidade relativa do ar favoreceu o crescimento das partículas com propriedades mais higroscópicas durante a noite em ambos períodos. Entretanto, a amplitude do pico noturno de concentração numérica de partículas na entressafra (incluindo primavera e verão) foi maior que na safra (incluindo outono e inverno).

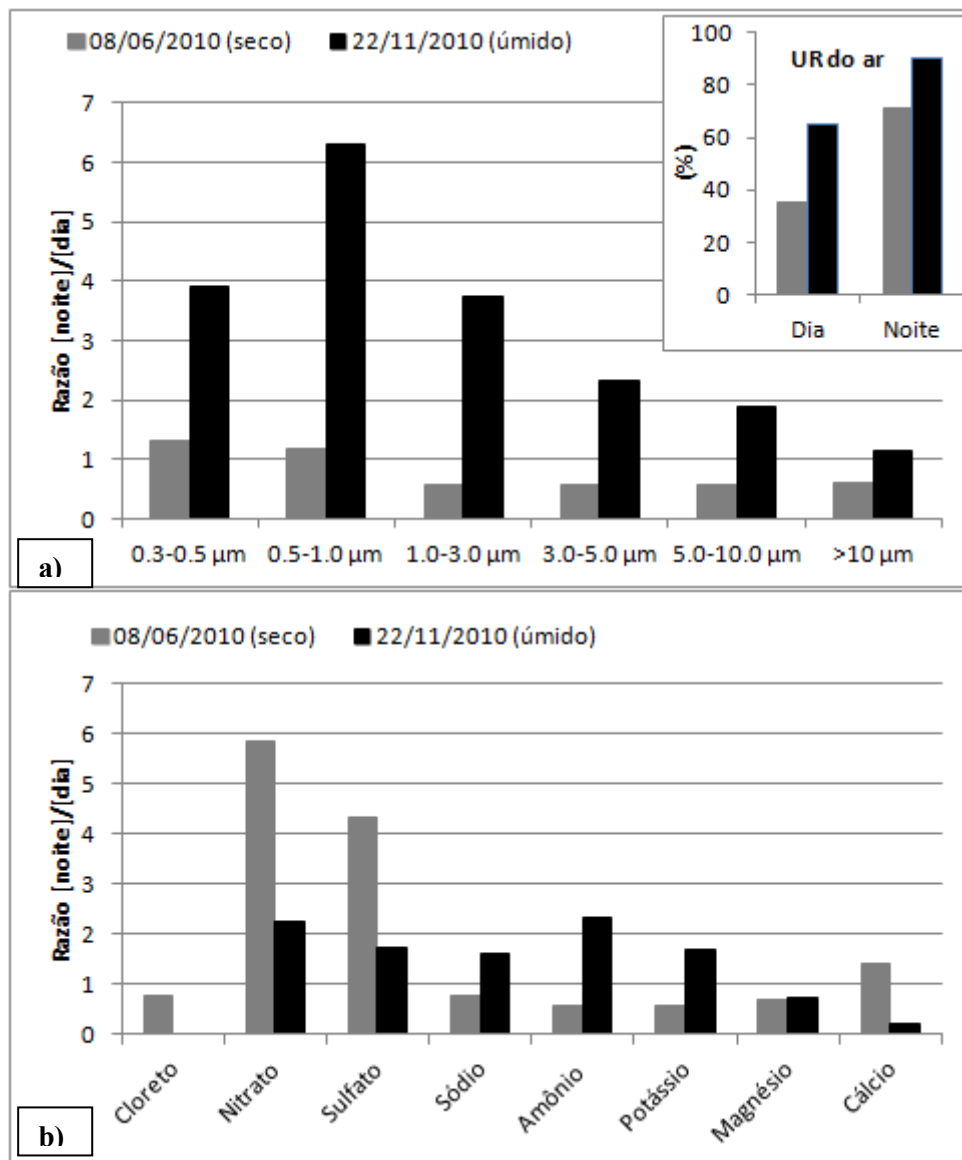


Figura 20: Comparação da razão da concentração noturna pela diurna para: (a) concentração numérica de partículas (b) concentração em massa de íon.

4.4. Influência da composição do aerossol na capacidade de absorver água

A absorção de água pelos aerossóis é determinada não somente pelas condições meteorológicas (principalmente umidade), mas também pela composição química das partículas. Os compostos iônicos e inorgânicos cloreto de potássio (KCl), nitrato de potássio (KNO_3) e sulfato de potássio (K_2SO_4) são frequentemente encontrados em plumas de biomassa (POSFAI et al., 2003; RISSLER et al., 2006). Com o envelhecimento do aerossol na atmosfera eles podem perder cloreto para a fase de vapor na forma do ácido volátil (HCl), que por sua vez deixa o aerossol mais concentrado em sais de nitrato e sulfato de potássio (PAKKANE, 1996; FRENEY et al., 2009). Os compostos puros tem alta umidade relativa de deliquescência (URD): 84.2% (KCl), 96% (K_2SO_4) e 93% (KNO_3), a 298 K, e misturas de sais de potássio também deliquescem em umidades relativas de 80-90% (FRENEY et al, 2009). Em contraste, a URD de espécies secundárias presentes na atmosfera como NH_4NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ são consideravelmente baixas, por volta de 62% e 80%, respectivamente (TANG e MUNKELWITZ, 1993), e os sais de amônio parcialmente neutralizados NH_4HSO_4 e $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ são por volta de 40% e 69%, respectivamente (SEINFELD e PANDIS, 1998). Isto sugere que o crescimento induzido pelas propriedades higroscópicas deveria ser maior para aerossóis ricos em compostos de amônio secundários (em vez das espécies derivadas de potássio, provenientes da queima de biomassa). Além disso, menos temperatura e alta umidade a noite favorecem a fase particulada presente no equilíbrio termodinâmico estabelecido entre o nitrato de amônio, amônia e ácido nítrico (equação 4). Como resultado da maior estabilidade dos aerossóis de nitrato de amônio, estes podem crescer rapidamente em umidade relativamente baixa (ANSARI e PANDIS, 1998, 2000), favorecido pela sua capacidade de absorver água presente na atmosfera.

Como resultado da discussão acima, é possível inferir que a variação diurna na concentração de aerossóis deveria ser favorecida pela presença de aerossóis secundários mais de que de espécies provenientes de queima de biomassa e da larga variabilidade diurna de umidade relativa do ar.

Trabalhos prévios sobre estudos na região mostraram que embora a concentração de vários componentes químicos de aerossol aumente substancialmente na estação seca dos meses de inverno, a distribuição de tamanho da maioria das espécies permanecem constantes ao longo do ano (ROCHA et al, 2005). Um ponto interessante a ser destacado é que o nitrato foi uma exceção, pois foi observado grande quantidade de espécies submicrométricas no

inverno, mas não no verão (ROCHA et al, 2005). Já as partículas grossas foram observadas em ambas estações. Também já foi demonstrado que enquanto os aerossóis menores que 1,8 μm possuíam propriedades ácidas, aqueles maiores que 1,8 μm possuíam propriedades básicas, favorecendo a estabilidade de íons carbonatados. Isso significa que no inverno, a maior quantidade de ácido nítrico, em parte formada na atmosfera, deve ser absorvido por partículas básicas, que aumentam a composição em sais de nitratos. Como um resultado, um composto como K_2CO_3 (URD = 43%) é convertida para KNO_3 (URD = 93%), e o aerossol se torna menos higroscópico. Processos análogos têm sido reportados para aerossóis minerais de poeira (SULLIVAN et al, 2007).

Segundo o trabalho de Rocha al (2005), o nitrato no modo submicrométricos coincidiu com o aquele de potássio, confirmando a presença de KNO_3 derivado de queima de biomassa no inverno, o que atuaria junto com a baixa umidade para diminuir o potencial de crescimento da partícula. Por outro lado no verão, os aerossóis de origem mineral retém mais água como resultado de sua higroscopicidade original, já que é menor a disponibilidade para participar de reação de conversão.

Outra consideração é que o comportamento higroscópico das partículas de composição mista, contendo espécies inorgânicas junto com compostos orgânicos solúveis, pode ser um diferencial daquela de composição única. Não há claro consenso na literatura, onde é reportado tanto o aumento quanto diminuição nos valores de URD para aerossóis mistos, quando comparado a aqueles contendo somente substâncias inorgânicas (CHOI e CHAN, 2002; MIÑAMBRES et al., 2010; WU et al., 2011; ZHANG et al., 2011). Urban al (2012), mostra que o carbono orgânico solúvel contribuiu em média 65% da massa total das espécies solúveis do aerossol medido, então a existência de misturas internas de compostos inorgânicos e carbono orgânicos solúvel poderia afetar potencialmente a taxa de crescimentos dos aerossóis. Estudos envolvendo especiação sobre os compostos orgânicos solúveis precisam ser feitos para um melhor entendimento do problema do comportamento higroscópico das partículas.

4.5. Estudo estatístico

A técnica estatística de análise de cluster aglomerativa hierárquica (CAH) (EVERITT et al, 2002) e Análise de Componentes Principais (ACP) (JOLLIFE et al., 2002) são amplamente usados para ajudar a interpretar dados ambientais (TOWNEND, 2009). Eles

facilitam a interpretação de grande volume de dados e por isso foram adotados aqui para caracterizar as fontes de aerossóis ao longo do período de estudo.

A relação entre os parâmetros analisados foram primeiramente investigados usando AHC para toda a base de dados, tomando-se o cuidado de somente utilizar os dados referentes ao mesmo período, de modo que, mesmo que houvesse dados referentes à distribuição de tamanho das partículas para as 24 horas de um determinado dia, somente utilizou-se os dados cujos horários coincidissem com o período de amostragem dos filtros para análise química. Os dados adquiridos no mesmo horário foram chamados de coincidentes. (Figura 21). O resultado revelou dois principais grupos de componentes químicos com similaridade entre si e outro terceiro com menor similaridade em relação aos dois anteriores (Figura 21). No primeiro grupo (G1) é observado similaridade entre potássio e magnésio, com similaridade diminuindo na ordem cálcio>fosfato. No segundo grupo (G2) é observado similaridade entre sulfato e nitrato com ordem decrescente de proximidade com oxalato>amônio>cloreto. O terceiro grupo, com menor similaridade com os demais componentes químicos é constituído pelo acetato-formiato e sódio. Os resultados indicam a existência de duas principais fontes de aerossóis, atribuídas às emissões primárias (G1) e formação de partículas secundárias (G2).

Também foi obtido dois principais grupos para a concentração das partículas com diferentes tamanhos. Partículas das frações com 0,5-1,0 μm tiveram similaridade com as aquelas de 1,0-3,0 μm , enquanto as frações 0,3-0,5 μm foram menos similares com a fração de 0,5-1,0 μm e 1,0-3,0 μm . Para partículas maiores, maior similaridade foi observada entre as frações 3,0-5,0 μm e 5,0-10,0 μm , sendo que a fração de $>10,0 \mu\text{m}$ foi menos similar. Essas observações sugerem a presença de três principais tipos de partículas de acordo com o tamanho: partículas recentemente formadas (0,3-0,5 μm), os aerossóis no modo de acumulação (0,5-3,0 μm) e as partículas grossas (entre 5,0 e $>10,0 \mu\text{m}$). As a fração de partículas com 3,0-5,0 estão combinadas tanto com o modo de acumulação como com as partículas grossas.

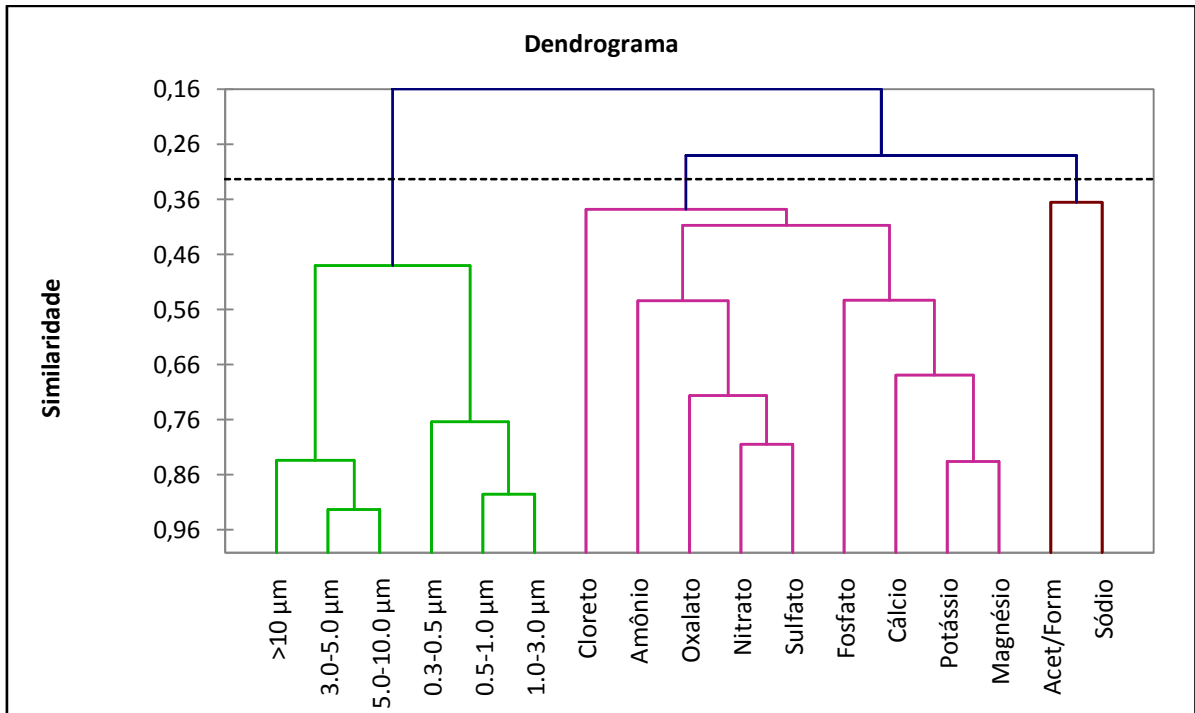


Figura 21: Dendrograma de todas as amostras coletadas e coincidentes (n=230).

Mais informações foram obtidas a partir da análise de componentes principais (ACP) dos dados químicos. A análise inicial do *scree plot* (Figura 22) revela a existência de quatro principais fatores que explicam em torno de 79% da variabilidade. Então esse número de fatores foi extraído para o procedimento de ACP. O primeiro fator extraído F1 (Tab. 7), com altos valores para SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ e acetato-formiato revelam a presença de aerossóis secundários produzidos por reações envolvendo precursores em fase gasosa (NO_x , HNO_3 , SO_2 , NH_3 , e compostos orgânicos voláteis). Estes gases e vapores são emitidos por diversas fontes presentes na região (queima de biomassa, indústrias, transporte rodoviários, solo e agricultura).

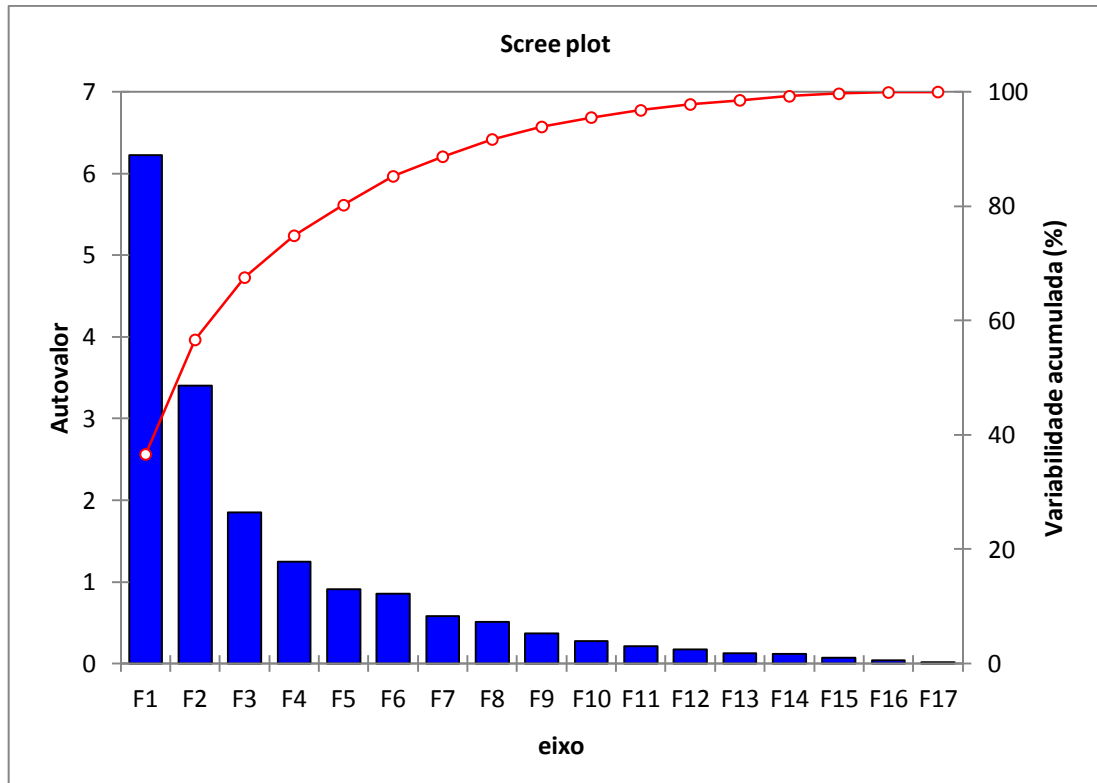


Figura 22: *Scree Plot* obtido para todas as amostras (n=230). Excluindo os dados de Ourinhos.

