

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Airton dos Santos Olimpio Dias

**Determinação da velocidade e do fluxo de deposição seca de partículas na atmosfera em
regiões urbana e agrícola**

ARARAQUARA

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Airton dos Santos Olimpio Dias

**Determinação da velocidade e do fluxo de deposição seca de partículas na atmosfera em
regiões urbana e agrícola**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – Campus de Araraquara,
como requisito para conclusão do curso de
Engenharia Química.**

**Orientador(a): Profa. Dra. Maria Angélica
Martins Costa**

ARARAQUARA

2023

Airton dos Santos Olimpio Dias

Determinação da velocidade e do fluxo de deposição seca de partículas na atmosfera
em regiões urbana e agrícola

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto
de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” – Campus de Araraquara, como requisito para conclusão
do curso de Engenharia Química.

Araraquara, 23 de janeiro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 MARIA ANGELICA MARTINS COSTA
Data: 31/01/2023 08:43:13-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dra. Maria Angélica Martins Costa
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 ARNALDO SARTI
Data: 01/02/2023 14:03:20-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. Arnaldo Sarti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO
Data: 01/02/2023 21:28:02-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

D541d

Dias, Airton dos Santos Olimpio

Determinação da velocidade e do fluxo de deposição seca
de partículas na atmosfera em regiões urbana e agrícola /

Airton dos Santos Olimpio Dias. -- Araraquara, 2023

69 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia
Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de
Química, Araraquara

Orientadora: Maria Angélica Martins Costa

1. Química ambiental. 2. Atmosfera. 3. Aerossóis. 4.
Biomassa. 5. Poluição. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Márcia, por todo o amor, carinho e exemplo ao empregar todo o esforço possível para que eu atingisse minhas conquistas, e por ser sempre minha primeira e mais forte motivação para vencer os desafios diários.

À Profa. Dra. Maria Angélica Martins Costa pela confiança e paciência depositadas em mim, pelos conhecimentos transmitidos, pelas horas de atenção e orientação, e principalmente por sua amizade.

Aos professores Arnaldo Sarti e Elias de Souza Monteiro Filho por seu tempo e atenção ao fazer parte da banca de qualificação, e por seus pertinentes e lúcidos apontamentos.

À UNESP pela oportunidade de ensino público e de qualidade.

À FAPESP pela bolsa e financiamento de minha Iniciação Científica.

A Henrique Tempesta, João Paulo Garcez e Bruno Britto por tornarem minha graduação mais leve, por seus conselhos, pela irmandade que só se fortaleceu ao longo dos anos de faculdade e, com toda a certeza, pelos anos que ainda virão.

Aos amigos Eduardo Penteado, Ivan Sayed, Gabriel Darcoletto, Rodrigo Duarte e Felipe Kenji pelos ótimos momentos, aprendizados e risadas.

A todos os amigos da graduação pela convivência, cooperação e companheirismo.

A Morôni Getzoff pela valiosa amizade que já se eternizou, e por sua bem-vinda influência ao motivar um garoto de 16 anos a mudar de ares e descobrir, neste desafio, que queria ter uma carreira em exatas.

A Augusto Cesar por todo o apoio e presença, seja nas horas difíceis, seja nas vitórias da vida.

A Israel Vilas Bôas pela constante motivação e garra para me convencer que, de fato, somos todos muito valiosos e capazes de vencer qualquer barreira. Por seu pragmatismo inabalável e por sua amizade.

À minha família pelo suporte e amor.

RESUMO

A análise do aerossol e material particulado presente na atmosfera é importante não somente como fator social, mas de saúde pública. Neste contexto, o presente trabalho relacionou a ação das queimadas de biomassa e massas de trajetória de ar com a composição química de amostragens previamente realizadas no município de Araraquara, no Estado de São Paulo, Brasil, generalizando os comportamentos estudados para cada mês de análise. Não obstante, foi possível calcular velocidades de deposição seca médias para cada mês por meio de parametrização teórica, avaliar o modelo matemático utilizado e então calcular os fluxos de deposição seca ao relacioná-la com as composições químicas obtidas. Os resultados sugeriram que quando há material particulado fino, de diâmetro 2,5 μm ou menor, deposto com significativas quantidades de íons sulfato e potássio, há grande influência de queimadas na região, pois estes íons são indicadores de queima de biomassa. Além disso, a ação das massas de ar afeta inclusive material particulado de diâmetros maiores que 2,5 ao causar deposição de partículas que sofreram ressuspensão do solo. Por fim, avaliou-se que a parametrização matemática testada possui resultados representativos da realidade, e fluxos de deposição seca de amostragens atuais ainda podem ser obtidos por meio dela. Ao todo, os resultados concordaram com boa parte de estudos já feitos na região.

Palavras-chave: Material particulado, deposição seca, aerossol, biomassa.

ABSTRACT

Aerosol and particulate matter analysis in the atmosphere is important not just as a sociological factor, but a public health matter as well. Following this line of thought, this study related biomass burning and the influence of air masses with the chemical composition of samplings previously done in the city of Araraquara, São Paulo, in Brazil, summarizing studied behavior and linking it to each analyzed month. Besides that, it was possible to obtain the average dry deposition velocities for each month by means of theoretical parametrization, evaluate the mathematical model used, and then calculate dry deposition fluxes of each chemical composition. Results suggested that in scenarios of significant dry deposition of ions sulphate and potassium in particulate matter with 2,5 μm or lower diameters, there is a high influence of burns in the region, since these ions are indicators of biomass burning. Besides that, the action of air masses also affects particulate matter with more than 2,5 μm diameters by causing dry deposition of particles that were elsewhere resuspended. Lastly, it was evaluated that the mathematical parametrization has good reality representation, and dry deposition fluxes from modern samplings may still be obtained with it. All in all, results were in their majority corroborated by other previously done studies in the area.

Keywords: Particulate matter, dry deposition, aerosol, biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação gráfica da deposição de compostos Nitrogenados em áreas urbanas, suburbanas e naturais.	27
Figura 2 - Localização dos focos de queimadas no Estado de São Paulo que ocorreram em abril, 2015.	39
Figura 3 - Localização dos focos de queimadas no Estado de São Paulo que ocorreram em agosto, 2015.	40
Figura 4 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de Setembro, 2014	40
Figura 5 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de Outubro, 2014	41
Figura 6 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de Novembro, 2014	41
Figura 7 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de dezembro, 2014	41
Figura 8 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de janeiro, 2015	42
Figura 9 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de fevereiro, 2015	42
Figura 10 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de março, 2015	42
Figura 11 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de abril, 2015	43
Figura 12 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de maio, 2015	43
Figura 13 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de junho, 2015	43
Figura 14 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de julho, 2015	44
Figura 15 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de agosto, 2015	44
Figura 16 - Média das composições químicas percentuais obtida em Setembro de 2014	45
Figura 17 - Média das composições químicas percentuais obtida em outubro de 2014	46

Figura 18 - Média das composições químicas percentuais obtida em novembro de 2014	47
Figura 19 - Média das composições químicas percentuais obtidas em dezembro de 2014	48
Figura 20 - Média das composições químicas percentuais obtida em janeiro de 2015	49
Figura 21 - Média das composições químicas percentuais obtida em fevereiro de 2015	50
Figura 22 - Média das composições químicas percentuais obtida em março de 2015	51
Figura 23 - Média das composições químicas percentuais obtida em abril de 2015	52
Figura 24 - Média das composições químicas percentuais obtida em maio de 2015	53
Figura 25 - Média das composições químicas percentuais obtida em junho de 2015	54
Figura 26 - Média das composições químicas percentuais obtida em julho de 2015	55
Figura 27 - Média das composições químicas percentuais obtida em agosto de 2015	56
Figura 28 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC	57
7 SC 3	
Figura 29 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC	58
7 SC 5	
Figura 30 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC	59
7 SC 1	
Figura 31 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC	59
7 SC 2	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Categorias do uso da terra (LUC) e as estações do ano (SC).	33
Tabela 2 - Parâmetros para cada tipo de LUC e das estações do ano.	34
Tabela 3 - Intervalo de tamanho de impactador de cascata MOUDI.	37
Tabela 4 - Focos de Incêndio ocasionados no período de estudo	38
Tabela 5 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de setembro de 2014	60
Tabela 6 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de outubro de 2014	61
Tabela 7 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de novembro de 2014	61
Tabela 8 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de dezembro de 2014	61
Tabela 9 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de janeiro de 2015	61
Tabela 10 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de fevereiro de 2015	62
Tabela 11 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de março de 2015	62
Tabela 12 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de abril de 2015	62
Tabela 13 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de maio de 2015	62
Tabela 14 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de junho de 2015	63
Tabela 15 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de julho de 2015	63
Tabela 16 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de agosto de 2015	63