O segundo fator (F2) apresenta o K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e PO_4^{3-} com altos valores, que poderia ser atribuído a ressuspensão de materiais previamente depositado sobre superfícies e provenientes de emissões de atividades de queima de biomassa, incluindo os aerossóis provenientes da combustão (RISSLER et al, 2005; ANDERSON, 2010) como os lançados do solo durante as operações veiculares e de maquinário.

No terceiro fator, o destaque para o valor do sódio foi provavelmente resultante do transporte ocasional para a região de estudo de aerossol marinho modificado, originado de massa de ar provenientes do Oceano Atlântico. O quarto fator com altos valores para Cl^- e NO_3^- poderia ser explicado pela absorção de vapores de ácido clorídrico e ácido nítrico por aerossóis minerais contendo carbonato. Esse processo ocorre principalmente nos meses mais secos e durante a queima de palha de cana-de-açúcar. Nestes meses os aerossóis ácidos contendo cloreto podem promover a emissão de HCl volátil para a atmosfera. A queima de biomassa emite NO(g) que na atmosfera forma HNO_3 . É possível que os dois gases ácidos possam ser posteriormente absorvidos pelos aerossóis minerais contendo carbonato. Outros gases voláteis podem também participar do processo, como os ácidos fórmicos e acéticos.

Tabela 7: Fatores extraídos pela ACP referente a todo período de coleta dos dados. (n=230)

| | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Acet/Form | 0,692 | 0,141 | 0,402 | -0,247 |
| Cloreto | 0,012 | 0,244 | 0,120 | 0,813 |
| Nitrato | 0,531 | 0,330 | 0,104 | 0,689 |
| Fosfato | 0,292 | 0,665 | -0,218 | 0,317 |
| Sulfato | 0,750 | 0,265 | 0,089 | 0,476 |
| Oxalato | 0,862 | 0,212 | 0,006 | 0,212 |
| Sódio | 0,095 | 0,190 | 0,892 | 0,144 |
| Amônio | 0,418 | 0,059 | 0,520 | 0,499 |
| Potássio | 0,227 | 0,827 | 0,038 | 0,307 |
| Magnésio | 0,137 | 0,890 | 0,223 | 0,155 |
| Cálcio | 0,106 | 0,818 | 0,280 | 0,021 |

4.6. Análise Sazonal da origem dos aerossóis

Também foram investigadas as diferenças sazonais nas fontes dos aerossóis por CAH e ACP para dois grupos de dados gerais: período seco (período de safra, queima de cana-de-açúcar) considerado de maio a outubro 2010 e de maio a outubro de 2011 (n=128); período úmido (entressafra) período considerado foi de novembro de 2010 a fevereiro de 2011 e de novembro de 2011 a fevereiro de 2012 (n=86).

4.6.1. Período seco (safra)

O dendograma referente ao inverno (Figura 23) teve perfil similar ao agrupamento obtido para todos os dados em todo o período amostrado. Entretanto o grupo formado pelo acetato-formiato e o sódio se desfez. O acetato-formiato se uniu ao grupo referente às espécies de origem secundária. O sódio e o cloreto passaram a não apresentar índice considerável de similaridade com as demais espécies, o que faz sentido uma vez que há um sistema estacionário de alta pressão sobre a região central do Brasil durante os meses de inverno, com incursões esporádicas de massas de ar marítimas. Além do fato já discutido, que o cloreto pode se separar do sódio uma vez que o HCl é uma espécie volátil, enquanto que o Na⁺ não possui uma forma volátil. Assim mesmo aerossóis de origem marinha contendo NaCl (s) tende a diminuir sua composição em Cl⁻, com envelhecimento do aerossol. Os grupos de similaridade de concentração dos aerossóis referente às diferentes faixas de tamanho também se mantiveram.

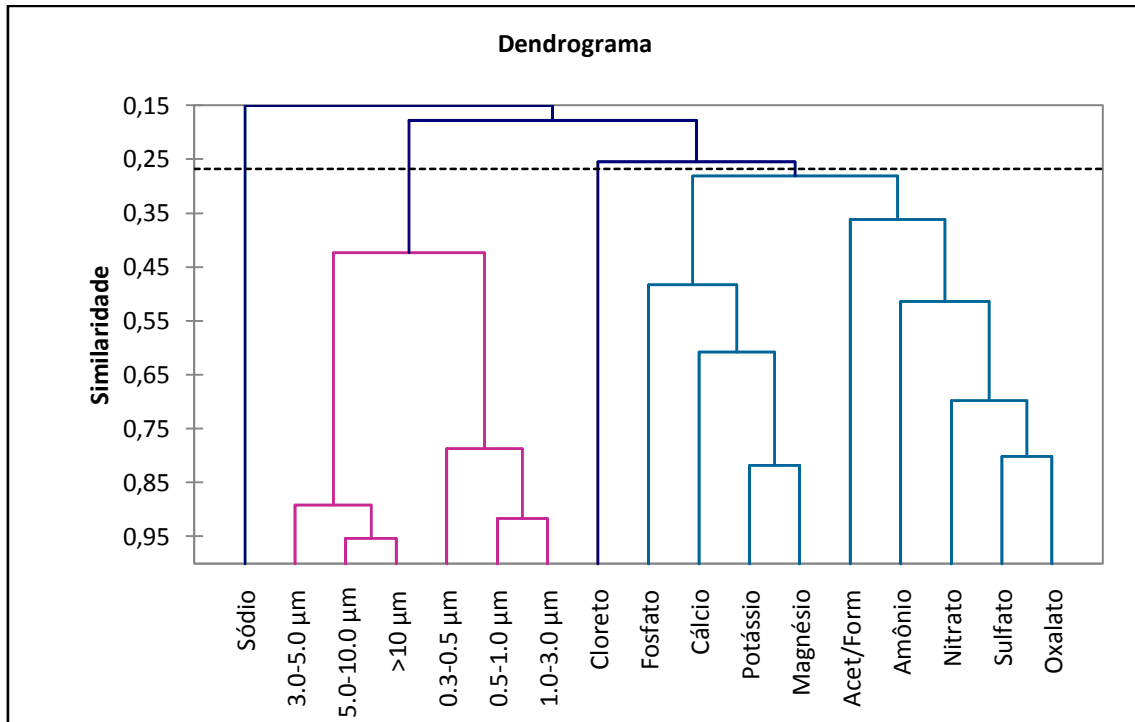


Figura 23: Dendrograma das amostras referentes ao período de safra (maio a outubro de 2010 e 2011; n=128).

Embora tenha permanecido fora do limite de similaridade considerável, o grupo das faixas de tamanho de partículas passou a ser mais similar ao grupo das espécies químicas, o que pode ter sido influenciado pelo aumento da concentração de componentes químicos no ar no período de seca e maior emissão decorrente de queima de biomassa.

Embora a variância representada por cada fator não seja a mesma, os resultados provenientes do fator F2 da ACP para o período de safra (seco) (Tab. 8) foram similares aos daqueles obtidos para o fator F2 da ACP para os dados completos (Tab. 7). Também o fator F1 (Tab.7) parece representar os mesmos dados referente ao fator F3(Tab.8). A extração de 4 fatores na Tabela 8 representou 78% da variação total. A similaridade entre estes fatores (F2 da Tab.7 e F2 da Tab.8; F1 da Tab.7 e F3 da Tab. 8) demonstra que a base anual foi de emissões provenientes de queima de biomassa e ressuspensão de solo que exerce grande influencia na composição do aerossol, que está de acordo com os trabalhos prévios para composição de chuva na região (COELHO et al, 2011). Emissões de outras fontes (principalmente por transporte rodoviário e indústria) permanecem relativamente constantes ao longo do ano.

Tabela 8: Fatores extraídos pela ACP referente ao período de safra.

| | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Acet/Form | -0,167 | 0,138 | 0,810 | 0,138 |
| Cloreto | 0,802 | 0,171 | -0,115 | 0,034 |
| Nitrato | 0,766 | 0,229 | 0,467 | 0,003 |
| Fosfato | 0,363 | 0,629 | 0,187 | -0,280 |
| Sulfato | 0,543 | 0,238 | 0,721 | 0,014 |
| Oxalato | 0,285 | 0,141 | 0,849 | -0,009 |
| Sódio | 0,084 | 0,147 | 0,072 | 0,921 |
| Amônio | 0,578 | -0,019 | 0,381 | 0,403 |
| Potássio | 0,324 | 0,829 | 0,156 | -0,043 |
| Magnésio | 0,111 | 0,905 | 0,093 | 0,180 |
| Cálcio | -0,078 | 0,807 | 0,124 | 0,205 |

4.6.2. Estação úmida (entressafra).

Para a estação úmida os resultados de CAH são mostrados na Figura 24. A distribuição dos grupos foi diferente daqueles obtidos para o período seco, com dois principais grupos separando as espécies químicas constituintes das faixas de tamanho dos aerossóis. Com exceção do oxalato o grupo de espécies secundárias é mantido, o que faz sentido uma vez que as fontes dessas espécies são aparentemente constantes ao longo do ano. Já em relação às espécies anteriormente consideradas provenientes de fontes primárias, houve um subagrupamento, de modo que o cálcio e magnésio possuem maior similaridade entre si, do que com o magnésio e potássio como anteriormente. Isso sugere que as fontes neste período são mais distintas. Durante o período de queima de biomassa essas espécies (magnésio e potássio) podem ser tanto provenientes da combustão quanto da ressuspensão de partículas. Como no período úmido a queima de biomassa se resume a pequenos focos de curta duração é provável que a maior parte do magnésio e cálcio neste período seja decorrente de ressuspensão de solo.

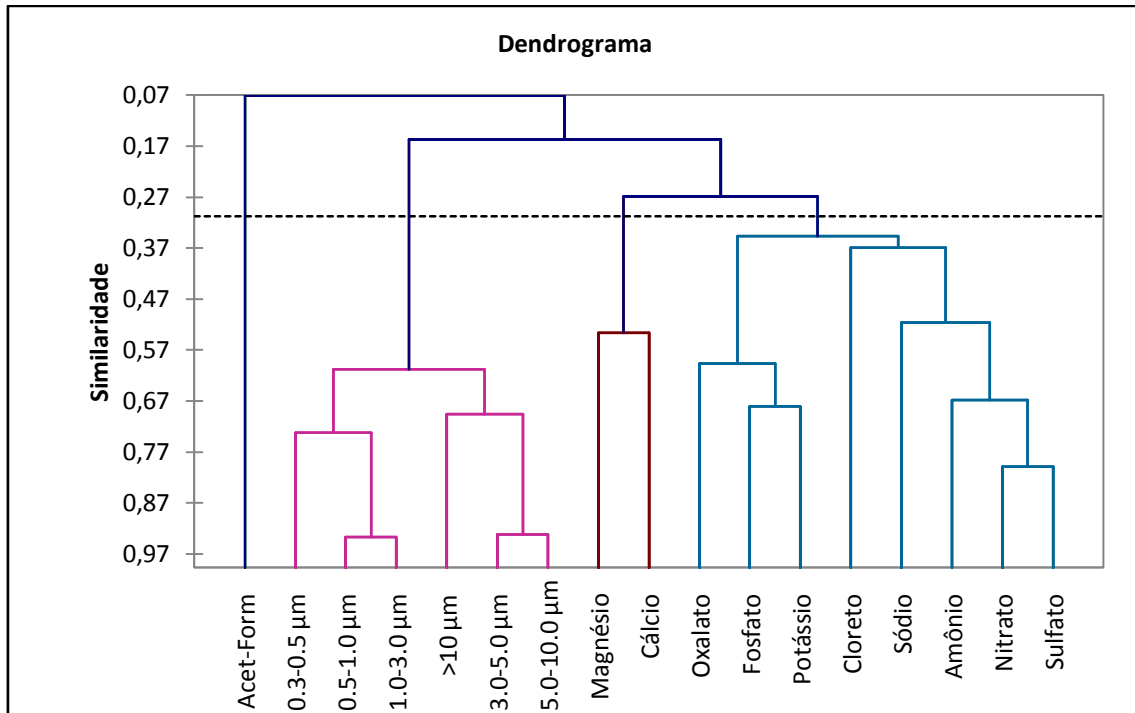


Figura 24. Dendrograma referente ao período de entressafra (período úmido, de novembro de 2010 a fevereiro de 2011 e de novembro de 2011 a fevereiro de 2012; n=86).

Na Tabela. 9 são apresentados os dados dos fatores extraídos da análise de componentes principais (ACP). Os primeiros quatro fatores explicam 77% da variância total. Para o período úmido o nitrato apresentou valores similares tanto para os fatores F1 quanto F2. No fator F1 é possível verificar a contribuição de potássio, fósforo e nitrato e também oxalato. Isso faz sentido quando é sabido que é no período de entressafra que é feita a adubagem do solo. Os adubos utilizados são ricos em nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), o que pode ter contribuído como fonte destas espécies. No segundo fator F2 é possível verificar espécies secundárias com contribuição de sais marinhos modificados. Isso sugere que algumas massas de ar originadas sobre o Oceano Atlântico passaram por regiões urbanas, incluindo a cidade de São Paulo e suas cidades satélites, onde há intensa atividade industrial (aproximadamente 2000 grandes indústrias) bem como uma frota de 7 milhões de veículos rodoviários (COMPANHIA ..., 2012). Em 2010, emissões de NO_x e SO₂ na região metropolitana de São Paulo foi estimada em 8,4x10⁴ e 9x10³ t ao ano, respectivamente (COMPANHIA ..., 2012). Estes gases são formadores de ácidos (HNO₃ e H₂SO₄) na atmosfera que posteriormente podem levar a formação de aerossol secundário. O terceiro fator F3 a grande contribuição parece ser decorrente de ressuspensão de solo com espécies ricas em cálcio e magnésio. Assim como no dendrograma, as espécies acetato-formiato não indicaram qualquer relação com as demais espécies químicas solúveis.

Tabela 9: Fatores extraídos pela ACP referente ao período de entressafra (período úmido, de novembro de 2010 a fevereiro de 2011 e de novembro de 2011 a fevereiro de 2012; n=86).

| | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Acet-Form | 0,118 | 0,068 | 0,029 | 0,961 |
| Cloreto | 0,468 | 0,487 | -0,285 | 0,048 |
| Nitrato | 0,607 | 0,719 | 0,107 | -0,040 |
| Fosfato | 0,869 | -0,054 | 0,165 | 0,143 |
| Sulfato | 0,344 | 0,828 | 0,164 | -0,089 |
| Oxalato | 0,773 | 0,256 | 0,068 | -0,005 |
| Sódio | 0,017 | 0,789 | 0,087 | 0,315 |
| Amônio | 0,015 | 0,770 | 0,397 | -0,047 |
| Potássio | 0,824 | 0,220 | 0,256 | 0,066 |
| Magnésio | 0,355 | 0,145 | 0,778 | -0,052 |
| Cálcio | 0,051 | 0,175 | 0,827 | 0,088 |

4.7. Resultados da campanha de estudo na cidade de Ourinhos – SP.

Sob a coordenação do Dr. Gerhard Held do Instituto de Pesquisas Meteorológicas da UNESP (IPMet), na cidade de Bauru, foi feita a campanha de trabalho “O impacto das queimadas de cana-de-açúcar na qualidade do ar na região de Ourinhos – SP” (Processo Fundunesp 00598/10), na cidade de Ourinhos (Figura 25).

Este experimento com duração de um mês foi planejado e executado para caracterizar fisicamente a atmosfera, a circulação de ar local e regional bem como informações sobre emissões da queima da palha de cana-de-açúcar (HELD et al, 2011). O Experimento foi feito na região de Ourinhos durante o mês de agosto de 2010, dentre os equipamentos estavam incluídos dois radares Doppler do IPMet que poderiam detectar essas plumas de queimada e rastrear a sua dispersão, na ausência de precipitação durante os meses secos.

Nesta campanha participaram os integrantes do projeto Fapesp citado além da parceria de outras instituições (curso de geografia - UNESP, Ourinhos).