LISTA DE SIGLAS

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LUC – Tipo de uso da terra (Land Use Category)

NOAA – Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (National Oceanic and Atmospheric Administration)

PM – Material Particulado

PM₁₀ – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm

PM_{2,5} – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm

SC – Estação do ano (Season Category)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	30
2.1	Objetivo Geral	30
2.2	Objetivos específicos	30
3	Revisão bibliográfica	31
3.1	Parametrização de Zhang et al. (2001)	31
4	Materiais e Métodos	35
4.1	Local de Amostragem	35
4.2	Trajetoária das Massas de ar	35
4.3	Determinação de Queimadas	35
4.4	Data, autoria e Coleta do Material Particulado – Souza (2016)	36
4.5	Extração de íons solúveis e análises cromatográficas – Souza (2016)	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Focos de Queimada e Trajetória das massas de ar	38
5.2	Composição Química	45
5.3	Velocidades de deposição seca	57
5.4	Fluxos de deposição seca	60
6	CONCLUSÃO	65
7	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial, no final do século XVIII, grandes mudanças começaram a ocorrer no planeta. A evolução nos métodos de produção trouxe ocorrências cada vez mais preocupantes de catástrofes ambientais que, até então, eram vistas apenas como eventos coincidentais. Essas catástrofes, entretanto, evidenciaram que a ação antrópica relacionada à poluição poderia trazer graves consequências ao meio ambiente (POTT, Crisla Maciel, 2017).

Estatisticamente, a poluição do ar é responsável por torno de 3 milhões de mortalidades anualmente, e está entre os 10 fatores que mais contribuem com a geração de doenças. Além de danos na fauna e flora, a poluição é bem reconhecida como um fator de risco de doenças respiratórias e cardiovasculares, e foi classificada como carcinogênica aos humanos pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (Fajersztajn L., et al., 2019). Em setembro de 2019, a fumaça de extensas queimadas do cerrado e da região norte do país pôde ser vista em diversas cidades de São Paulo e Paraná (G1, 2019), reafirmando o fato de que a atividade das massas de ar deve ser considerada na dispersão da poluição em todo o mundo.

A situação ambiental que consequentemente veio à tona sinalizou a importância da criação de entidades ambientais, bem como meios de se controlar a emissão de poluentes. Notou-se que a atmosfera poluída se encontrava predominantemente sobre os grandes centros urbanos, nos quais a atmosfera é impactada pela emissão de poluentes atmosféricos, como os aerossóis e compostos gasosos (MKOMA, STELYUS L. et al, 2014), sendo Aerossol o termo utilizado para denominar o gás e as partículas que nele estão dispersas. Essas partículas, sejam sólidas ou gotículas de água, são por sua vez denominadas de Material Particulado (U.S. EPA, 2016).

O Material Particulado (PM) pode ser classificado de acordo com o tamanho das partículas. Ele é considerado grosso quando suas partículas inaláveis apresentam diâmetro entre 2,5 μm e 10 μm (PM₁₀), e fino quando suas partículas inaláveis possuem diâmetro menor que 2,5 μm (PM_{2,5}). Vale ressaltar que as partículas finas tendem a apresentar maiores relações com problemas de saúde do que as grossas, embora ambas as classificações sejam maléficas para o sistema respiratório. Além do tamanho, o PM possui outras diversas propriedades diferentes, como composição química e concentração, que comumente dizem respeito à fonte que originou aquele Material Particulado. Devido às ações antropogênicas, o PM atmosférico teve ultimamente um grande aumento em sua concentração. (MKOMA, STELYUS L. et al, 2014).

O PM pode ser composto de diferentes íons, como sódio, potássio, amônio, nitrato, sulfato, entre outros; tal composição está diretamente relacionada com os fatores antropogênicos e naturais de uma região: como o solo é utilizado e como as fontes de emissão ocorrem são determinantes para a formação de materiais particulados com composições iônicas características (Souza, M. D. L. (2016).

O conhecimento da composição das partículas em relação ao tamanho pode fornecer informações relevantes sobre as prováveis fontes, o comportamento e impacto sobre os processos atmosféricos e saúde humana, uma vez que as partículas grossas são normalmente formadas por processos mecânicos, tais como ressuspensão de partículas da superfície terrestre, enquanto que as partículas finas (preocupantes devido às suas influências no clima e na saúde) resultam em grande parte da combustão (fósseis e biomassa) ou da conversão de gás para partículas, da coagulação ou da condensação de precursores gasosos. Uma vez formadas, as partículas caracterizam-se por um ambiente para uma variedade de processos de origem secundária ou fase aquosa que atuam para transformar as suas propriedades físicas e químicas (ROCHA, Gisele O, et al, 2005).

A composição da atmosfera é produto da interação de complexos fatores, dentre os quais destacam-se a magnitude das emissões, o transporte dos poluentes, as transformações químicas e físicas à que estão sujeitos, sua deposição (seca e úmida), a topografia da região e as condições meteorológicas, que podem ser favoráveis ou não à dispersão dos poluentes (CALVO, A. I. et al, 2013).

A composição de gases e materiais particulados na atmosfera é constantemente modificada pelas atividades naturais existentes na superfície do planeta, todavia as atividades antropogênicas causaram alterações abruptas na concentração de poluentes nos últimos anos e grandes impactos à sua composição (ROCKSTRÖM, J. et al, 2009).

Ácidos orgânicos e íons inorgânicos solúveis em água são grupos importantes de compostos identificados no aerossol atmosférico. Os principais íons inorgânicos solúveis em água estão associados à degradação da visibilidade atmosférica, efeitos adversos na saúde humana e acidez da precipitação (IPCC 2007, Lee e Hieu, 2013, Zhang et al., 2011 apud MKOMA, STELYUS L. et al, 2014).

A entrada do material particulado e íons nutrientes da atmosfera para a zona urbana, florestas, vegetação agrícolas, lagos, rios e oceanos tem uma influência importante na sua produtividade e outros processos associados. Altas concentrações de espécies iônicas presentes nas partículas na atmosfera podem não só aumentar os fluxos de deposição de espécies para diferentes locais e afetar o ecossistema, bem como alterar a qualidade do ar, a saúde humana e a concentração de nutrientes (ROCHA, Gisele O, et al, 2005).

A remoção destas partículas presentes na atmosfera vem recebendo maior atenção da comunidade científica. A remoção da poluição atmosférica pode ocorrer pela deposição úmida e seca dos aerossóis. Esses termos designam a forma como as espécies, poluentes ou não, são transportadas para a superfície e fornecem um caminho chave para que compostos e nutrientes essenciais atinjam os ecossistemas terrestres e aquáticos (GRANTZ, D. A., 2003).

Deposição úmida resulta da incorporação de gases e partículas atmosféricas às gotas, a subsequente precipitação e representa um eficiente processo de remoção de poluentes. A deposição seca é o transporte de espécies gasosas e particuladas da atmosfera as superfícies na ausência de precipitação, e também pode causar impactos nos ciclos biogeoquímicos. (HUANG, Cheng-Wey, et al, 2014).