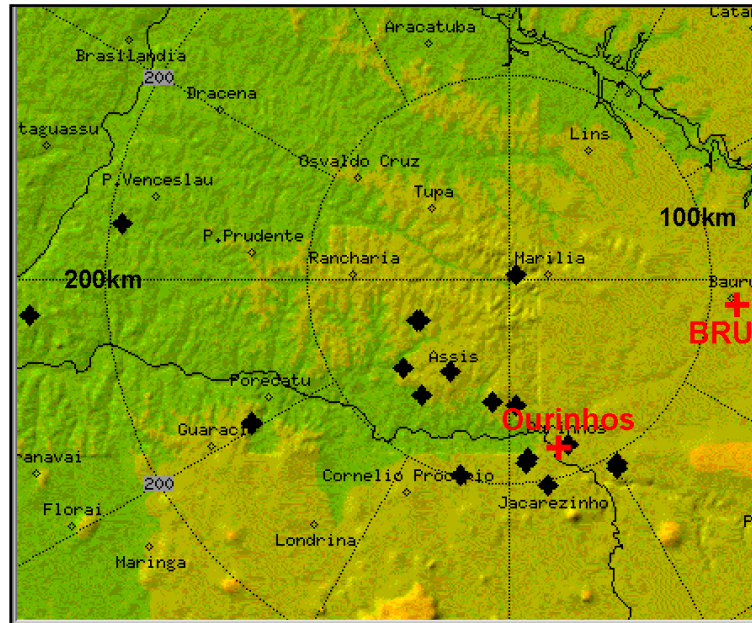


Figura 25. Mapa da região mostrando as principais usinas de açúcar e etanol na região de Ourinhos. BRU = radar em Bauru.

Nesta campanha nosso grupo de pesquisa foi responsável pela instalação, coleta e análises para caracterização do material particulado atmosférico tanto sob o aspecto de distribuição de tamanho quanto da composição de espécies iônicas solúveis contidas.

A Figura 26 mostra a imagem do local da instalação dos suportes de filtro para coleta de material particulado.



Figura 26: Local de fixação dos amostradores na campanha em Ourinhos-SP.

4.7.1. Resultados sobre a composição química do aerossol.

Os principais ânions identificados no material particulado foram sulfato e nitrato somando mais que 75% da concentração dos ânions analisados (Tab. 10). Estes íons estão presentes principalmente na composição do material particulado mais fino e desta forma estas espécies possuem tempo de residência longo, capazes de percorrer distâncias de até milhares de quilômetros (LIU e MAUZERALL, 2007), sendo assim, estes íons podem ser provenientes de emissões que ocorreram em regiões bem distantes do ponto onde foi feita a coleta. No caso do aerossol coletado separadamente no período diurno e noturno, quando comparadas as suas concentrações diurnas com as noturnas, é possível verificar que a ordem de grandeza permanece a mesma. Estas espécies são produtos de reações secundárias e embora o sulfato possua como fontes a queima de combustíveis fósseis (indústrias e o transporte) e de biomassa, acreditamos que esta última fonte seja a principal (ou uma das) responsável (is) pela pequena diferença entre as concentrações do íon no período noturno e diurno. O íon nitrato é formado a partir de fontes secundárias provenientes de reações atmosféricas e tem como precursor combustão em geral, seja de origem industrial, de transporte, doméstica ou de queima de vegetação.

Com relação aos cátions (Tab. 10), a concentração de amônio e cálcio nas amostras coletadas representaram quase 70% dos cátions analisados tanto no período noturno quanto diurno. O amônio é um composto com diversas origens, dentre elas o acentuado uso de fertilizantes em solo. Esta espécie está envolvida na neutralização dos ácidos presentes na atmosfera e pode minimizar o efeito da chuva ácida. Cálcio e magnésio estavam presentes em maior concentração nos períodos diurnos em que a velocidade do vento também foi maior, indicando que estas espécies são majoritariamente provenientes de material de solo ressuspensionado, uma vez que o vento incide no solo é levantando poeira rica nestas espécies. Outra fonte bastante comum de ressuspensão de solo é resultante da passagem de veículos em estradas e em especial aquelas sem pavimento que, principalmente em períodos secos, suspendem grande quantidade de partículas. Próximo ao local das amostragens foi constatado a existência de várias estradas secundárias e não pavimentadas.

Tabela 10: Variação diurna e noturna da concentração média dos ânions e cátions majoritários referentes ao mês de agosto de 2010.

| | Σ ânions | | | | | | (ng m^{-3}) |
|------------------------|--|---------|----------|----------|---------|----------------------|----------------------|
| | HCOO ⁻ + H ₃ CCOO ⁻ | Cloreto | Nitrato | Fosfato | Sulfato | Oxalato | |
| Médias diurnas | 301 | 227 | 723 | 46 | 1069 | 21 | 2387 |
| Mínimo | 85 | 16 | 29 | nd | 60 | nd | |
| Máximo | 1014 | 1341 | 1919 | 466 | 3314 | 197 | |
| Médias noturnas | 262 | 220 | 865 | 73 | 1169 | 25 | 2614 |
| Mínimo | 33 | nd | nd | nd | nd | nd | |
| Máximo | 556 | 635 | 2111 | 543 | 3827 | 370 | |
| | Σ cátions | | | | | (ng m^{-3}) | |
| | Sódio | Amônio | Potássio | Magnésio | Cálcio | | |
| Médias diurnas | 336 | 1324 | 717 | 352 | 1740 | 4469 | |
| Mínimo | 33 | 176 | nd | 37 | 670 | | |
| Máximo | 2234 | 3349 | 1872 | 966 | 4106 | | |
| Médias Noturnas | 318 | 1334 | 690 | 269 | 1357 | 3968 | |
| Mínimo | nd | nd | nd | 15 | 284 | | |
| Máximo | 2234 | 4366 | 2053 | 785 | 3623 | | |

ND: não detectado, n:80.

A legislação estadual proíbe a queima da palha de cana durante o dia, por isso esperava-se que as concentrações de íons durante a noite fossem maiores que as do dia, haja vista a quantidade de material que é lançado para atmosfera no processo de combustão de biomassa. Porém agricultores ainda se utilizam da prática de limpeza de áreas de agricultura com o uso do fogo e isto é feito durante o horário de trabalho, desde que as condições climáticas sejam favoráveis, talvez este seja um dos motivos de os dados obtidos na Tabela 10 terem se diferenciado pouco, quando comparado ao período diurno e noturno.

4.7.2. Número de partículas

A Figura 27 mostra a evolução das partículas finas (0,3 a 3 μm) e grossas (3 a >10 μm) ao longo do mês de agosto. Embora as partículas grossas sejam responsáveis por quase toda massa do aerossol atmosférico (SILVA et al, 2013), são as partículas finas que estão em maior concentração numérica no ar e que atuam mais prejudicialmente na saúde humana, alcançando as regiões mais profundas do trato respiratório (OSTRO et al, 2007; GUSJAR et al, 2010). Como observado na Figura 27, as partículas finas variaram mais em relação às partículas grossas, com um período de comportamento anômalo no entardecer do dia 16 até

início do dia 17, em que há picos significativamente maiores das partículas mais finas, mas o mesmo não ocorre com as partículas mais grossas. Neste dia foi observado um foco de queima de biomassa (vegetação rasteira e arbustos) com presença de fumaça nas proximidades do local de amostragem e muito possivelmente ter sido responsável pelo aumento do número de partículas finas. A segunda quinzena é marcada pela maior concentração de partículas no ar, tanto fina quanto grossa, este período coincide com o de maior variação da umidade relativa do ar e menor intensidade de vento .

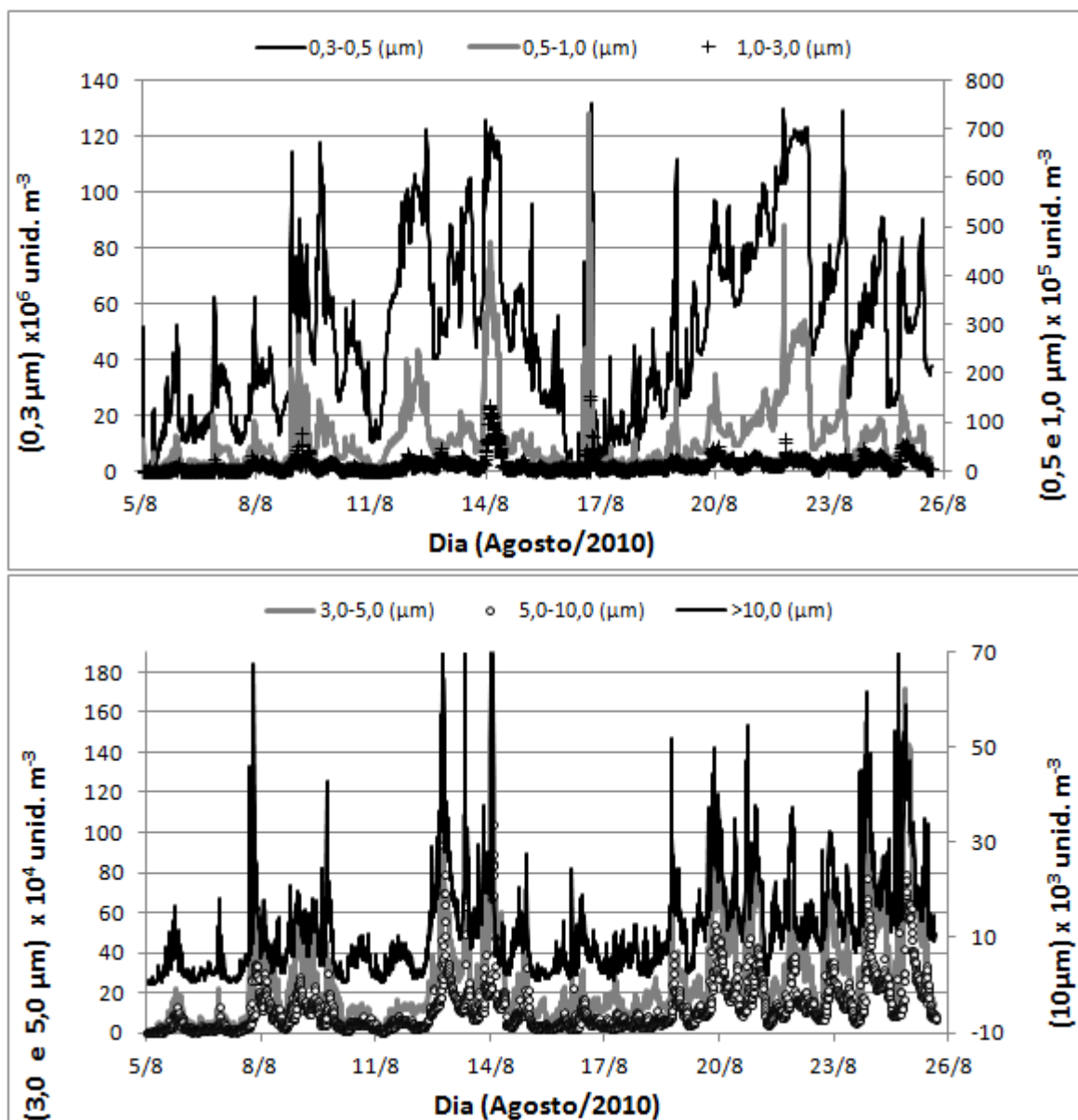


Figura 27: Evolução da concentração de partículas nas faixas de tamanho de 0,3 a 1,0 μm e de 3,0 a >10 μm .

Os dados referentes à umidade relativa são mais altos para o período noturno em relação ao período diurno. Com temperaturas mais baixas durante a noite, o ponto de orvalho

tende a diminuir e o ar se satura de umidade mais facilmente, já o período diurno pelo motivo contrário, com temperaturas mais elevadas, tende a ser mais seco. Assim, comparou-se também a concentração das partículas nos dois períodos, fazendo a razão da concentração de partículas no período noturno com a concentração das partículas no período diurno. A Figura 28 apresenta os valores do aumento relativo percentual da concentração das partículas no período noturno e por faixa de tamanho. Por meio desta razão é possível observar que o número de partículas em todas as faixas de tamanho aumentou no período noturno, com maior diferença para as partículas presentes nas faixas intermediárias. A ordem decrescente desta variação de concentração em relação às faixas de tamanho foi 3.0 a 5.0 μm , 1.0 a 3.0 μm , 5.0 a 10.0 μm , 0.5 a 1.0 μm , >10.0 μm , e 0.3 a 0.5 μm , como pode ser observado na Figura 28.

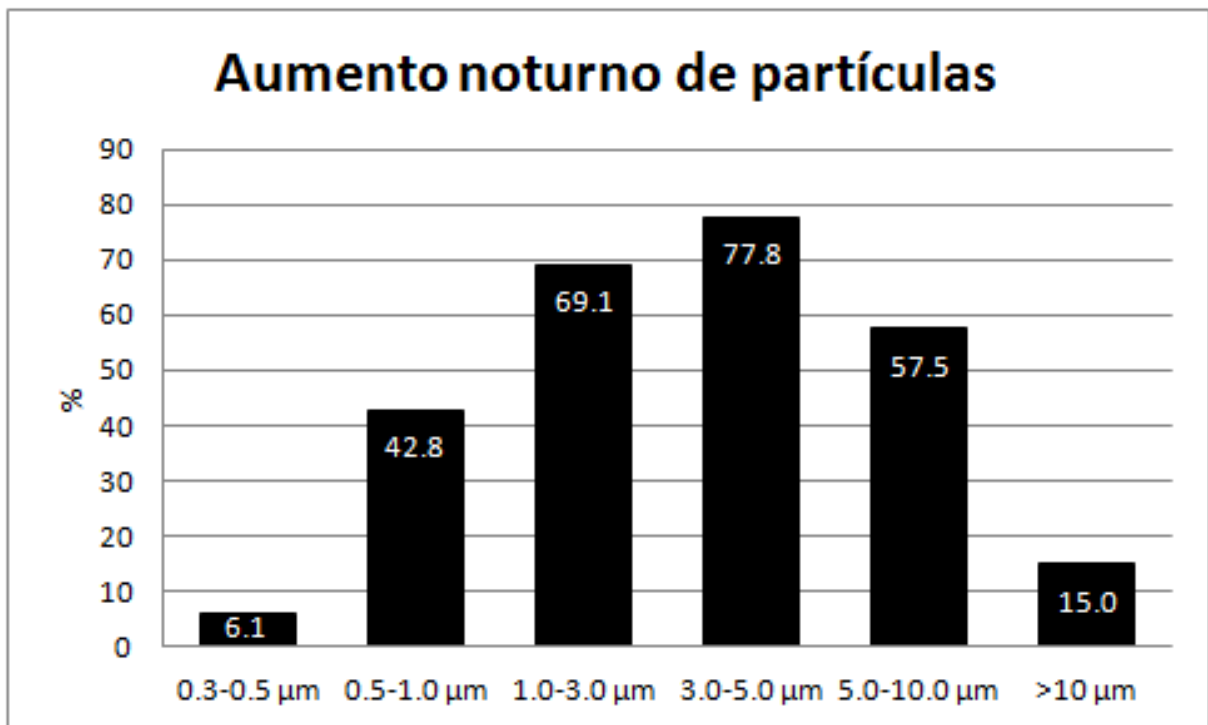


Figura 28: Aumento percentual do número de partículas no período noturno em relação ao diurno.

Já as espécies químicas não obtiveram as mesmas variações matemáticas entre o período diurno e noturno, com razão noite/dia de 1,09 e 0,89 para cátions e ânions respectivamente (a partir dos dados da Tab. 13). Toda via foi possível identificar o potássio como a espécie com melhor correlação ($R^2=0,3784$) com a faixa de tamanho de partículas que variou mais entre os períodos de dia e noite (3,0 a 5,0 μm), Figura 29. Os valores das partículas referem-se às médias de concentração da faixa de (3,0 a 5,0 μm) no intervalo de amostragem das espécies químicas. Essa correlação foi obtida por meio da normalização dos

dados, efetuando-se a razão entre $n_i/\Sigma n_i$, onde n_i representa cada valor individual da espécie e Σn_i representa o somatório de todos os valores individuais das espécies.