A deposição seca é governada pela complexa interação entre os processos de transporte turbulento e os elementos de deposição, como a sedimentação gravitacional (HUANG, Cheng-Wey, et al, 2014).

A complexidade da deposição seca também está relacionada com o tamanho da partícula, densidade, terreno, vegetação, condições meteorológicas e espécies químicas. O fluxo de deposição é comumente descrito como uma função da “velocidade de deposição”. O tamanho da partícula é um importante parâmetro para a velocidade de deposição (ZHU, L. et al., 2013).

Dessa forma, há três fenômenos primários que afetam o processo de deposição seca. São eles (BUFFA, P, GIARDINA, M., 2019):

- Transporte em razão da turbulência da camada mais baixa da atmosfera, denominada de Camada da Superfície. Esse fenômeno independe da natureza do poluente, dependendo apenas da turbulência da atmosfera.
- Difusão na fina camada de ar, logo acima da interface ar-solo, na qual tornam-se significativos a difusão molecular de gases, os movimentos Brownianos, a difusão turbulenta de partículas e também a gravidade para partículas pesadas.
- A transferência ao solo (interceptação, impactação), exibindo agora uma dependência nas condições da superfície a qual o poluente interage.

Partículas ultrafinas tem comportamento semelhante a moléculas gasosas e sofrem deposição por meio de processos de difusão enquanto a deposição de partículas mais grossas ocorre por sedimentação, por estarem mais sujeitas à ação gravitacional (JANHÄLL, S., 2015).

Deposição de compostos nitrogenados, por exemplo, interfere no ciclo desses nutrientes e são particularmente importantes em áreas de floresta e reservas naturais, pois nessas áreas os níveis máximos de exposição ao poluente sem efeito prejudicial significativo em elementos

sensíveis do ambiente geralmente são baixos (ELLIS, R. A. et al., 2013), (FENN, M. E. et al., 2013) e (MKOMA, STELYUS L. et al., 2014).

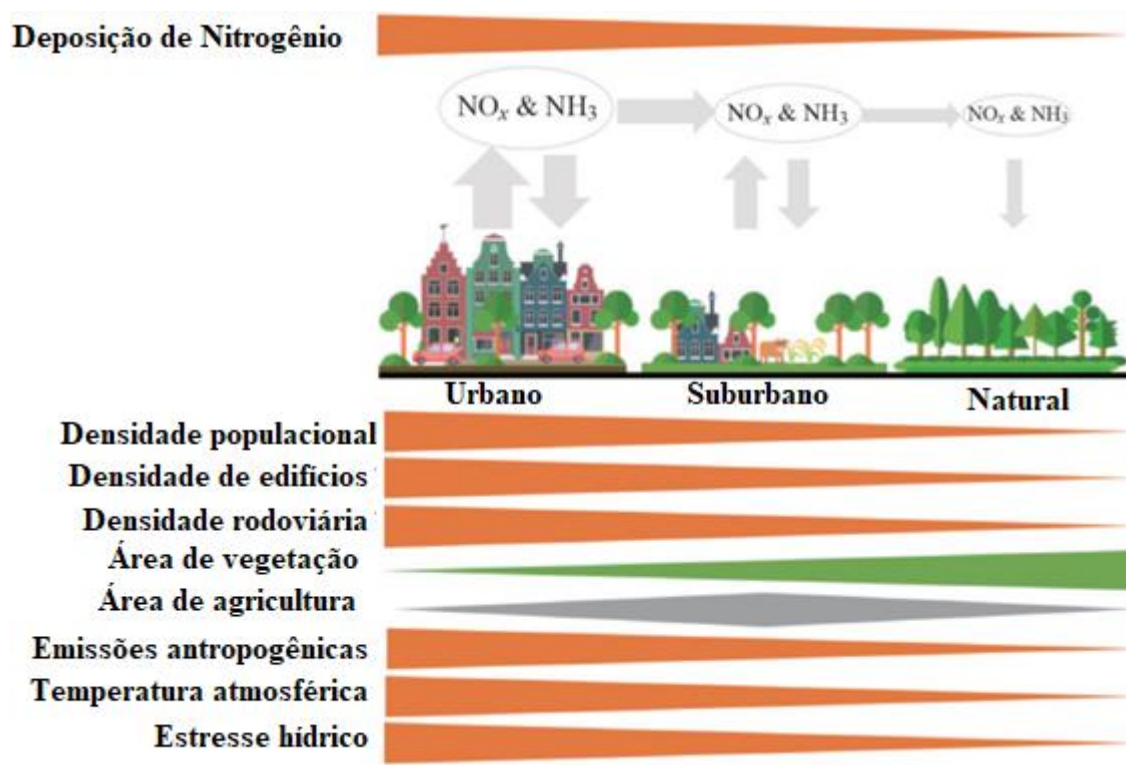
A deposição de nitrogênio possui consequências tanto benéficas quanto maléficas às florestas naturais. Áreas ricas em nitrogênio estimulam o crescimento de florestas e, portanto, o sequestro de carbono, mas gera menor biodiversidade, maior geração de gases de efeito estufa, como N_2O e CH_4 , acidificação do solo e desequilíbrio de nutrientes em resposta à grandes quantidades de nitrogênio. (ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW, 2022)

Para áreas urbanizadas, com terreno típico de alta densidade populacional, com edifícios e redes de estradas e, portanto, com menor variedade vegetal, a deposição de nitrogênio está relacionada a grandes picos de emissões antropogênicas, exemplificada por gases emitidos por fontes de combustão, sejam móveis (veículos) ou fixas (industriais). Destre os poluentes nitrogenados, destacam-se o NO_x e NH_3 , como indicado por amostragens do solo urbano bem como em imagens via satélite. Dessa forma, com grandes quantidades de átomos N disponíveis, o ciclo de nitrogênio é significativamente alterado. (ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW, 2022)

Tal fato é corroborado por pesquisas de campo ao longo de um gradiente urbano e rural no delta do Rio Pérola, ao Sul da China, as quais indicaram que a deposição de nitrogênio aumentou significativamente a concentração deste composto no solo de áreas urbanas e suburbanas, se comparado à concentração em florestas rurais. Já em áreas urbanas de Porto Rico, grandes quantidades de nitratos no solo foram encontradas em áreas com grande presença atmosférica de Nitrogênio. O mesmo ocorreu em Los Angeles, área urbana na qual a fração de Carbono/Nitrogênio no solo foi drasticamente reduzida por conta de grandes concentrações de compostos nitrogenados e amônia. (ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW, 2022)

A Figura 1 resume as conclusões do estudo, e explicita a significativamente maior deposição em áreas urbanas, que por sua vez também geram emissões que irão ser transportadas por massas de ar para áreas suburbanas e naturais. (ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW, 2022)

Figura 1 – Comparação gráfica da deposição de compostos Nitrogenados em áreas urbanas, suburbanas e naturais.



Fonte: Retirado de ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW. 2022

Estudos reportaram que os aumentos da concentração de nitrato na superfície e na parte subterrânea do solo aumentaram a lixiviação, diminuíram a capacidade de neutralização de acidez dos lagos e a diversidade das espécies (BOWMAN, W. D. et al., 2006) e (WASIUTA, V.; LAFRENIÈRE, M. J.; NORMAN, A-L., 2015). Diversos autores vêm avaliando os fluxos de deposição de compostos em diferentes superfícies através de modelos matemáticos que predizem o fenômeno da deposição seca. A deposição de partículas em superfícies vegetativas tem sido pesquisada teoricamente (Slinn, 1982; Zhang, 2001, 2003, 2010; Katul, 2010) e empiricamente (Rannik, 2003; Pryor, 2007, 2009) por um longo tempo devido à importância da deposição em áreas vegetativas das partículas provenientes da atmosfera (Mammarella, I., et al., 2011).