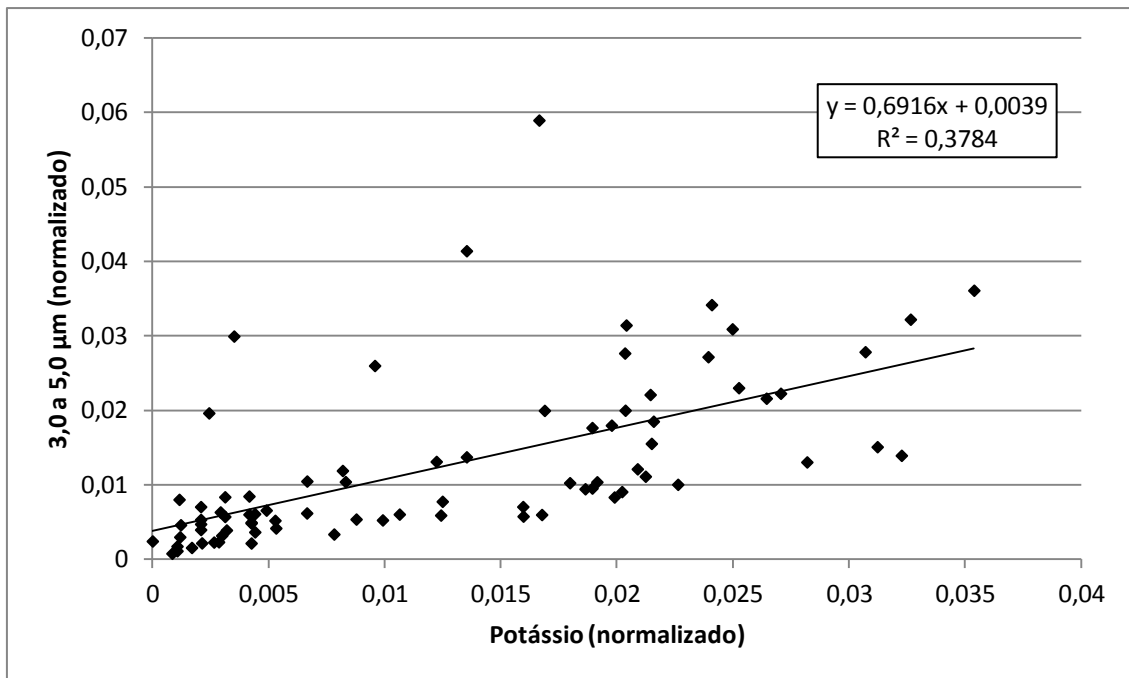


Figura 29: Regressão linear dos dados normalizados da concentração de partículas entre 3,0 e 5,0 µm e de potássio. (n=80).

Assim, buscou-se avaliar a relação do potássio com umidade e velocidade do vento, sendo este último fator um possível agente na variação da concentração de potássio (Figura 29), uma vez que ele também pode ser proveniente tanto de ressuspensão de solo como de queima de biomassa. Essa correlação pode ser confirmada pelo valor de Pearson de 0,615 entre o potássio e a faixa de tamanho das partículas de 3,0 a 5,0µm (Tab. 11). O comportamento do íon potássio não é claro, mas indica tendências contrárias de variação em sua concentração em relação à umidade e vento, de modo que a quantidade de potássio parece ser maior quando a umidade e vento decrescem. Isso pode ser observado principalmente nos períodos noturnos. O nitrato foi o ânion com melhor correlação ($R^2=0,1495$ e valor de Pearson de 0,387) com a faixa de partículas de maior aumento noturno (3,0 a 5,0µm).

Tabela 11: Matriz de correlação de Pearson entre os íons analisados e as diferentes faixas de tamanho de partículas.

| | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | 0,3-0,5 µm | 0,5-1,0 µm | 1,0-3,0 µm | 3,0-5,0 µm | 5,0-10,0 µm | >10µm | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|
| NO ₃ ⁻ | 1 | 0,486 | 0,508 | 0,434 | 0,495 | 0,498 | 0,461 | 0,387 | 0,387 | 0,427 | 0,305 | 0,006 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,486 | 1 | 0,873 | 0,358 | 0,681 | 0,635 | 0,223 | 0,033 | 0,025 | 0,066 | 0,134 | -0,117 |
| NH ₄ ⁺ | 0,508 | 0,873 | 1 | 0,365 | 0,745 | 0,743 | 0,352 | 0,108 | 0,092 | 0,116 | 0,153 | -0,021 |
| K ⁺ | 0,434 | 0,358 | 0,365 | 1 | 0,644 | 0,484 | 0,587 | 0,615 | 0,642 | 0,723 | 0,662 | 0,337 |
| 0,3-0,5 µm | 0,495 | 0,681 | 0,745 | 0,644 | 1 | 0,872 | 0,632 | 0,494 | 0,503 | 0,529 | 0,255 | 0,025 |
| 0,5-1,0 µm | 0,498 | 0,635 | 0,743 | 0,484 | 0,872 | 1 | 0,745 | 0,488 | 0,472 | 0,443 | 0,117 | -0,072 |
| 1,0-3,0 µm | 0,461 | 0,223 | 0,352 | 0,587 | 0,632 | 0,745 | 1 | 0,887 | 0,854 | 0,776 | 0,342 | 0,159 |
| 3,0-5,0 µm | 0,387 | 0,033 | 0,108 | 0,615 | 0,494 | 0,488 | 0,887 | 1 | 0,992 | 0,926 | 0,462 | 0,313 |
| 5,0-10,0 µm | 0,387 | 0,025 | 0,092 | 0,642 | 0,503 | 0,472 | 0,854 | 0,992 | 1 | 0,959 | 0,502 | 0,338 |
| >10 µm | 0,427 | 0,066 | 0,116 | 0,723 | 0,529 | 0,443 | 0,776 | 0,926 | 0,959 | 1 | 0,605 | 0,373 |
| Mg ²⁺ | 0,305 | 0,134 | 0,153 | 0,662 | 0,255 | 0,117 | 0,342 | 0,462 | 0,502 | 0,605 | 1 | 0,626 |
| Ca ²⁺ | 0,006 | -0,117 | -0,021 | 0,337 | 0,025 | -0,072 | 0,159 | 0,313 | 0,338 | 0,373 | 0,626 | 1 |

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância alfa=0.05. Número de eventos=80.

Também na Figura 30 é possível fazer um estudo mais minucioso com o potássio, espécie considerada traçadora de queima de biomassa quando associada às partículas finas, observando que a segunda quinzena do mês de agosto foi caracterizada por concentrações mais elevadas desta espécie, crescendo progressivamente do dia 16 ao dia 21 e variando dentre valores mais altos de contrações até o dia 26. Um comportamento semelhante nas partículas finas também foi observado (Figura 27), com valores crescentes do dia 16 ao dia 22, mas que não ocorreu de forma tão intensa com as partículas maiores. Já a velocidade do vento também foi menor nesta segunda quinzena, mostrando maior estabilidade de deslocamento de ar e conseqüentemente menor influência na ressuspensão de partículas (Figura 30). Também a UR do ar se caracterizou diferentemente nas duas metades do mês, sendo que a primeira quinzena teve UR média entre 71,9% e 66,8%, máxima e mínima respectivamente e a segunda quinzena foi marcada pela baixa umidade que alcançou valores abaixo de UR 12%, as médias máximas e mínimas para este período foram 56,7 a 50,3 %.

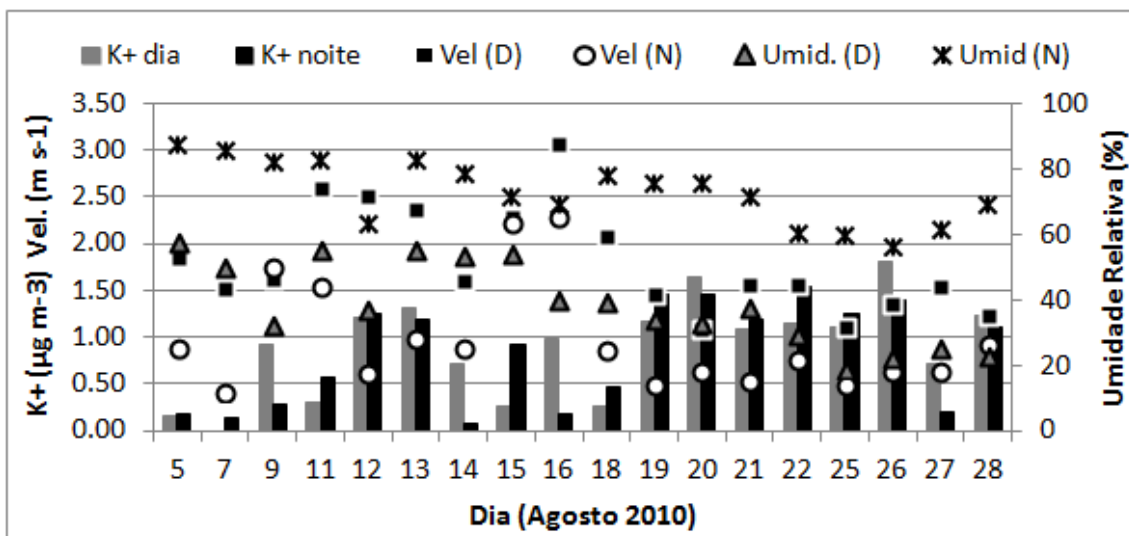


Figura 30: Evolução da concentração de potássio, velocidade do vento e umidade ao longo do mês de Agosto (2010) na cidade de Ourinhos.

Com o intuito de avaliar também possíveis relações de outras espécies químicas com a variação da concentração de partículas foi utilizada a análise por CAH, que permite a correlação por similaridade e formação de grupos entre um número maior de variáveis de uma só vez.

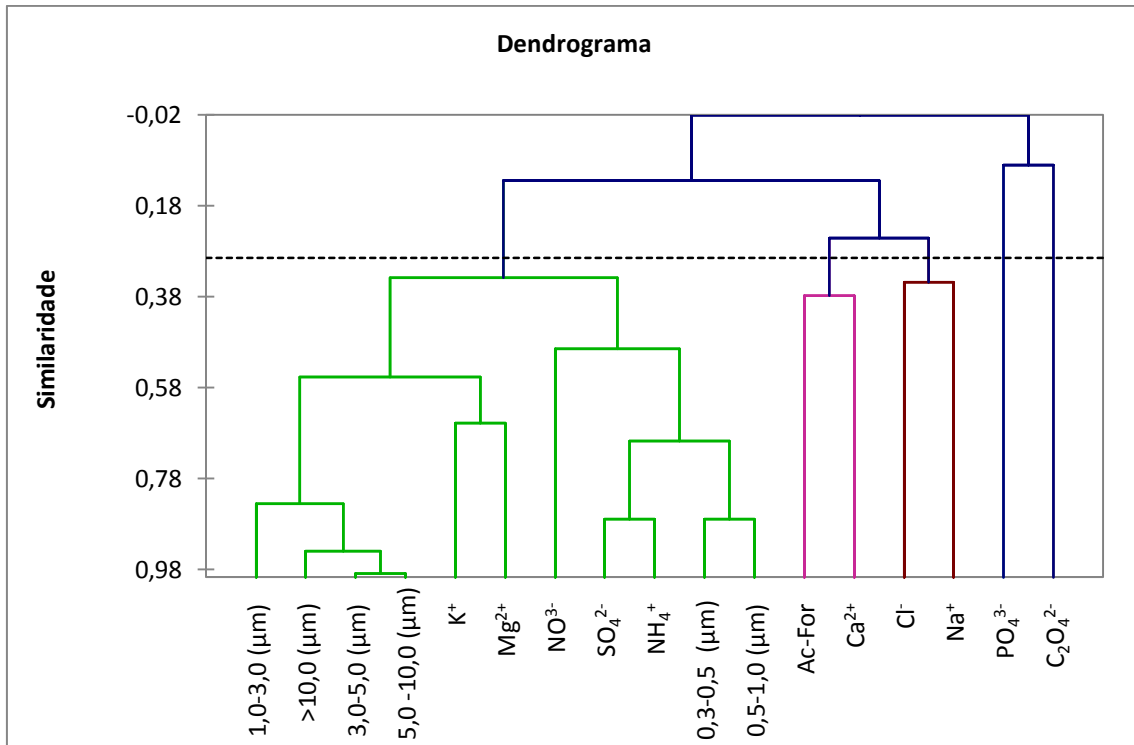


Figura 31: Dendrograma referente às amostras do mês todo. (Agosto, cidade de Ourinhos, n=80).

Por meio do dendrograma apresentado na Figura 31 é possível verificar três principais grupos, sendo que as partículas maiores que $1,0\mu\text{m}$ ficaram em um mesmo grande grupo, com maior similaridade entre as partículas de $3,0-5,0\mu\text{m}$ e $5,0-10,0\mu\text{m}$, obedecendo a ordem decrescente de similaridade com $>10\mu\text{m}$ e $1,0$ e $3,0\mu\text{m}$ e então com as espécies químicas K^+ e Mg^{2+} . Isso indica que os aerossóis finos (entre $0,3$ e $0,5\mu\text{m}$) possuem fontes distintas da faixa mais grossa e que K^+ e Mg^{2+} estavam mais distribuídas entre as partículas grossas ($1,0$ a $>10\mu\text{m}$) indicando que estas espécies são mais provenientes de emissão primária como ressuspensão direta do solo, neste caso, provavelmente por impacto de automóveis e maquinário agrícola, já que a relação com o vento parece ter sido contrária. Potássio e magnésio também podem ser provenientes de queima de biomassa, com maior destaque para o potássio, que como macronutriente pode ser encontrado em maior quantidade quando comparado ao magnésio, porém este tipo de emissão é melhor caracterizado quando estas espécies são identificadas com maior similaridade ou correlação com as partículas finas, o que no caso da Figura 31 não foi observado, mas sim maior similaridade com as partículas de faixa intermediária de tamanho até as partículas maiores. Desmembrando o primeiro grande grupo na Figura 31, logo a direita tem-se o subgrupo das partículas finas ($0,3$ e $0,5\mu\text{m}$) com mesma similaridade com as espécies SO_4^{2-} e NH_4^+ e com menor grau de similaridade com o NO_3^- . Isso indica que as partículas finas estão associadas às partículas secundárias, resultado

de processos de oxidação e neutralização de gases ácidos como SO_2 por espécies básicas como NH_3 , cujas reações favorecem a formação do sal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, quando observada a equações 2 e 3. Outra reação que pode explicar este subagrupamento com a presença de NO_3^- em partículas finas é apresentada na equação 4 em que também ocorre reação de neutralização do gás ácido HNO_3 com NH_3 .

Também com similaridade dentro da faixa de interesse (linha pontilhada) há outros dois grupos, no qual um deles apresenta similaridade entre Acetado-Formiato e Ca^{2+} e o outro grupo entre o íon Na^+ com Cl^- , indicando que estas espécies passaram por processos atmosféricos semelhantes. Provavelmente transporte eventual para dentro da região de estudo de massa de ar contendo aerossóis marinhos provenientes do Oceano Atlântico. Como já discutido estes aerossóis podem sofrer reação com espécies ácidas e emitirem gases ácidos voláteis. Fosfato e oxalato estão pareados em mesmo grupo, embora o grau de similaridade esteja fora dos valores relevantes.

4.7.3. Estudos dos períodos de alta e baixa umidade

O mês de agosto de 2010 se caracterizou por apresentar estabilidade climática, com ausência de chuvas e de ventos fortes e com massa de ar seco estacionada dentro da área continental do Brasil. Esta massa de ar seco, comum nos meses de inverno, impedem a entrada de sistemas frontais provenientes do sul do país. Estas condições se refletem em dias com baixa umidade relativa do ar, ventos de fraco a moderados e grande variação de temperatura entre o dia e a noite. Abaixo têm-se a média diurna e noturna da temperatura, umidade relativa e velocidade do vento (Figura 32) medidas no Campus, com base na estação do Instituto Nacional de Meteorologia, instalada no campus universitário. De fato o mês de agosto teve duas quinzenas com condições meteorológicas bem distintas. Na primeira quinzena houve a entrada para o continente de fortes massa de ar provenientes do sul, essas massas eram mais úmida, com menor temperatura e maior velocidade de vento (Figura 33). Já na segunda quinzena, com a massa de ar seco estacionária na região central do país (Figura 34), a baixa umidade relativa (UR) do ar alcançou valores abaixo de 12%, já as temperaturas foram mais elevadas e a velocidade do vento menor e razoavelmente constante.

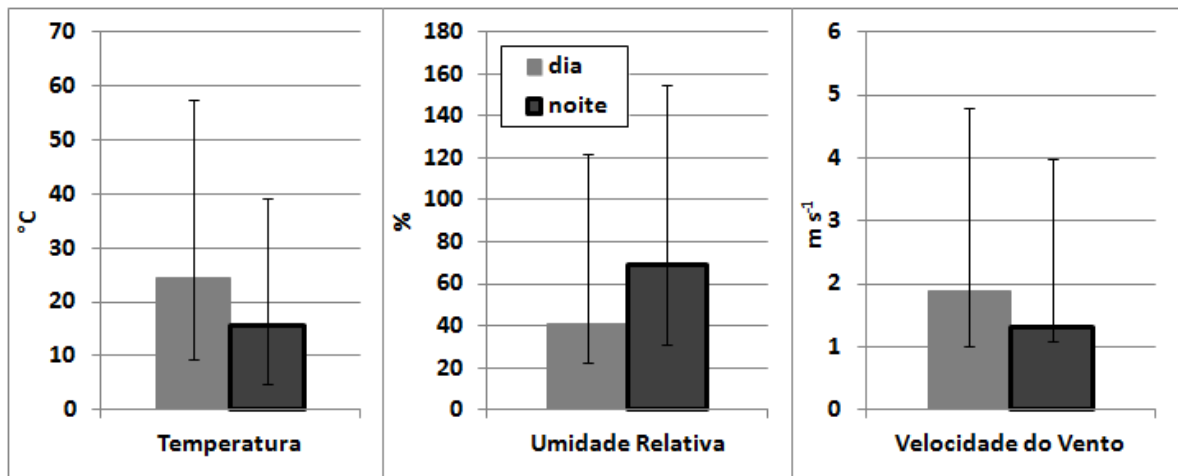


Figura 32: Variação diurna e noturna dos valores médios de temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento. As barras representam os valores médios mínimos e máximos dentro de cada período.

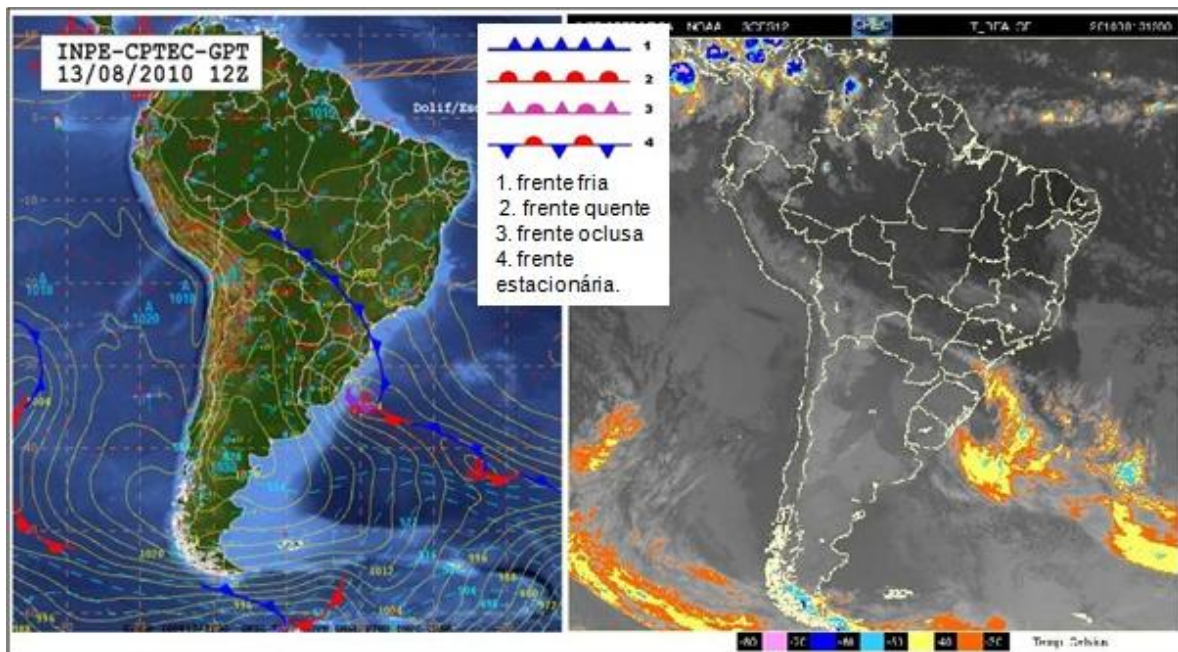


Figura 33. (a) Carta sinótica de superfície. **(b)** Imagem do satélite GOES-12 do canal infravermelho de 13 de agosto de 2010 às 12 horas (GMT). (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2010).

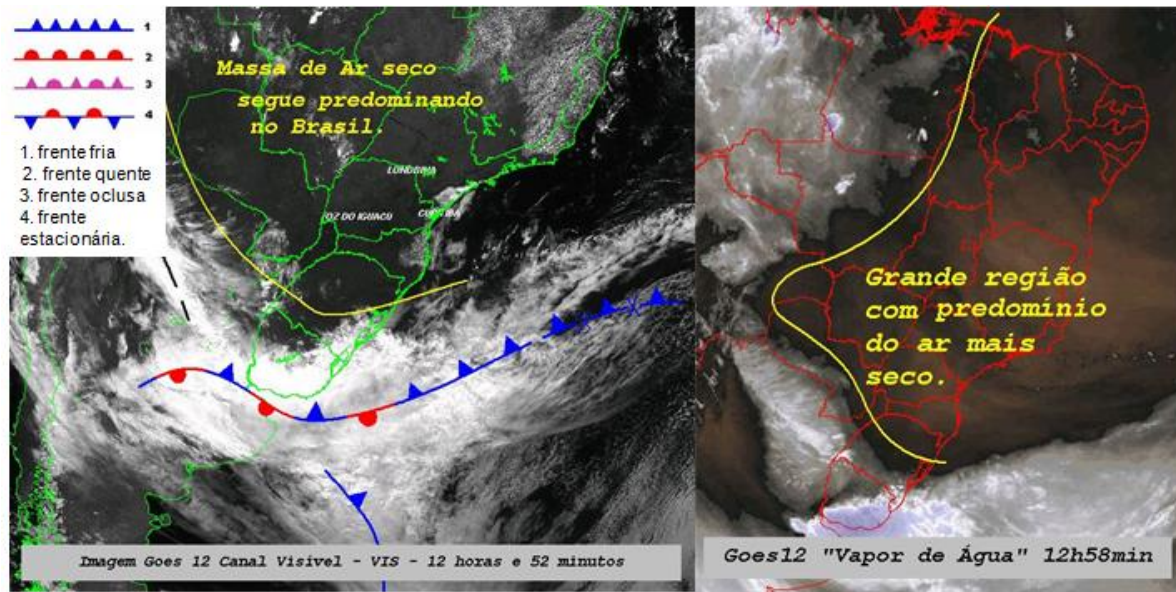


Figura 34. (a) Carta sinótica de superfície. (b) Imagem do satélite GOES-12 do canal de vapor de água de 31 de agosto de 2010 às 12 horas (GMT). (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2010).

Como pode ser observada na Figura 35, na segunda quinzena a variação de UR do ar do dia e da noite teve maior amplitude que aquela da primeira quinzena, em que a UR do dia foi mais próxima a da noite. Pelo fato de duas condições climáticas distintas atuarem no período da campanha de trabalho, optou-se por fazer um estudo investigativo da evolução de crescimento dos aerossóis durante as duas quinzenas, separadamente.

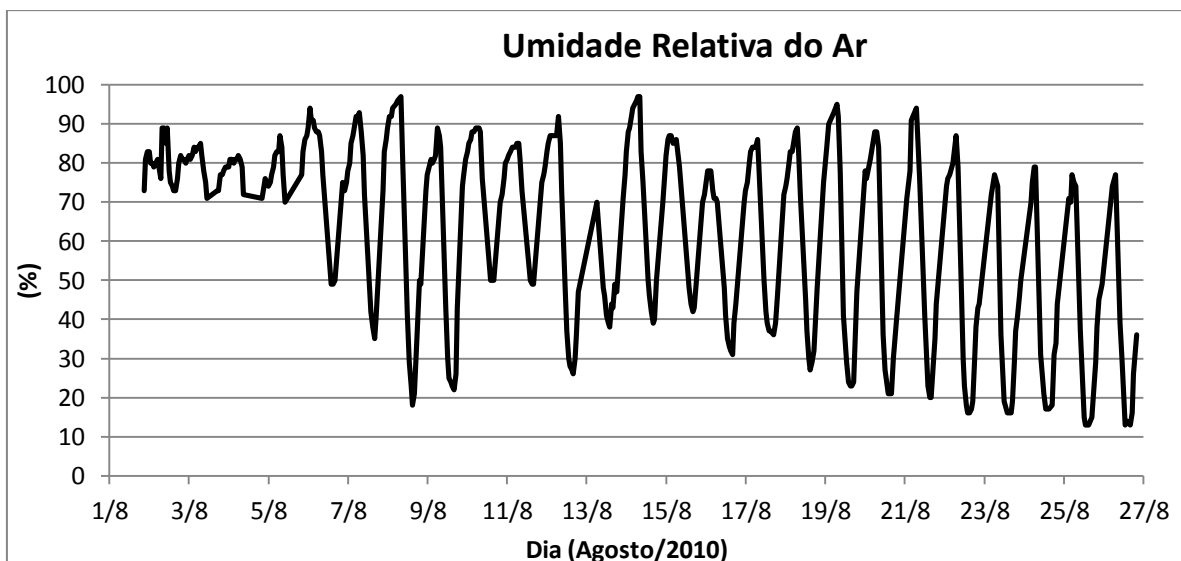
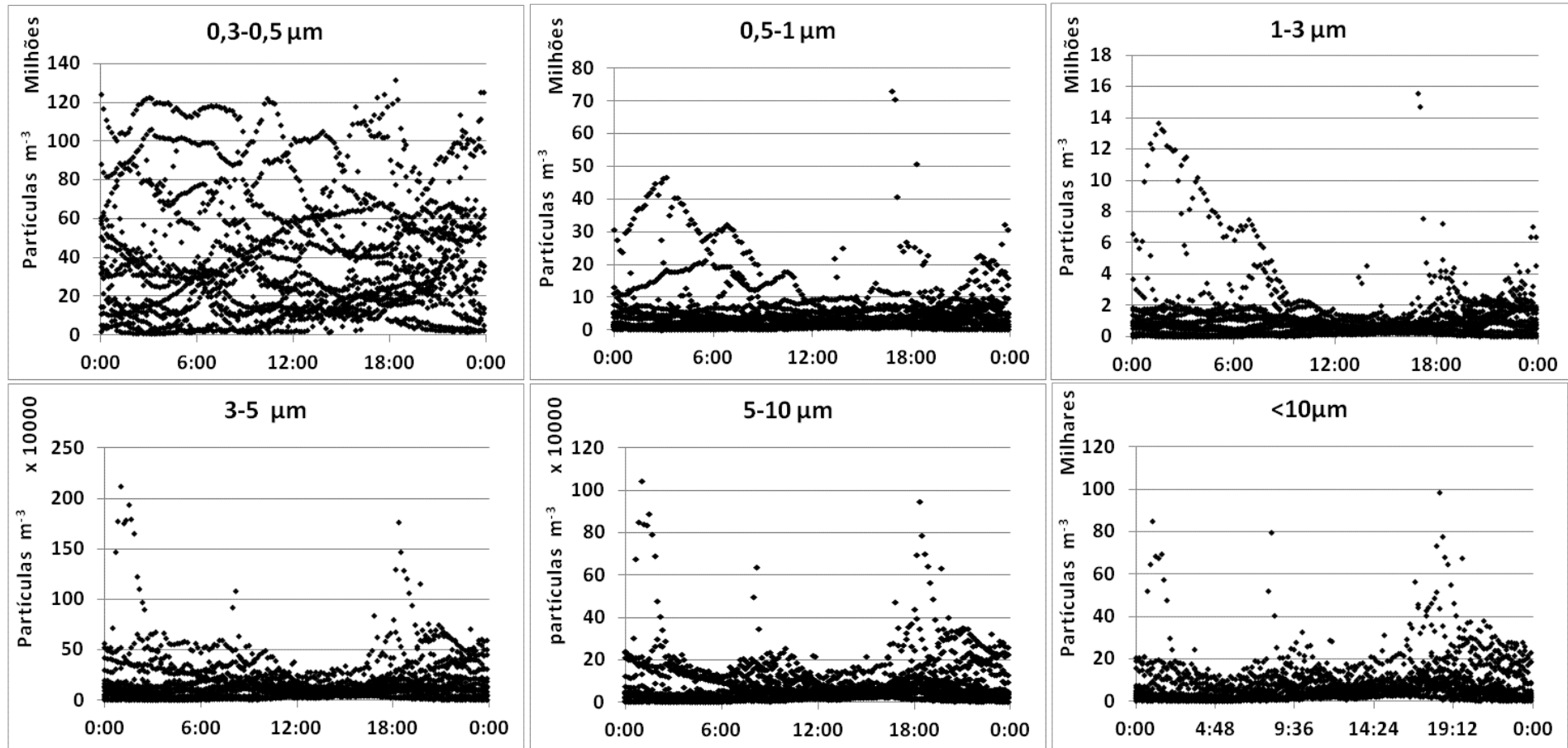


Figura 35: Umidade Relativa (UR) do ar para o mês de agosto na cidade de Ourinhos.

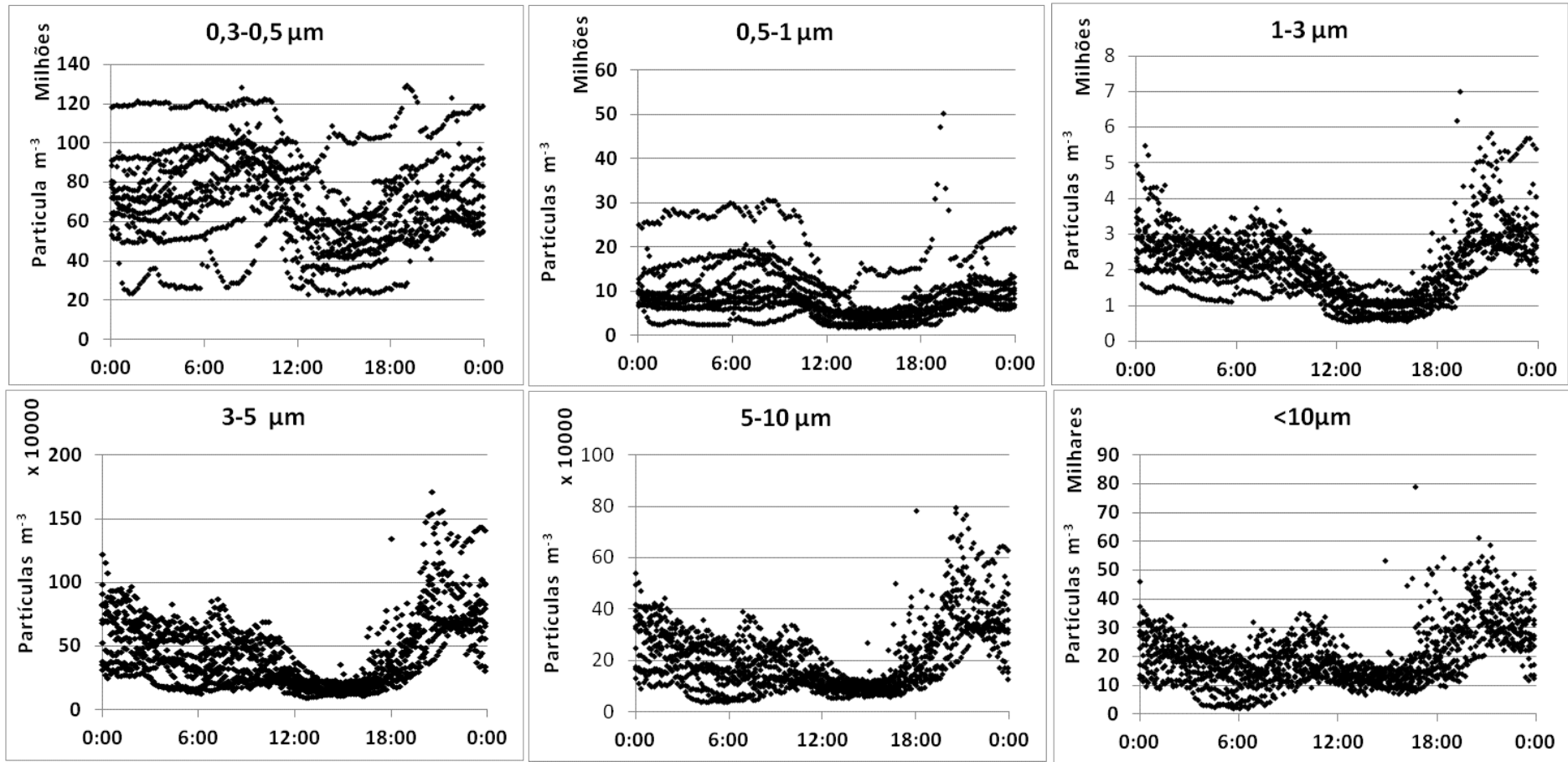
Na primeira quinzena, em que a UR foi maior e sofreu menor variação ao longo do dia, o crescimento das partículas teve comportamento aleatório e isso pode ser bem observado

nas partículas com diâmetros entre 0,3 e 0,5 μm (partículas finas) (Figura 36a). As partículas nas demais faixas de tamanho também não cresceram de forma tendenciosa ou característica. Já na segunda quinzena (Figura 36b), em que a UR a noite foi bem superior a do dia, as partículas se mostram mais sensíveis ao aumento de umidade. O crescimento destas partículas foi mínimo entre 12h e 17h (período de menor umidade) e aumenta progressivamente ao anoitecer com valores máximos por volta das 21h e depois ao amanhecer entre 7 e 10 horas. Menores temperaturas e maior umidade à noite favorecem a fase particulada existente no equilíbrio termodinâmico entre as espécies nitrato de amônio, amônia e ácido nítrico. Os aerossóis contendo na sua composição altas taxas de nitrato de amônio (conforme equação 4, item 1.4) podem crescer rapidamente à baixas umidades relativas (ANSARI e PANDIS 1998 e 2000). É importante ressaltar que embora o potássio tenha tido melhor correlação com a faixa de partículas que mais cresceram ($R^2=0,3784$), nitrato e amônio por outro lado são espécies abundantes na composição dos aerossóis (como mostrado e discutido nos itens 4.2 e 4.7.1) e por isso também ter importante papel no crescimento dos aerossóis. Conforme a Figura 37, o comportamento da UR ao longo do dia é similar ao crescimento das partículas em período de menor umidade (segunda quinzena, Figura 36b), o que corrobora com as colocações acima.



a) Primeira quinzena (período úmido).