A elevada taxa de deposição sobre as superfícies vegetativas foi reconhecida juntamente com a limitada compreensão teórica de seu mecanismo para partículas de tamanho de 100nm. Por essa razão modelos para prever a deposição de partículas em diferentes localidades com velocidades e fluxos de deposição para partículas de 100 nm a 1 μm foram propostos (Mammarella, I., et al., 2011). O fluxo de deposição das partículas, é definido normalmente como um produto da concentração atmosférica local em uma altitude referente com a

velocidade de deposição, responsável por uma fração apreciável do fluxo total de deposição. A velocidade de deposição não depende apenas das propriedades das partículas, mas também das condições atmosféricas e características superficiais (E.-Y. Nho-Kim, M. Michou, V.-H. Peuch, 2004).

No estudo de Nho-Kim, E.Y., et al. (2004) a velocidade de deposição seca de partículas foi parametrizada como sendo uma função do tamanho da partícula, densidade, propriedades superficiais e condições micro meteorológica perto da superfície. O modelo reproduziu razoavelmente bem a velocidade de deposição medida para partículas na faixa de micrometro sobre superfícies suaves e moderadamente duras, sob condições de velocidade de atrito relativamente brandas. Velocidade de deposição do modelo ficaram na faixa de 0,04 até 0,14 cm s^{-1} para partículas de diâmetros de 0,1-0,5 μm , de acordo com os valores medidos $0,01 \pm 0,03 \text{ cm s}^{-1}$. Obteve-se um valor mínimo para a velocidade de deposição para partículas entre 0,5-1,0 μm de diâmetro. Assim para estas partículas a deposição seca não representa ser um processo de remoção eficiente, o que poderia levar a um período de residência longo. A velocidade de deposição foi maior para regiões terrestres do que sobre o oceano. Os valores médios obtidos para partículas de 0,1, 1 e 0,5 μm são respectivamente 0,09, 0,03 e 0,52 cm s^{-1} .

No estudo de Zhang et al., (2001) a parametrização da deposição seca de partículas foi desenvolvida para o Módulo Canadense de Aerossóis (CAM) e no modelo de Slinn (1982). Processos essenciais em CAM (Gong et al., 2000 apud [16]) incluem fontes de partículas, mecanismos de transporte e remoção. A remoção via deposição seca de partículas, é um processo complexo que depende das propriedades físicas e químicas do aerossol, das características superficiais subjacentes e das condições micro meteorológicas. O conhecimento sobre a deposição de partículas secas está longe de ser completo devido à complexa dependência da deposição sobre o tamanho de partícula, densidade, terreno, vegetação, condições meteorológicas e espécies químicas presentes. Este modelo requer informações detalhadas da cobertura de deposição, que geralmente não estão disponíveis em modelos de transporte em escala regional. Muitos outros autores utilizam este modelo na predição da velocidade e fluxos de deposição (ZHANG, L.; GONG, S.; PADRO, J.; BARRIE, L., 2001).

O trabalho de Gisele, O.R. et al., (2005) avaliaram a influência da queima de biomassa agrícola na distribuição de tamanho de partículas e velocidade de deposição de acordo com o modelo de Zhang, considerando a categoria de terreno 7, uma partícula de densidade de 2000 kg.m^{-3} e a velocidade média do vento de 3m.s^{-1} , a amostragem foi realizada na cidade de Araraquara. Um mínimo na velocidade de deposição seca foi para partículas de 0,2-2,0 μm , uma vez que estas são ineficientemente transferidas para a superfície tanto pela difusão Browniana, importante para partículas finas, ou pela impactação e interceptação, que são

importantes para partículas maiores. Os fluxos de deposição calculados para todas as espécies, exceto para o sódio e o oxalato, foram maiores durante estação do ano em que ocorrem as queimadas. Os fluxos de deposição anuais calculados são de $0,25 \frac{kg}{ha.y}$ (NH_4^+), $0,39 \frac{kg}{ha.y}$ (K^+), $0,50 \frac{kg}{ha.y}$ (Na^+), $0,51 \frac{kg}{ha.y}$ (Mg^{2+}), $0,58 \frac{kg}{ha.y}$ (oxalato), $0,71 \frac{kg}{ha.y}$ ($HCOO^-$), $1,34 \frac{kg}{ha.y}$ (Cl^-), $1,38 \frac{kg}{ha.y}$ (CH_3COO^-), $3,19 \frac{kg}{ha.y}$ (Ca^{2+}), $3,59 \frac{kg}{ha.y}$ (SO_4^{2-}) e $4,47 \frac{kg}{ha.y}$ (NO_3^-), sendo ha = hectare e y = ano

Embora as maiores taxas de deposição foram obtidas para o cálcio, sulfato e nitrato, estas foram impulsionadas por processos apenas parcialmente afetados pela queima e atividades associadas. O acréscimo no fluxo de deposição anual do Nitrogênio foi de aproximadamente 9% devido diretamente a queima da cana de açúcar. E efeito da queima de biomassa nas emissões foram evidenciados. Posterior a este estudo efetivou-se a implantação de leis proibitivas para a eliminação da prática da queima da palha da cana em campo com a eliminação da queima em áreas mecanizáveis para 2014 e em 2017 para outras áreas. Por outro lado, o uso do bagaço da cana de açúcar como biocombustível nas destilarias e indústrias se intensificaram, e as emissões provenientes da queima deste combustível se estendem a população local, regional e global (Ibrahim Al-Naiema, et al., 2015).

Considerando essas atividades antrópicas, a atmosfera da região centro sul está em um processo de mudanças de suas emissões, quantitativamente e qualitativamente. Com o intuito de avaliar tais mudanças, a caracterização das emissões de material particulado vem sendo e deve continuar a ser estudada para determinar sua distribuição de tamanho, concentração e a sua composição quanto a íons solúveis (OLIVEIRA, P. L., et al., 2013). Diversos estudos relacionados foram feitos na região, destacando-se o de Souza, M.L. (2016). Entretanto poucos trabalhos relataram o efeito da deposição seca e dos fluxos destes poluentes nesta região.

Liu et. al. (2016) calculou a deposição de materiais particulados em florestas, lagos e campos do Parque Olímpico de Pequim, obtendo um fluxo médio diário de $0,08 \pm 0,09 \mu g.m^{-2}.s^{-1}$ para partículas finas na região de floresta, lugar no qual a deposição foi maior, segundo os autores. A deposição de partículas finas foi predominante no inverno, enquanto que na primavera a deposição de partículas grossas foi maior.

Motivado pela ausência de estudos atuais na determinação da velocidade e fluxo de deposição e pelos resultados apresentados nestes trabalhos referentes a concentração da composição química pela distribuição de tamanho das partículas na região centro sul, propõe-se neste estudo determinar os fluxos de deposição seca de aerossóis através da parametrização da velocidade de deposição para o modelo de Zhang et al., (2001).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Calcular e estudar os fluxos de deposição seca durante um ano de ensaios de composição química previamente realizados.

2.2 Objetivos específicos

- Relacionar resultados com a atividade de massas de ar e com mapa de índice de queimadas na região.
- Reavaliar parametrização e modelo matemático de Zhang et al (2001) para o cálculo de velocidade de deposição.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Parametrização de Zhang et al. (2001)

A velocidade de deposição (V_d) pode ser expressa como:

$$V_d = V_g + \frac{1}{(R_a + R_s)} \quad (1)$$

onde V_g é a velocidade de sedimentação gravitacional, R_a é a resistência aerodinâmica acima da superfície, R_s é a resistência superficial.

A velocidade de sedimentação gravitacional é calculada como:

$$V_g = \frac{\rho \cdot d_p^2 \cdot g \cdot C}{18\eta} \quad (2)$$

Na qual ρ é a densidade da partícula (2000 kg.m^{-3}), d_p é o diâmetro da partícula em metros, g é a aceleração da gravidade ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$), C é o fator de correção para partículas pequenas e η é a viscosidade dinâmica do ar ($1,85 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Calcula-se o fator de correção como:

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} (1,257 + 0,4 \cdot e^{-0,55d_p/\lambda}) \quad (3)$$

onde λ é o caminho médio livre das moléculas de ar e é calculado como uma função da temperatura, pressão e viscosidade cinemática do ar, neste estudo será utilizado λ como sendo 0,065 segundo Mammarella et al. (2011).

Calcula-se a resistência aerodinâmica como:

$$R_a = \frac{\ln(z_R/z_0) - \psi_H}{k \cdot \mu_*} \quad (4)$$

onde Z_R é a altura em que a velocidade de deposição é avaliada, Z_0 é o comprimento da rugosidade, ψ_H é a função estabilidade, k é a constante de Von Karman e μ_* é a velocidade de atrito.

Será adotado $Z_R = 5 \text{ m}$, $k = 0,4$, calcula-se $\psi_H = -0,052 \cdot z/l$, sendo Z_0 adotado de acordo com a Tabela 2 e calcula-se $\mu_* = V_V \cdot 0,08$, onde V_V é a velocidade do vento registrada no início da amostragem. A velocidade do vento pode ser medida na altura em que serão feitas as amostragens, utilizando-se um anemômetro para registrar as velocidades.

$$z/l = \frac{g \cdot (T_a - T_{z_R}) \cdot z_R \cdot \ln(z_R/z_0)}{T_a \cdot V_V^2} \quad (5)$$

onde T_a (K) é a temperatura ambiente (298 K), T_{z_R} (K) é a temperatura na altura em que a velocidade de deposição será avaliada. Será adotada a diferença entre $T_a - T_{z_R}$ como sendo igual a -2.

Rs depende da eficiência de coleta da superfície, e é calculado como:

$$R_s = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \mu_* \cdot (E_B + E_{IM} + E_{IN}) \cdot R_1} \quad (6)$$

onde E_B , E_{IM} e E_{IN} são eficiências de coleta para difusão Browniana, impactação e interceptação, respectivamente; R_1 é o fator de correção que representa a fração das partículas que aderem à superfície; ε_0 é uma constante empírica de valor igual a 3 para todas as categorias da Tabela 1.

A difusão Browniana é uma função do número de Schmidt (Sc) e é calculada como:

$$E_B = Sc^{-\gamma} \quad (7)$$

onde adotou-se γ de acordo com a Tabela 2. Calcula-se o número de Schmidt como:

$$Sc = \frac{v}{D_{Br}} \quad (8)$$

sendo v a velocidade cinemática do ar, e calcula-se D_{Br} como:

$$D_{Br} = \frac{k_B \cdot T_a \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \eta_{ar} \cdot d_p} \quad (9)$$

em que k_B é a constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).

O parâmetro que governa o processo de impactação é o número de Stokes (St):

$$St = \frac{V_g \cdot \mu_*}{g \cdot A} \quad (10)$$

em que A é o raio característico dos coletores, adotado de acordo com a Tabela 2.

Calcula-se a eficiência de coleta por impactação como:

$$E_{IM} = \left(\frac{St}{\alpha + St} \right)^\beta \quad (11)$$

em que β e α são constantes, sendo adotado β como 2 e α como os valores da Tabela 2.

Calcula-se a eficiência de coleta por interceptação como:

$$E_{IN} = \frac{1}{2} \left(\frac{d_p}{A} \right)^2 \quad (12)$$

Partículas maiores que $5 \mu\text{m}$ podem ricochetear após colidirem com a superfície, desta forma é necessário modificar a eficiência total de coleta pelo fator R_1 , que representa a fração das partículas aderindo à superfície. Calculou-se este fator como:

$$R_1 = e^{(-St^{1/2})} \quad (13)$$

A Tabela 1 apresenta as categorias do uso da terra (LUC – Land Use Category) onde pode haver a deposição seca e as estações do ano (SC – Season Category).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados nas equações de parametrização de Zhang et al. (2001) de acordo com as categorias e as estações do ano.

Neste estudo, pretende-se utilizar as categorias LUC 6, LUC 7 e LUC 15, para as estações SC 1, SC 2, SC 3 e SC 5 devido as características geográficas e econômicas de Araraquara e cidades da região. Entretanto, como os parâmetros de SC 1 e 2 para todos os LUCs utilizados são iguais os valores de velocidade de deposição seca serão iguais.

Tabela 1 - Categorias do uso da terra (LUC) e as estações do ano (SC).

Categorias	Descrição
Uso da terra (LUC)	
1	Árvores coníferas perene
2	Árvores latifoliadas perene
3	Árvores coníferas decídua
4	Árvores latifoliadas decídua
5	Árvores coníferas e latifoliadas juntas
6	Grama
7	Plantações e culturas mistas
8	Deserto
9	Tundra
10	Arbustos e bosques ininterruptos
11	Pântanos com plantas
12	Calotas e geleiras
13	Rios e lagos
14	Oceano
15	Urbano
Estações do ano (SC)	
1	Solstício de Verão com vegetação exuberante
2	Outono com plantações que não foram colhidas
3	Final do outono, sem neve
4	Inverno com neve
5	Primavera com períodos curtos de vegetação verdes

Fonte - Adaptado de Zhang et al. (2001).

Tabela 2 - Parâmetros para cada tipo de LUC e das estações do ano.

LUC		6	7	15
Zo (m)	SC1	0,1	0,1	1,0
	SC2	0,1	0,1	1,0
	SC3	0,05	0,02	1,0
	SC5	0,05	0,05	1,0
A (mm)	SC1	2,0	2,0	10,0
	SC2	2,0	2,0	10,0
	SC3	5,0	5,0	10,0
	SC5	2,0	2,0	10,0
α		1,2	1,2	1,5
γ		0,54	0,54	0,56

Fonte - Adaptado de Zhang et al. (2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Existem diferentes conjuntos de equipamentos, técnicas e modelos capazes de obter dados para a caracterização do material particulado da região estudada. Neste estudo, o material particulado foi avaliado quanto à sua composição iônica, concentração em função do tempo de amostragem, condições meteorológicas, número de queimadas e velocidade de deposição seca. A abordagem do presente trabalho, quanto às composições iônicas, utilizou os dados brutos do experimento de Souza (2016) para calcular médias mensais dos resultados, e os aplicou para o atual estudo utilizado.

4.1 Local de Amostragem

O estudo foi realizado na Cidade de Araraquara, localizada no Estado de São Paulo, com as coordenadas geográficas 21°47'37" (latitude sul) e 48°10'52" (longitude oeste), com uma altitude média de 646 metros em relação ao nível do mar.

4.2 Trajetória das Massas de ar

Foi utilizado o National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) HYSPLIT 4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Intergrated Trajectory Model) para calcular as trajetórias das massas de ar. Foi possível traçar as trajetórias das massas de ar para os quatro dias anteriores à amostragem e para o dia da amostragem por um período de 24 horas.

O tempo inicial dos cálculos das trajetórias das massas de ar no horário de início da amostragem foi fixado, e então foram traçadas as trajetórias que chegam em Araraquara e adotado o ponto de chegada como sendo as coordenadas geográficas de 21°47'37" (latitude sul) e 48°10'52" (longitude oeste). Os pontos de chegada das trajetórias das massas de ar foram sempre considerados a 300 m e 500 m acima do solo.

4.3 Determinação de Queimadas

O número total de focos de queimadas presentes em Araraquara e nas cidades da região e em todo o Estado foi obtido através da consulta aos dados do Banco de Dados de Queimadas

do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, sendo os focos de queimadas detectados por sensores presentes em satélites.

4.4 Data, autoria e Coleta do Material Particulado – Souza (2016)

Este trabalho utiliza dados do experimento de Souza (2016), que foi realizado ao longo de um ano, de Setembro de 2014 a Agosto de 2015. Nesta seção será explicitada a metodologia empregada pela autora para a coleta de dados de composição química do material particulado e subsequente identificação por cromatografia.