Figura 36. Evolução do crescimento dos aerossóis ao longo do dia, durante o mês de agosto, separada por quinzena: (a) primeira quinzena (período úmido); (b) segunda quinzena (período seco). O eixo x refere-se à hora da medida. Continua.



b) Segunda quinzena (período seco)

Figura 36. Evolução do crescimento dos aerossóis ao longo do dia, durante o mês de agosto, separada por quinzena: (a) primeira quinzena (período úmido); (b) segunda quinzena (período seco). O eixo x refere-se a hora da medida. Continuação.

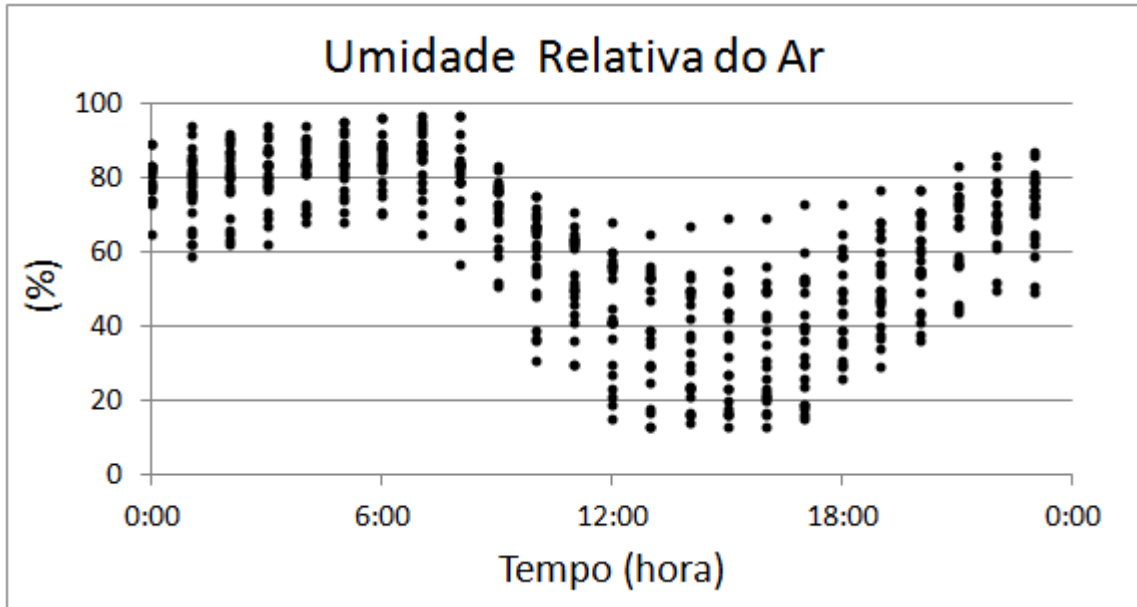


Figura 37: Evolução da umidade relativa (UR) ao longo do dia, durante o mês de agosto de 2010.

Com o intuito de verificar possível efeito da umidade relativa do ar sobre o crescimento das partículas e como ainda a composição química pode afetar o processo de crescimento, separou-se os dados dos períodos com UR acima de 70%, o qual foi caracterizado como período de alta umidade. De forma similar foram selecionados os dados referentes aos períodos com U abaixo de 50%, caracterizado como período de baixa umidade. Os dados referentes ao período intermediário (entre 50 e 70 % de UR) não foram utilizados, a fim de evitar a inclusão de dados esporádicos e não condizentes com o período. Jentzsch et al. (2013) relatam que muitas reações entre minerais de caráter alcalinos em material particulado são favorecidas à UR acima de 70% e que estas mesmas reações são desfavorecidas à UR abaixo de 50%.

4.7.4. Período de alta umidade (acima de 70%)

Com os dados de alta UR (que ocorrem preferencialmente à noite) foi feita a CAH da concentração de material particulado e íons analisados (Figura 38). O íon fosfato foi excluído por estar presente em apenas 3 das 16 amostras e o oxalato em apenas 2 das 16 amostras

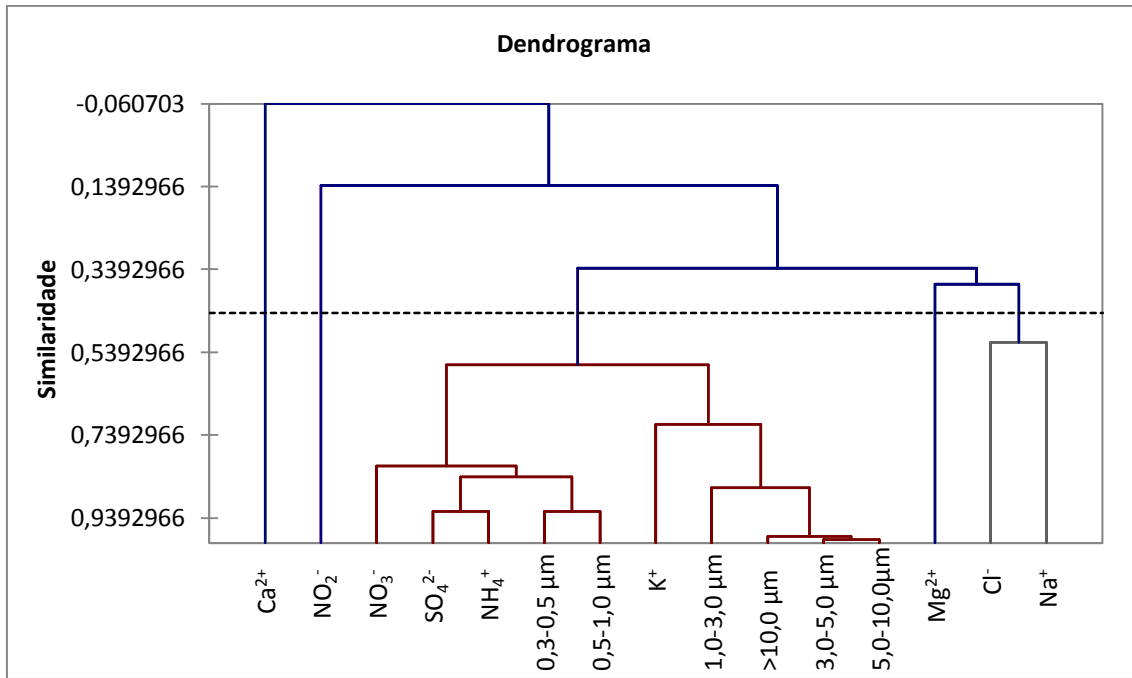


Figura 38. Dendrograma referente aos dados da primeira quinzena do mês de agosto de 2010, período úmido (n=16).

A análise do dendrograma acima (Figura 38) indica dois grupos que fazem referência ao tamanho das partículas e suas possíveis fontes. Nele fica claro a ligação do potássio com as partículas que mais cresceram (aquelas com diâmetro entre 3,0 a 5,0 μm) e demais partículas grossas analisadas. Já o outro grupo indica similaridade entre as partículas menores (0,3-0,5 e 0,5 a 1,0 μm) e espécies secundárias sulfato e amônio e com menor similaridade o íon nitrato. Cloreto e sódio parecem ter a mesmas fontes, reforçando a possibilidade de massas de ar marinhas do Oceano Atlântico alcançarem o interior do estado.

O fato de o nitrato integrar o grupo próximo ao sulfato, amônio e partículas finas sugere que ele contribua para a formação de sais de amônio, que segundo (SEINFELD e PANDIS, 1998; FRENEY et al, 2009) são mais higroscópicos que sais de potássio. É possível que seja por isso que estas faixas de tamanho (as mais finas, dentre as medidas pelo equipamento) sejam as que menos aumentaram do período diurno para o noturno (Figura 28). Com o aumento de tamanho das partículas mais finas, elas podem passar para as faixas de tamanho maior (como a de 3,0 a 5,0 μm , que mais aumentaram a noite em relação ao dia) e contribuir no seu respectivo aumento de concentração. Por outro lado, o mesmo fenômeno não deve ter ocorrido com as partículas ultrafinas (não medidas pelo equipamento), o que por sua vez aumentaria o tamanho das partículas finas, como as de 0,3 a 1,0 μm . De qualquer forma, como o crescimento dos aerossóis também coincide com alguns horários de maior

movimentação de automóveis (início e fim de tarde), é possível que parte deste aumento também seja decorrente destas fontes, ainda que o local de amostragem esteja a cerca de 5 Km do centro urbano da cidade, pois devido às turbulências e alternância de direções de vento (variando principalmente entre 90 e 180° para a primeira quinzena, Figura 39), espécies provenientes destas fontes podem ser transportadas até o local de amostragem que fica à noroeste do centro urbano.

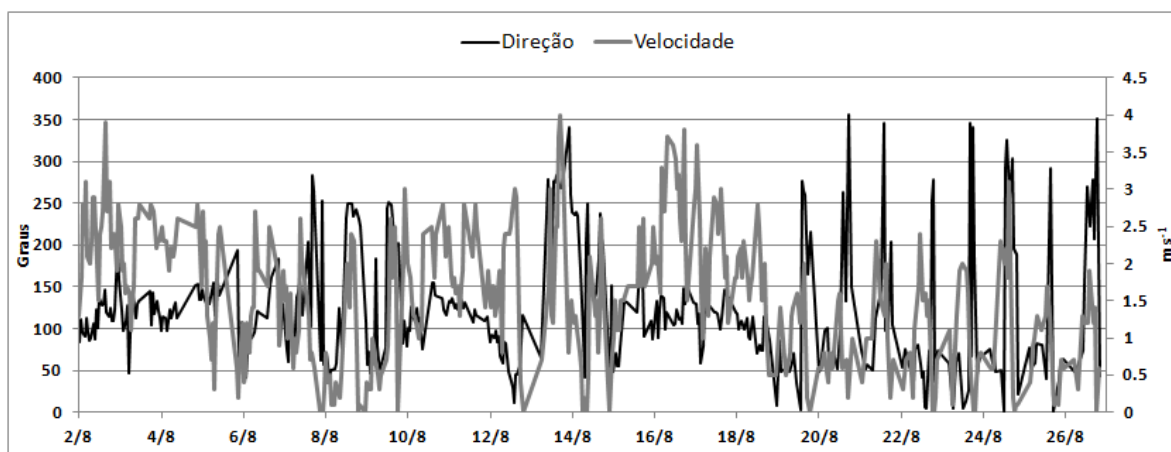


Figura 39: Direção e velocidade do vento ao longo do mês de agosto, Ourinhos.

4.7.5. Período de baixa umidade (abaixo de 50%)

Com os dados de baixa UR (normalmente dia, abaixo de 50%) também foi feita a CAH dos dados referentes à concentração de material particulado e íons analisados. Os íons nitrito e fosfato não foram incluídos por terem sido detectados em apenas 3 das 18 amostras utilizadas (Figura 40). Quando o tratamento de agrupamento é feito para os dados referente ao período baixa UR observa-se dois grupos que fazem referência ao tamanho das partículas e suas possíveis fontes. Nele fica claro a ligação do potássio com as partículas que mais cresceram (aquelas com diâmetro entre 3,0 a 5,0 μ m) e demais partículas grossas analisadas. Neste mesmo grupo, mas com similaridade inferior encontram-se cálcio e magnésio. Isso indica a grande influência de espécies ressuspendidas na composição do particulado local, o que está de acordo com os dados apresentados por (ROCHA, 2005; JENTZCH, 2013). É interessante observar que o cálcio e magnésio têm intensa similaridade com K e as faixas de aerossóis grossas no período seco mas já no período úmido estas espécies ficam em grupos distintos, sendo que o cálcio nem se encontra com grau relevante de similaridade com qualquer outra espécie. Além da principal hipótese de que estas espécies podem, neste período, serem provenientes de fontes distintas, Jentzch et al (2013) indica o favorecimento de reações em estado sólido de aerossóis alcalino pela maior umidade relativa do ar (acima de 70%), espera-se então que com isso sejam formadas aerossóis com espécies químicas mais diversificadas.

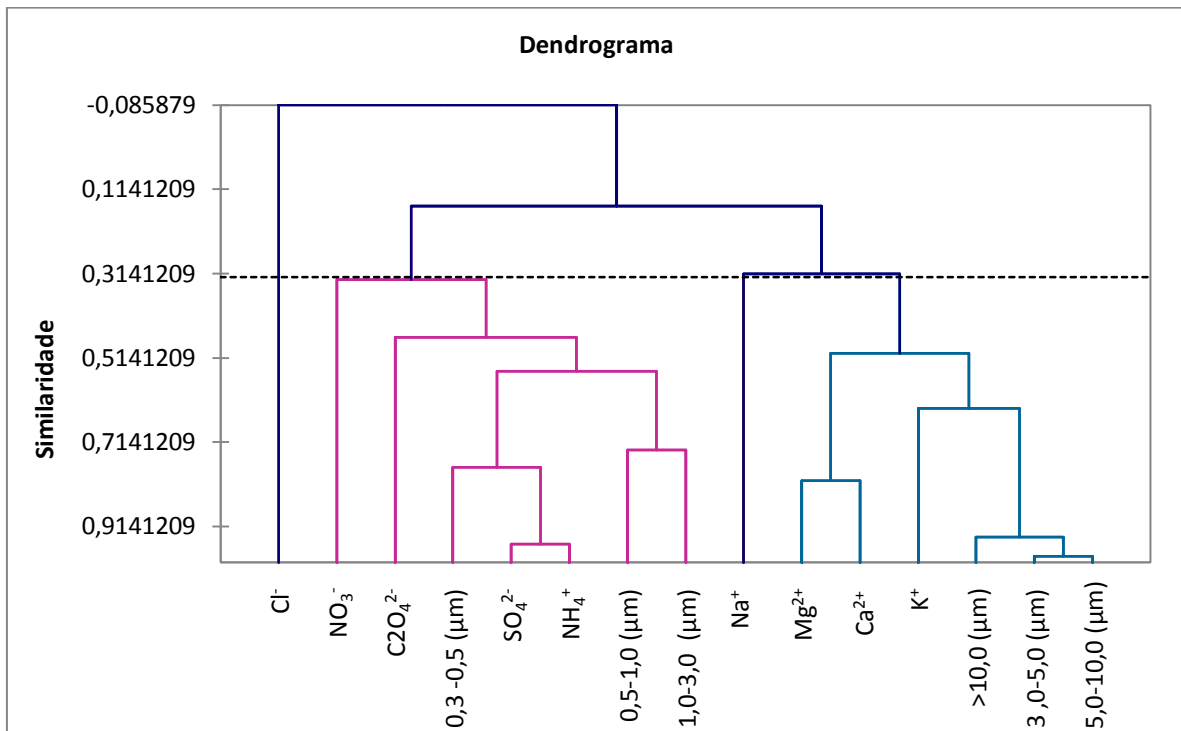


Figura 40: Dendrograma dos dados referente ao período seco (segunda quinzena, n=18).

4.8. Comparação entre material particulado coletado nos períodos de 1999-2001, 2003-2004 e 2010-2012.

No momento, em meados de 2013, existe uma mudança significativa na intensidade de emissão proveniente de focos de queima da palha de cana resultado do acordo para minimização do corte manual de cana. Com objetivo de avaliar como esta mudança afetou a composição iônica do material particulado na atmosfera na região Araraquara nos últimos 10 anos, foram feitas comparações entre os estudos similares desenvolvidos pelo grupo dentro deste período. Três estudos foram considerados: de abril de 1999 a fevereiro de 2001 (ROCHA, 2003), de julho de 2003 a maio de 2004 (PATERLINI, 2007) e atual de maio de 2010 a fevereiro de 2012. Para as comparações foram selecionadas somente as espécies iônicas comuns estudadas nos três períodos, desta forma os íons acetato+formiato, nitrito e fosfato não foram utilizados.

Os dados sobre a concentração média dos íons nos três períodos é apresentada na Figura 41 e indicaram que embora algumas espécies tenham sofrido variações na concentração nestes últimos 10 anos, como os íons amônio e oxalato, não é possível afirmar que está ocorrendo uma diminuição do estoque de material particulado na atmosfera.

Possivelmente um dos fatos é que a área utilizada para a cultura de cana se expandiu. Com isto, mesmo com a diminuição relativa percentual da área queimada, o número de focos não necessariamente diminuiu na mesma proporção. Por outro lado fontes relacionadas à superfície do solo não se modificaram. Íons como sódio, cloreto, magnésio e cálcio são de origem principalmente marinha e/ou de ressuspensão de solo que podem sofrer diferentes processos dependentes de direção e velocidade de vento, temperatura e umidade. Já nitrato e potássio podem ser emitidos por queima de biomassa local. O íon cloreto e o sulfato possuem forte emissão local, mas também podem ser importados por massas de ar proveniente de outras regiões. O íon amônio que é formado pela reação de espécies ácidas com o gás amônia, pode ter origem de queima e também biogênica. A mecanização do corte de cana é feito com colheitadeiras movidas à óleo diesel que emitem gases e partículas proveniente da queima deste combustível. O movimento da colheitadeira no campo pode aumentar a emissão de material da superfície do solo. O peso e o movimento da colheitadeira pode também afetar a compactação do solo e afetar também processos de emissão de solo por vento. A maior disponibilidade de matéria orgânica que fica no solo após este tipo de colheita e a ausência do fogo favorecem o crescimento e variedade de microorganismos na superfície do solo. Este conjunto de fatores pode favorecer a emissão de espécies biogênicas como a amônia e até mesmo óxidos de nitrogênio (MACHADO et al., 2008). Por outro lado fatores climáticos que atuaram de forma diferente no período também podem afetar o processo de emissão e formação de espécies secundárias na atmosfera.

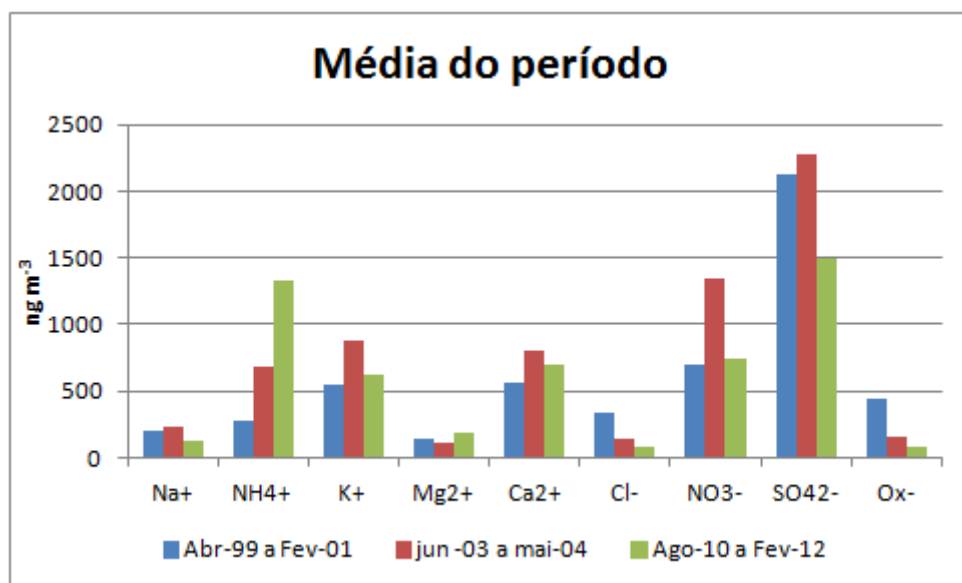


Figura 41: Comparação da média da concentração dos íons solúveis majoritários*.

*Somente as espécies iônicas comuns aos três períodos foram utilizadas.

É importante também salientar que embora em todos os períodos de estudo houvesse separação em meses de safra (colheita de cana-de-açúcar) e entressafra, os meses considerados não foram exatamente os mesmos. Na Tabela 12 são apresentados os meses considerados em cada um dos períodos abordados.

Tabela 12. Períodos e meses selecionados em cada estudo.

| | Safra | Entressafra | Intermediário |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Rocha, G. (1999-2001) | Abr/99 a Out/99 Abr/00 a Out/00 | Nov/99 a Mar/00 Nov/00 a Mar/01 | Não houve |
| Paterlini, W. (2003-2004) | Jun/03 a Out/03 | Dez/03 a Abr/04. | Mai/03 e Nov/03 |
| Silva, L. (2010-2012)* | Ago/10 a Out/10 Jun/11 a Out/11 | Dez/10 a Abr/11 Dez/11 a Fev/12 | Nov/10, Mai/11 e Nov/11 |

*Estudo atual.

Buscando quantificar o quanto a queima da palha de cana modificou desde 1999 até os dias de hoje, foi utilizado a contagem do número médio de focos de queima no Estado de São Paulo. Tomando por base os períodos identificados na Tabela 12, calculou-se o número médio de focos de queima no estado de São Paulo, utilizando os dados disponibilizados pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), cujos resultados são apresentados na Figura 42. Os desvios não foram apresentados uma vez que foi utilizado o número de focos total do período de interesse (safra ou entressafra) e este valor dividido pelo número de meses também do período. Exemplo: o período de safra 2003-2004 (Figura 42) refere-se aos meses de junho a outubro de 2003, desta forma foi identificado o número de focos neste período pelo site do INPE, cujo valor foi de 0 (NOAA-12 manhã) e 2741 (NOAA-12 noite), em um total de 2741 focos. Este valor foi dividido pelo número de meses do período (n=5) obtendo-se o valor médio de 548,2 focos por mês no período de safra.

A escolha pelos satélites NOAA-12 e NOAA-15 se deu pelo fato de serem usados como referência para detecção de queimadas pelo INPE, cuja justificativa é apresentada no próprio site, como pode ser observada no trecho retirado:

“ ...

- o horário de passagem NOAA_15 é praticamente o mesmo (10 minutos de diferença) do satélite de referência anterior usado, o NOAA-12 (que operou até 09/ago/2007), e a série temporal pode ser mantida;

- o sensor dos dois satélites, o AVHRR, é basicamente o mesmo, e as diferenças de sensibilidade entre seus sensores foram compensadas de modo a manter contínuo o padrão de detecção ...”.

(INSTITUTO..., 2012)

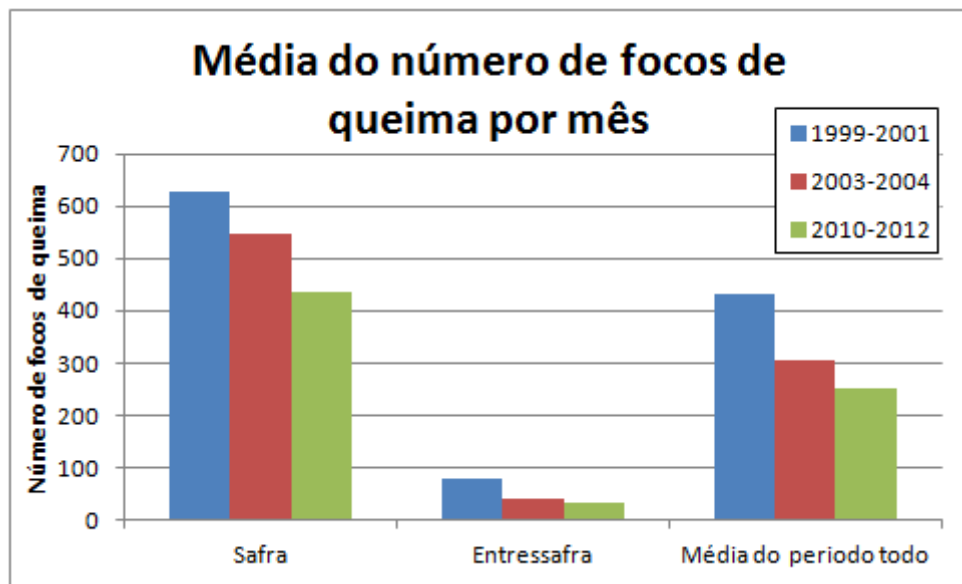


Figura 42: Focos de queima no estado de São Paulo. Calculado pelo site do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2012). Para o período de 1999 a 2001 e de 2003 a 2004 foi utilizado o satélite NOAA-12 (soma dos focos identificados pelo NOAA-12 dia e NOAA-12 noite) para o período de 2010 a 2012 o satélite NOAA-15 (soma dos focos NOAA-15 dia e NOAA-15 noite).

É importante destacar que os trabalhos de validação de campo dos satélites utilizados para identificação de focos de queima (NOAAs, órbita polar) identificam qualquer foco com pelo menos 30 metros de comprimento por 1 metro de largura (INSTITUTO ..., 2012) no fato de que queimadas de outros locais e não necessariamente de plantações de cana-de-açúcar estão sendo contabilizadas. Essas queimas, embora de pequena extensão e curta duração também podem ser identificadas pelos satélites e consequentemente contabilizadas e podem ocorrer durante qualquer época do ano. Ainda assim os meses de safra comparados com os do período de entressafra continuam sendo o período onde ocorre o maior número de focos. O número médio de focos durante a safra diminuiu pouco mais que 30% (Tab. 13) em todo o período avaliado, sendo que 20% ocorreu no intervalo de aproximadamente 8 anos, de 2003-

2004 até 2010-2012. A redução mais significativa em termos de números foi para o período de entressafra do triênio 1999-2001 para 2003-2004 que diminuiu 47,9%. Já se comparando 2003-2004 com o estudo atual 2010-2012, essa diminuição foi de somente 16,9 %.

Tabela 13. Variação no número médio de focos de queima no período de 1999 a 2012.

| Número médio de focos de queima | | | |
|---|------------------|---------------------------|----------------------|
| | 1999-2001 | 2003-2004 | 2010-2012 |
| Safra | 629 | 548 | 437 |
| Entressafra | 78 | 41 | 34 |
| Média do período todo | 432 | 307 | 252 |
| Redução em relação 1999-2001 (%) | | | |
| Safra | *** | 13 | 31 |
| Entressafra | *** | 48 | 57 |
| Média do período todo | | 29 | 42 |
| | | Redução em relação | 2003-2004 (%) |
| Safra | *** | *** | 20 |
| Entressafra | *** | *** | 17 |
| Média do período todo | *** | *** | 18 |

4.8.1. Estudo sobre a variação sazonal da composição do material particulado nos três períodos.

Um estudo sobre a variação sazonal da concentração de íons solúveis componentes do material particulado ao longo do período foi feito e os resultados são apresentados nas Figuras 43 e 44.

Com exceção dos íons sódio e cloreto, que tiveram uma tendência para queda das concentrações desde 1999, as outras espécies não tiveram o mesmo comportamento. Como já relatado na literatura por Allen et al, (2004), os íons cloreto e sódio além de fontes locais, podem ser importados para a região por massas de ar provenientes do oceano e a frequência com que ocorrem estas entradas de massas de ar é maior no verão.

Entre os cátions, chama a atenção o aumento do íon amônio. Como já discutido, isto pode ser consequência de uma maior ação de microorganismo no solo resultado da colheita

mecânica. Possivelmente processos de queima da palha por ação do calor deveriam dizimar em qualidade e quantidade colônias de microorganismos. A ausência da queima e o resto de matéria orgânica sobre o solo no campo pode ser uma possível explicação para o aumento de gases de origem biogênica. A ausência de uma tendência nítida de queda das espécies cálcio, magnésio e até potássio pode ser explicada por maior emissão proveniente de solo por ação de ventos ou por movimento de colheitadeiras no campo ou ambos. Com relação aos ânions nitrato e sulfato que poderia ser indicadores de processo de combustão, também não se observa diminuição significativa ao longo dos anos. Possível explicação para o fato é que apesar da diminuição dos focos de queima no campo, está aumentando o uso de resíduos de biomassa do processo da cana em termoelétricas nas usinas. Algumas indústrias da região estão substituindo o uso de óleo diesel (combustível fóssil) por bagaço de cana, considerado fonte renovável, e por isto “ecologicamente amigável”. Este processo é conhecido como cogeração de energia. Neste processo o bagaço da cana é queimado para gerar vapor de água que pode ser utilizado como fonte de calor, para produzir eletricidade ou acionar maquinarias de tração. Este processo pode emitir maior quantidade de óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre e até mesmo íon potássio como componente da emissão de material particulado.

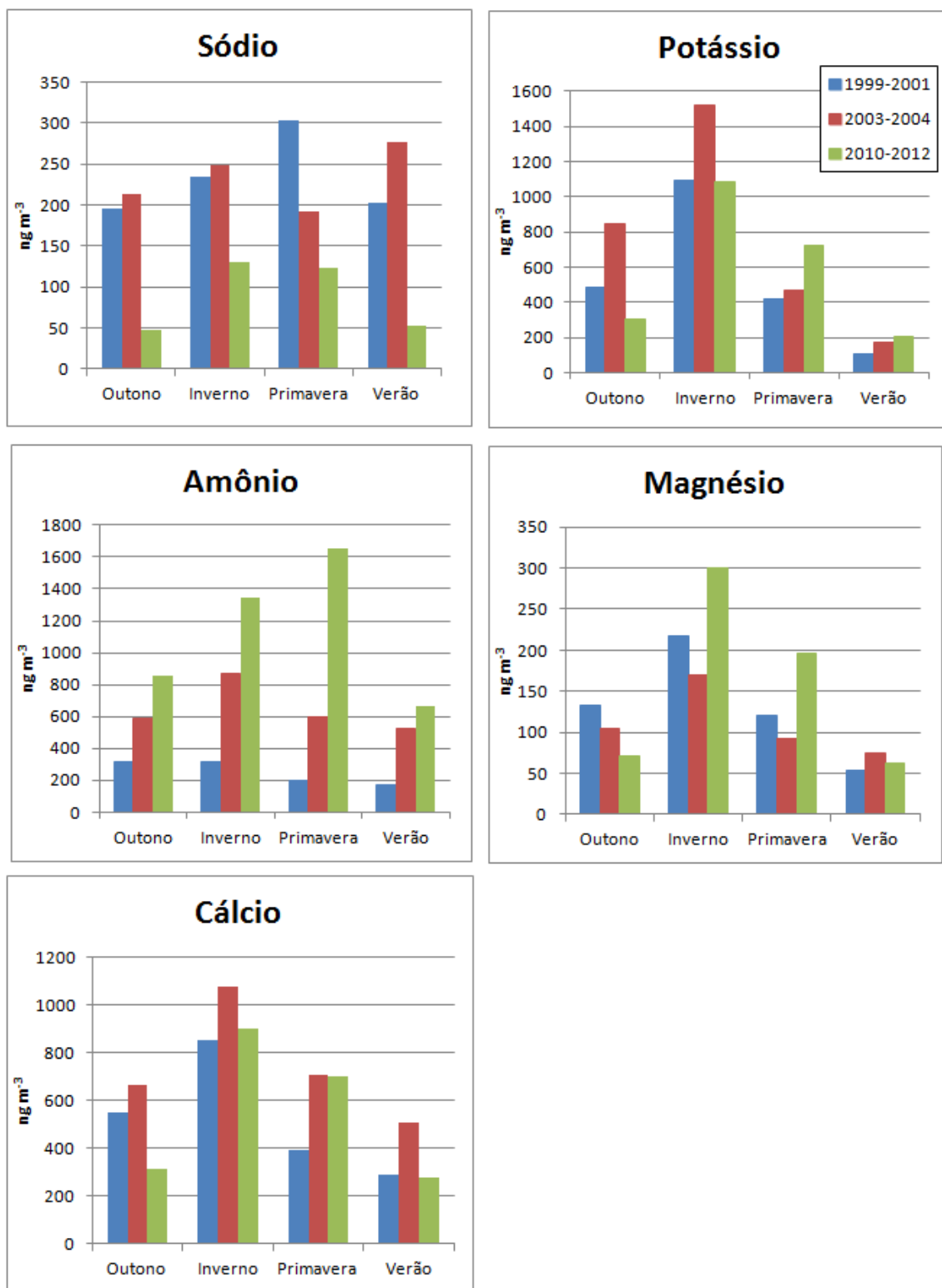


Figura 43: Comparação entre a distribuição sazonal dos cátions presentes em maior quantidade nos aerossóis.