As amostragens foram feitas com o amostrador MOUDI (Micro Orifice Uniform Deposit Impactor) (MSP Corporation) com sistema de impactação de cascata com doze estágios que permite a separação das partículas de acordo com seu diâmetro. O princípio de funcionamento se baseia em uma vazão de ar de 30 L min⁻¹ que passa pelos orifícios de tamanhos específicos dentro de cada estágio, onde as partículas maiores que o diâmetro de corte deste estágio sofrem impactação inercial. As partículas menores seguem ao segundo estágio, com orifícios menores. Ao passarem por estes orifícios menores, sofrem um aumento de velocidade, fazendo com que partículas com certo diâmetro sejam impactadas, resultando em um novo diâmetro de corte, e assim sucessivamente até o estágio final. As partículas são separadas em diferentes intervalos de tamanho de partículas onde os diâmetros de corte de eficiência de 50% (d₅₀) para os estágios do impactador estão listados na Tabela 3. As partículas não coletadas nestes estágios ficam retidas no último filtro. (Souza, 2016)

Tabela 3 - Intervalo de tamanho de impactador de cascata MOUDI.

Estágio	Diâmetro de corte nominal (μm)
1	> 18
2	10
3	5,6
4	3,2
5	1,8
6	1,0
7	0,56
8	0,32
9	0,18
10	0,1
11	0,056
AF	> 0,056

Fonte: SOUZA, 2016.

4.5 Extração de íons solúveis e análises cromatográficas – Souza (2016)

Para extração dos íons solúveis no material particulado, foi realizada a solubilização das espécies em água. Os filtros de fibra de vidro de cada estágio foram acondicionados inteiros em tubos falcon de 50 mL, solubilizados em 0,5 mL de álcool isopropílico para minimizar o caráter hidrofóbico e posteriormente em 9,5 mL de água deionizada (Souza, 2016).

As soluções contendo as amostras foram submetidas à agitação mecânica por 40 minutos seguido de filtração com membrana hidrofílica de porosidade 0,45 μm Millipore para retirar o material particulado com dimensões acima da porosidade da membrana, e então submetidas à cromatográfica (Souza, 2016).

As espécies iônicas analisadas foram sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), formiato (HCOO^-), cloreto (Cl^-), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) e oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

As concentrações das espécies iônicas foram determinadas por cromatografia de troca de íons utilizando-se o cromatógrafo de íons Thermo Scientific ICS 5000. Este possui detector condutimétrico capilar e sistema de supressão ERS (Electrolytically Regenerated Suppressor). As

colunas utilizadas serão da marca Dionex, sendo para ânions a coluna guarda AG19 (2x50 mm) e coluna IonPac AS19 (2x250 mm) e para cátions coluna guarda CG12A (2x50 mm) e coluna IonPac CS12A (2x250 mm).

O sistema de eluição foi o modo gradiente para cátions com hidróxido de potássio, com variação da concentração de base de 2 a 50 mmol.L⁻¹ com a rampa de concentração variando de 0-10 min (2-10 mmol.L⁻¹), de 10-20 min (10-45 mmol.L⁻¹), 20-21 min (45-50 mmol.L⁻¹), 21-21,1 min (50-2 mmol.L⁻¹) e 21,1-30 min (2-2 mmol.L⁻¹). Nas análises dos ânions, foi utilizado o sistema de eluição com fluxo do eluente mantido em 0,250 mL.min⁻¹, sendo o eluente ácido metanosulfônico 20 mmol.L⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Focos de Queimada e Trajetória das massas de ar

A Tabela 4 lista os focos de queimada ocorridos nos meses analisados, no Estado de São Paulo e no município de Araraquara.

Tabela 4 - Focos de Incêndio ocasionados no período de estudo

Período	Focos em São Paulo	Focos em Araraquara
2014, Setembro	10161	160
2014, Outubro	9756	46
2014, Novembro	996	1
2014, Dezembro	771	0
2015, Janeiro	1212	0
2015, Fevereiro	545	1
2015, Março	561	2
2015, Abril	1037	3
2015, Maio	961	0
2015, Junho	1665	7
2015, Julho	1675	4
2015, Agosto	6688	58

Fonte: INPE, 2020.

É válido destacar o grande número de queimadas, sobretudo dos meses de setembro, outubro (2014) e agosto (2015), mas também em outros meses de inverno como junho e julho. Em meses com menos focos de incêndio, embora a dispersão tenha sido esporádica pelo Estado de São Paulo, é possível notar uma maior média de focos nas áreas Norte/Leste do Estado, como observado pela Figura 2. Nos meses com muitos focos de queimadas, estes estão localizados por todo o Estado, mas há ainda mais na área mencionada, evidenciando a presença de possíveis destilarias e indústrias de queima de biomassa nessa região, sendo então possível fonte de material particulado com grande quantidade de sulfato caso massas de ar passem por ela. Um exemplo pode ser observado na Figura 3.

Figura 2 - Localização dos focos de queimadas no Estado de São Paulo que ocorreram em abril, 2015.

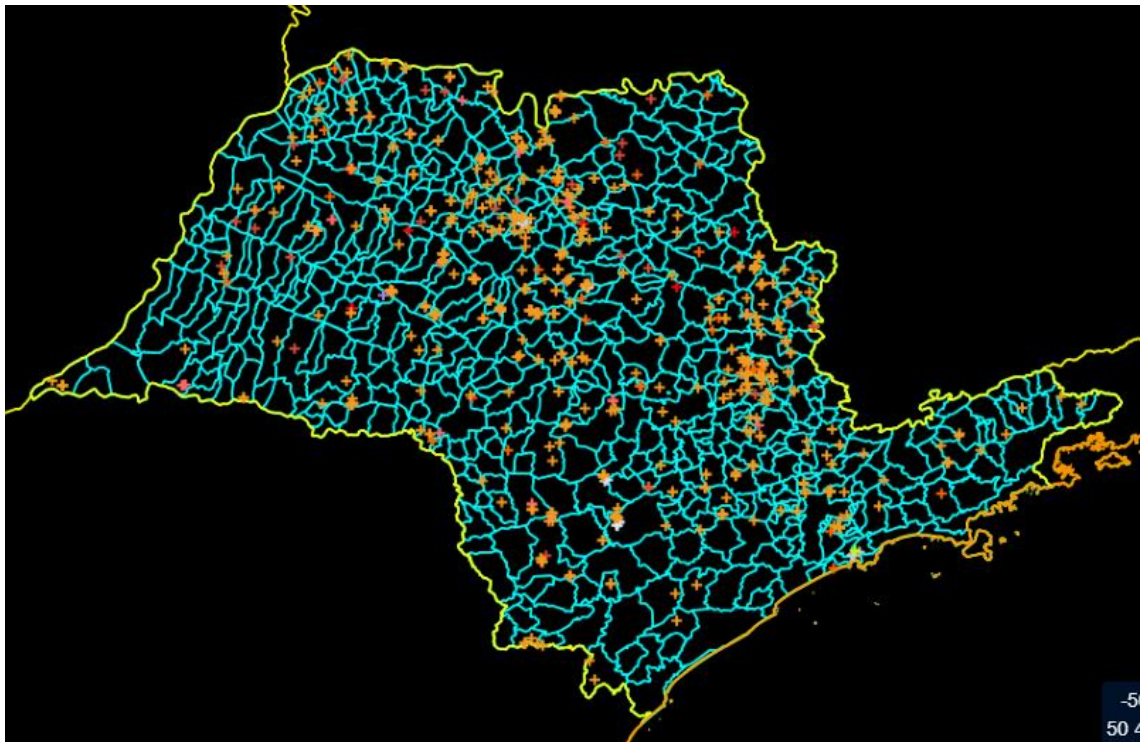
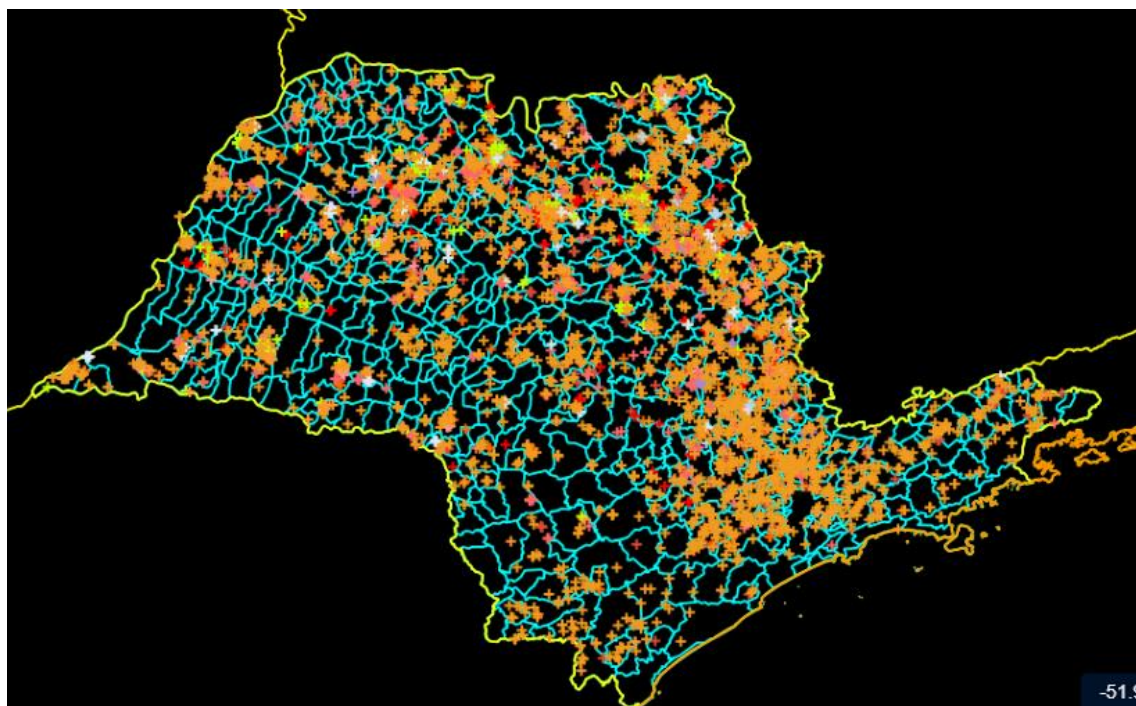