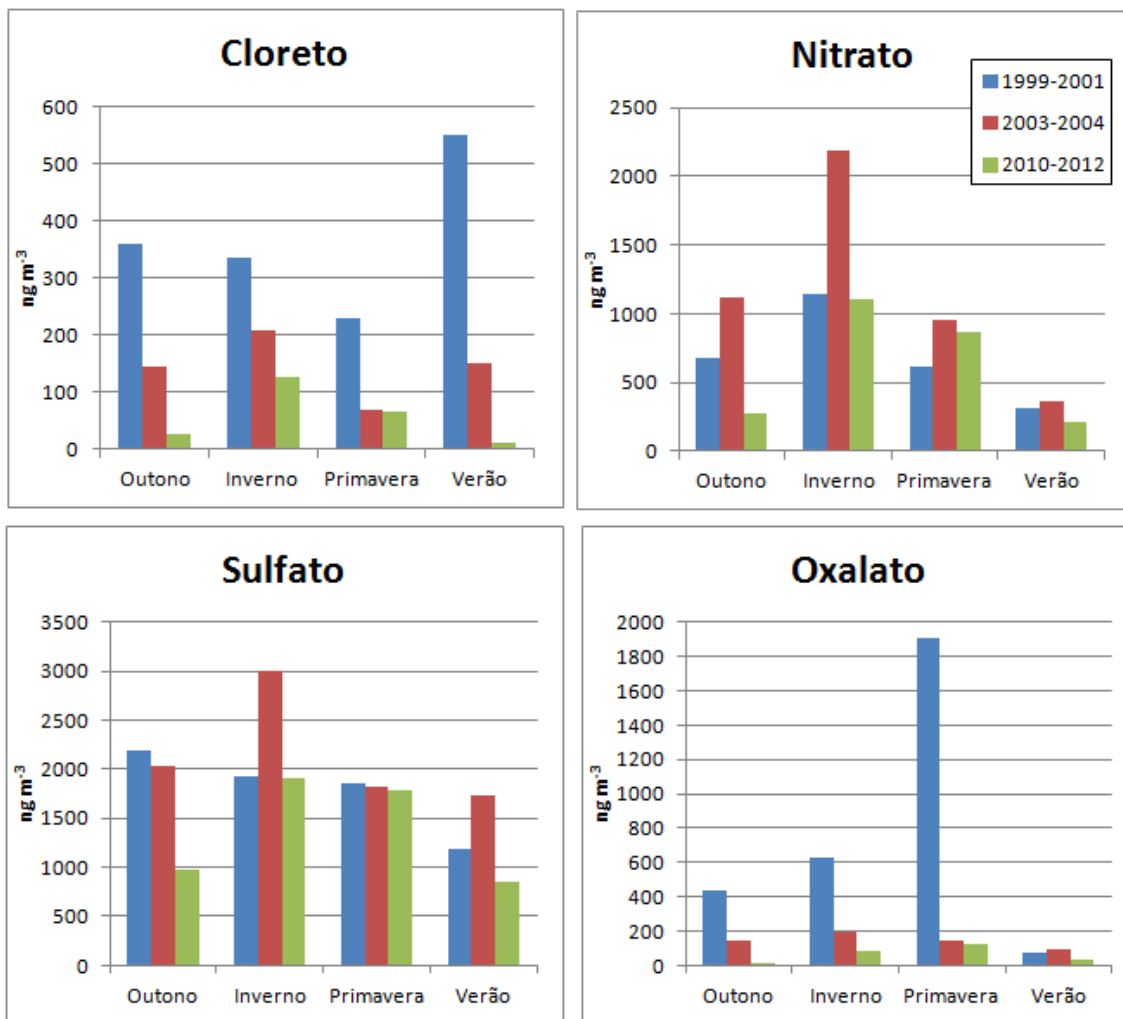


Figura44: Comparação entre a distribuição sazonal dos ânions presentes em maior quantidade nos aerossóis.

A maior emissão de óxidos ácidos e amônia pode favorecer a formação de material particulado secundário. Como aparentemente é o crescimento destas partículas que afeta a nucleação de nuvens e formação de gotas de chuva, pode ser que a ação deste particulado afete o microclima da região. Desta forma é importante buscar um melhor entendimento do processo neste momento de mudanças na natureza e na intensidade das emissões. Não deve ser desconsiderado que o crescimento econômico aumentou a atividade de indústrias, trânsitos de veículos de todos os tipos, construções diversas e estas atividades podem também afetar a emissão de material para atmosfera.

5. CONCLUSÃO.

Dentro do período deste trabalho foi possível traçar um modelo sobre atuação de variações da umidade relativa do ar sobre a distribuição da concentração do número de partículas no processo, e em especial o papel da composição química do material particulado na atmosfera no período de trabalho (maio de 2010 a fevereiro de 2012). Através deste primeiro modelo foi possível verificar relações coerentes entre a distribuição numérica (concentração e faixa de tamanho) e composição química de material particulado. Dentro deste estudo também foi possível indicar as possíveis características atmosféricas e causas que favoreceram o aumento do número de partículas em determinadas faixas de tamanho de aerossol. O papel das fontes de emissão que atuam na formação do aerossol é importante. Interessante observar que aparentemente mudança na intensidade de emissão das fontes que atuam no período úmido é mais significativa que as fontes de emissão proveniente da queima de biomassa. Emissões de amônia, possivelmente mais favorecida pelo corte mecânico de cana podem afetar mais a capacidade de nuclear nuvens pelas partículas que a emissão de potássio por queima de biomassa.

O fato de o grupo trabalhar na região desde a década de noventa, permitiu uma comparação entre os períodos de 1999 a 2001 e de 2003 a 2004 avaliando as tendências de distribuição dos íons nos últimos 12 anos na região. Por meio desta comparação foi possível perceber que mesmo com a diminuição da prática de queima da palha de cana, o mesmo não pode se dizer com relação à quantidade de espécies iônicas na atmosfera. Para estas espécies a queda de quantidade não acompanhou a queda dos focos de queima. Acreditamos que são necessários maiores dados no futuro para melhorar o entendimento do processo.

Vários fatores relacionados a diferentes tipos de emissões podem estar atuando na região como, outros tipos de queima de biomassa, uso da biomassa em processos de cogeração de energia e até mesmo reflexo de maior atividade econômica na região. Estes dados mostram a importância de se acompanhar e conhecer melhor as mudanças que estão ocorrendo nos possíveis processos de emissão e no que ocorre na atmosfera com relação a reações, formação e crescimento de partículas. Isso será de grande importância para sugerir processos que clareiem a interferência da emissão de espécies químicas para atmosfera na formação de partículas capazes de atuar como núcleos de condensação de nuvens e que possam vir a interferir no ciclo da água na região sudeste do Brasil.

REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, B. Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. **Science**, v. 245, p. 1227-1230, 1989.
- ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. da. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in southeastern Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- ANDERSON, L. D.; FAUL, K. L.; PAYTAN, A. Phosphorus associations in aerosols: what can they tell us about P bioavailability? **Marine Chem.**, v. 120, n. 1/4, p. 44-56, 2010.
- ANSARI, A. S.; PANDIS, S. N. The effect of meta stable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and aerosol phases. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 157-168, 2000.
- ANSARI, A. S.; PANDIS, S. N. Response of inorganic PM to precursor concentrations. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 2706-2714, 1998.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BELL, T. L. et al. Midweek increase in US summer rain and storm heights suggest air pollution invigorates rainstorms. **J. Geophys. Res.**, v. 113, n. D2, p. D02209-D02231, 2008.
- BOOKER, D. R. et al. **Aerosol sampling guidelines**. Cornwall: AEA Technology, 1998.
- CHOI, M. Y.; CHAN, C. K. The effects of organic species on the hygroscopic behaviors of inorganic aerosols. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 2422-2428, 2002.
- COELHO, C. H. et al. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmos. Environ.**, v. 45, p. 5260-5265, 2011.
- COLBECK, I.; LAZARIDIS, M. Aerosol and environmental pollution. **Naturwissenschaften**, v. 97, p. 117-131, 2010.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2012. **Publicações e relatórios**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar>>. Acesso em: 26 jul. 2013.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Particulate Matter (PM)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/airquality/particlepollution/>>. Acesso: 26 jul. 2013.
- EUROPEAN COMMUNITY. Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999, relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in air. **Official J.**, v. 163, p. 0041-0060, 1999.
- EVERITT, B. S.; LANDAU, S.; LEESE, M. **Cluster analysis**. 4th ed. London: Edward, 2001.

FIELD, C. B. et al. **A special report of working groups I and II of the intergovernmental panel on climate change: glossary of terms**. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.

FINLAYSON-PIITS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications**. San Diego: Academic Press, 2000.

FREITAS, S. R. et al. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environ. Fluid Mech.**, v. 5, p. 135-167, 2005.

FRENEY, E. J.; MARTIN, S. T.; BUSECK, P. R. Deliquescence and efflorescence of potassium salts relevant to biomass-burning aerosol particles. **Aerosol Sci. Technol.**, v. 43, p. 799-807, 2009.

FREUD, E. et al. Robust relations between CCN and the vertical evolution of cloud drop size distribution in deep convective clouds. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 8, p. 1661-1675, 2008.

GIBSON, E. R. et al. Generation of internally mixed insoluble and soluble aerosol particles to investigate the impact of atmospheric aging and heterogeneous processing on the CCN activity of mineral dust aerosol. **Aeros. Sci. Technol.**, v. 41, p. 914-924, 2007.

GOUVEIA, N.; FLETCHER, T. Time series analysis of air pollution and mortality: effects by cause, age and socioeconomic status. **J. Epidemiol. Comm. Hlth.**, v. 54, p. 750-755, 2000.

GRANTZ, D. A.; GARNER, J. H. B.; JOHNSON, D. W. Ecological effects of particulate matter. **Environ. Internat.**, v. 29, p. 213-239, 2003.

GUSJAR, B. R. et al. Human health risks in megacities due to air pollution. **Atmos. Environ.**, v. 44, p. 4606-4613, 2010.

HATCH, C. D.; GRASSIAN, V. H. Applications of analytical techniques in laboratory studies of the chemical and climatic impacts of mineral dust aerosol in the Earth's atmosphere. **J. Environ. Monit.**, v. 10, p. 919-934, 2008.

HELD, G. et al. Emissions from sugar cane fires in the central & western state of São Paulo and aerosol layers over metropolitan São Paulo observed by IPEN's lidar: is there a connection? **Opt. Pura. Apl.**, v. 44, n. 1, p. 83-91, 2011.

HEWITT, C. N.; DAVISON, B. M. Formation of aerosol particles from biogenic precursors. In: HARRISON, R. M.; VAN GRIEKEN, R. E. (Ed.). **Atmospheric particles**. Chichester: Wiley & Sons, 1998. v. 5, p. 369-384.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro, 2011.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Informações sobre amostragem e parâmetros medidos por uma estação meteorológica automática**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/css/content/topo_iframe/pdf/Nota_Tecnica-Rede_estacoes_INMET.pdf> Acesso em: 22 set. 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Queimadas**: monitoramento de focos. São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 18 jun. 2012.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Satélites meteorológicos**. São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/informacao/oqvgoes/>>. Acesso em: 20 out. 2010.

INTERNATIONAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Fourth assessment report "Climate Change 2007"**. Geneva, 2007. Disponível em: <www.ipcc.ch>. Acesso em: 25 jul. 2013.

JENTZSCH, P. V. et al. Reactions of alkaline minerals in the atmosphere. **Angew. Chem. Int.**, v. 52, p. 1410-1413, 2013.

JOLLIFFE, I. T. **Principal component analysis**. 2nd ed. New York: Springer, 2002.

KOREN, I. et al. Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of the cloud formation. **Science**, v. 303, p. 1342-1345, 2004.

LIU, J. F.; MAUZERALL, D. L. Potencial influence of inter-continental transport of sulfate aerosols on air quality. **Environ. Res. Lett.**, v. 2, n. 4, p. 045029-045036, 2007.

MACHADO, C. M. D.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 381-385, 2008.

MAGRIN, G. et al. Impacts, adaptation and vulnerability. In: PARRY, M. L. et al. (Ed.). **Climate Change 2007**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. p. 581-615.

MALM, W. C. et al. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. **J. Geophys. Res.**, v. 99, p. 1347-1370, 1994.

MARTINS, L. C. et al. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in São Paulo, Brazil. **J. Occup. Environ. Med.**, v. 44, p. 622-627, 2002.

MATTHIAS-MASER, S.; JAENICKE, R. The size distribution of primary biological aerosol particles with radii $>0.2 \mu\text{m}$ in an urban / rural influenced region. **Atmos. Res.**, v. 39, p. 279-286, 1995.

MIÑAMBRES, L. et al. Hygroscopic properties of internally mixed particles of ammonium sulfate and succinic acid studied by infrared spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v. 114, p. 6124-6130, 2010.

NACCARATO, K. P. et al. Evidence of thermal and aerosol effects on the cloud-to-ground lightning density and polarity over large urban areas of Southeastern Brazil. **Geophys. Res. Lett.**, v. 30, p. 1674-1677, 2003.

OSTRO, B. et al. The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: results from CALFINE. **Environ. Health Perspect.**, v. 115, p. 13-19, 2007.

PAKKANEN, T. A. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. **Atmos. Environ.**, v. 30, p. 2475-2482, 1996.

PANDIS, S. N. et al. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. **Atmos. Environ.**, v. 25A, p. 997-1008, 1991.

PATERLINI, W. C. **Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do estado de São Paulo**. 2007. 186 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

PINCUS, R.; BAKER, M. B. Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer. **Nature**, v. 372, p. 250-252, 1994.

POPE III, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, v. 56, p. 709-742, 2006.

PÖSCHL, U. et al. Rain forest aerosol nuclei of clouds in the Amazon. **Science**, v. 39, p. 1513-1516, 2010.

POSFAI, M. et al. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: compositions and size distributions of carbonaceous particles. **J. Geophys. Res.**, v. 108, p. 8482-8493, 2003.

RAMANATHAN, V. et al. Indian ocean experiment: an integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze. **J. Geophys. Res.**, v. 106, p. 28371-28398, 2001.

REALCLIMATE. **Climate science from climate scientists**. Disponível em: <<http://www.realclimate.org/>>. Acesso em: 25 jul. 2013.

RISSLER, J. et al. Hygroscopic behavior of aerosol particles emitted from biomass fired grate boilers. **Aerosol Sci. Technol.**, v. 39, p. 919-930, 2005.

RISSLER, J. et al. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazônia. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 6, p. 471-491, 2006.

ROCHA, G. O. **Avaliação de compostos iônicos majoritários presentes na fase gasosa e na fase particulada da atmosfera da região de Araraquara – SP**. 2003. 142 f. (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 5293-5301, 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultura-industrial region of São Paulo State, Brazil. **J. Geophys. Res.**, v. 108, p. 4207, 2003.

ROCKSTRÖM, J. et al. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 24, p. 472-475, 2009.

ROSENFELD, D. Aerosol-cloud interactions control of earth radiation and latent heat release budgets. **Space Sci. Rev.**, v. 125, p. 149-157, 2006.

ROSENFELD, D.; LENSKY, M. I. Satellite based insights into precipitation formation processes in continental and maritime convective clouds. **Bull. Amer. Meteorol. Soc.**, v. 79, p. 2457-2476, 1998.

ROSENFELD, D. et al. Flood or drought: how do the aerosols affect precipitation? **Science**, v. 321, p. 1309-1313, 2008.

SÃO PAULO (Município). **História ...** Disponível em:
<http://www.prefeitura.sp.gov.br/portal/a_cidade/historia/index.php?p=4827>
Acesso em: 08 ago. 2013.

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

SILVA, L. C. et al. An analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry. **J. Geophys. Res.** 2013. In press.

SOUZA, S. R. et al. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: winter measurements in São Paulo city, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 2563-2574, 1999.

SULLIVAN, R. C. et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 1213-1236, 2007.

TANG, I. N.; MUNKELWITZ, H. R. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. **Atmos. Environ.**, v. 27, p. 467-473, 1993.

TANG, I. N.; MUNKELWITZ, H. R. Water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. **J. Geophys. Res.**, v. 99, p. 18801-18808, 1994.

TOWNEND, J. **Practical statistics for environmental and biological scientists**. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.

TWOMEY, S. Influence of pollution on shortwave albedo of clouds. **J. Atmos. Sci.**, v. 34, p. 1149-1152, 1977.

URBAN, R. C. et al. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass burning aerosols. **Atmos. Environ.**, v. 61, p. 562-569, 2012.

WU, Z. J. et al. Hygroscopic behavior of atmospherically relevant water-soluble carboxylic salts and their influence on the water uptake of ammonium sulfate. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 11, p. 12617-12626, 2011.

ZHANG, J. et al. Hygroscopicity of ambient submicron particles in urban Hangzhou, China. **Frontiers Environ. Sci. Eng. China**, v. 5, p. 342-347, 2011.