Figura 3 - Localização dos focos de queimadas no Estado de São Paulo que ocorreram em agosto, 2015.



Fonte: INPE, 2020.

As Figuras de 4 a 15 compreendem a trajetória das massas de ar, ditando o caminho que percorreram até a cidade de Araraquara, ponto no qual os dados foram obtidos.

Figura 4 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de Setembro, 2014

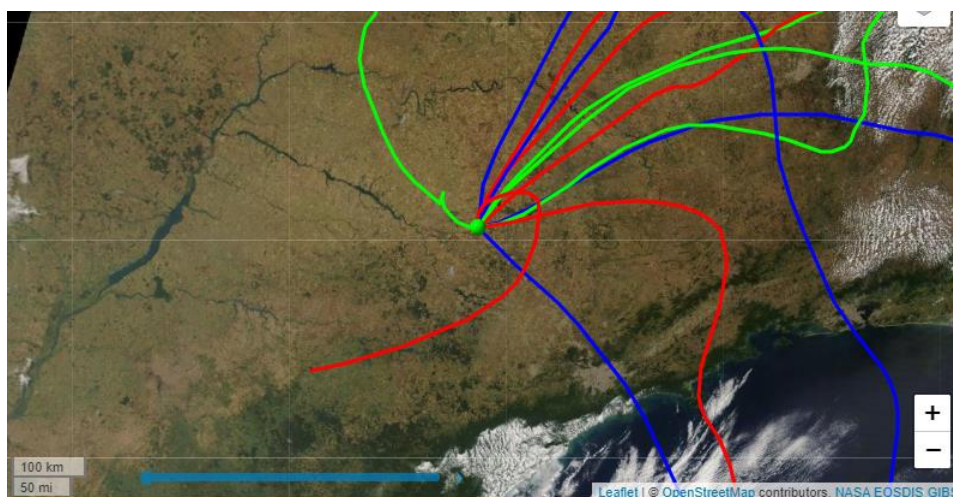


Figura 5 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de Outubro, 2014

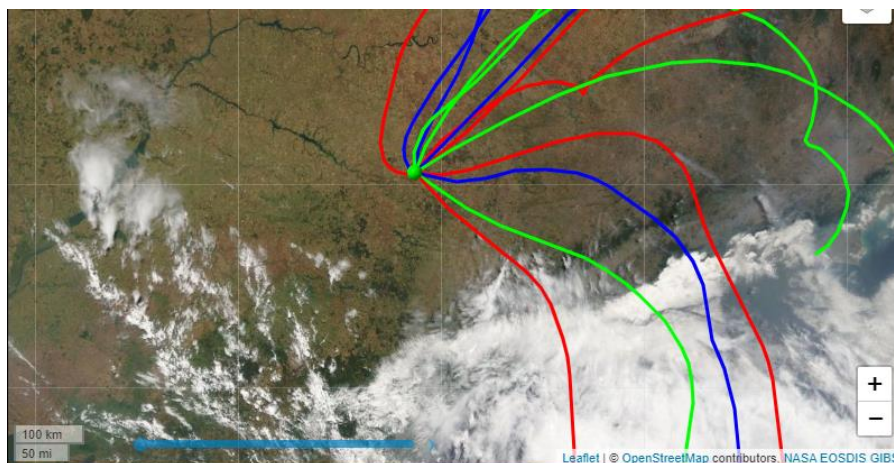


Figura 6 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de Novembro, 2014

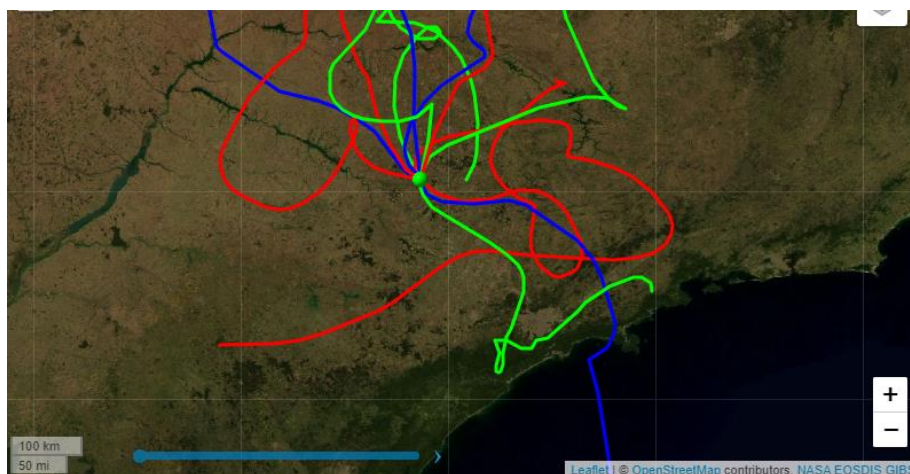


Figura 7 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de dezembro, 2014

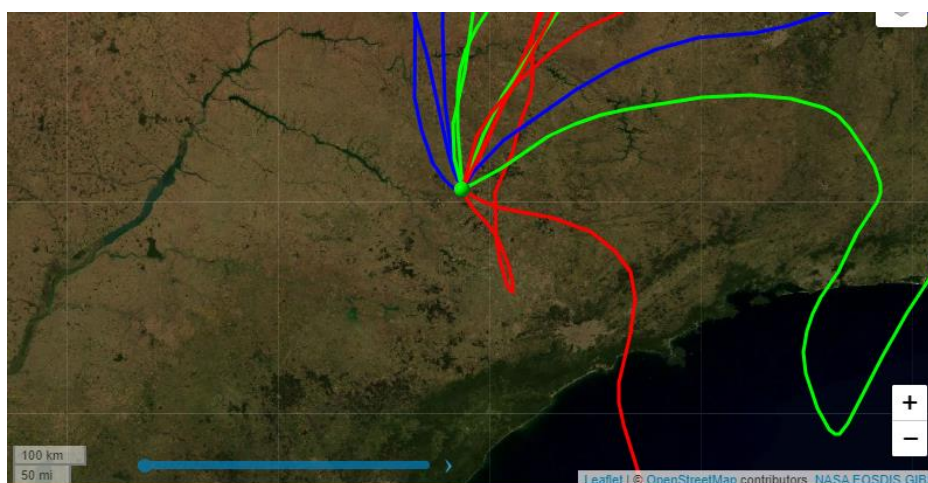


Figura 8 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de janeiro, 2015

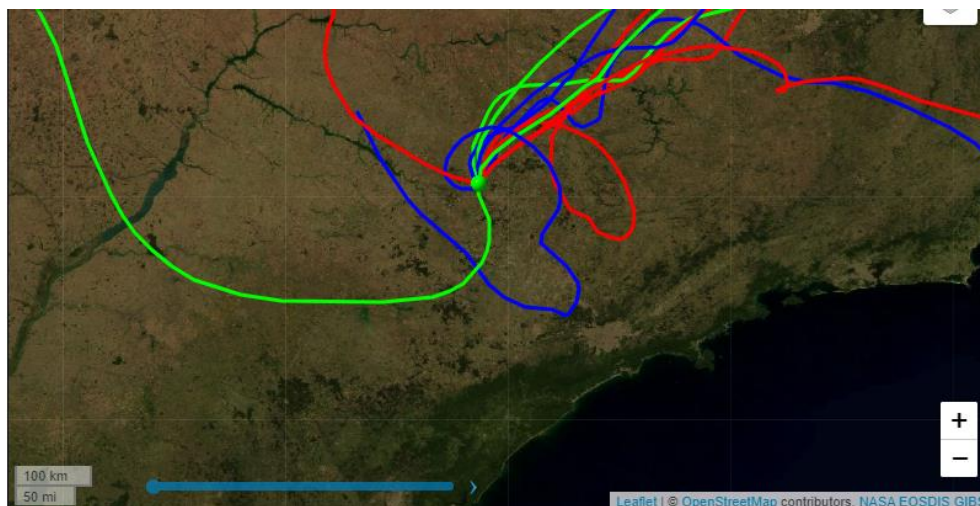


Figura 9 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de fevereiro, 2015

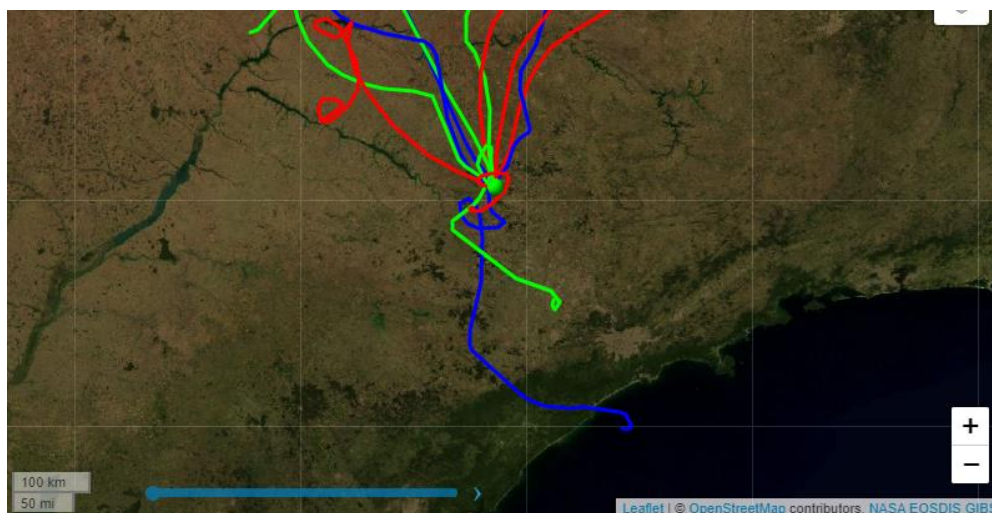


Figura 10 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de março, 2015

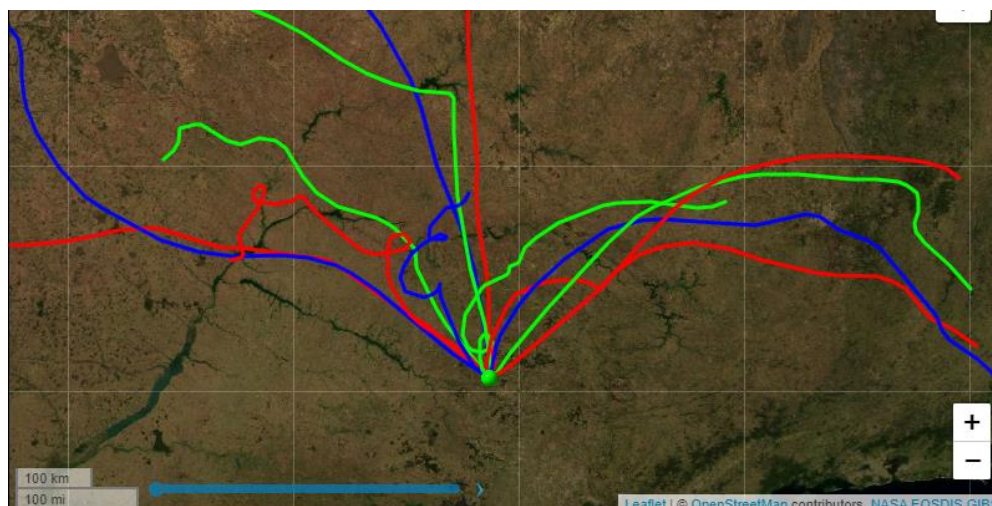


Figura 11 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de abril, 2015

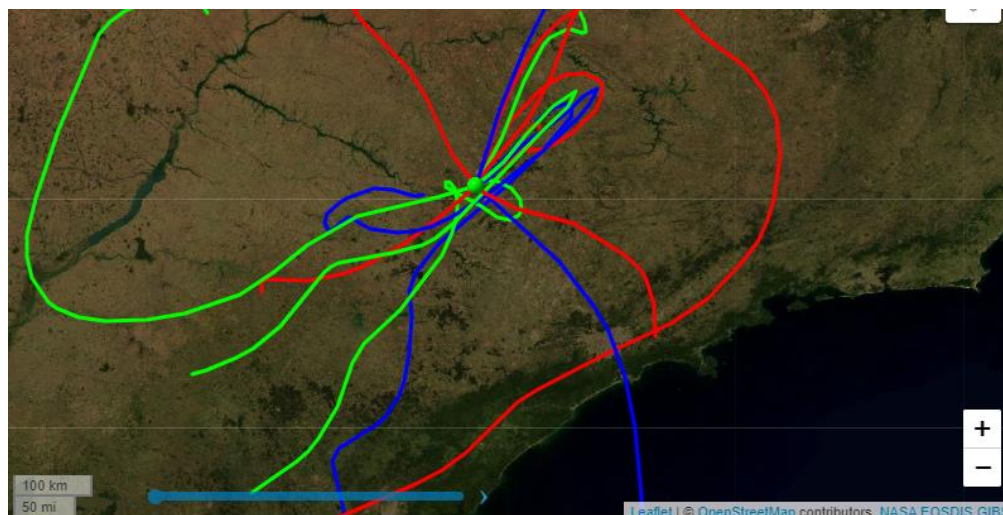


Figura 12 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de maio, 2015

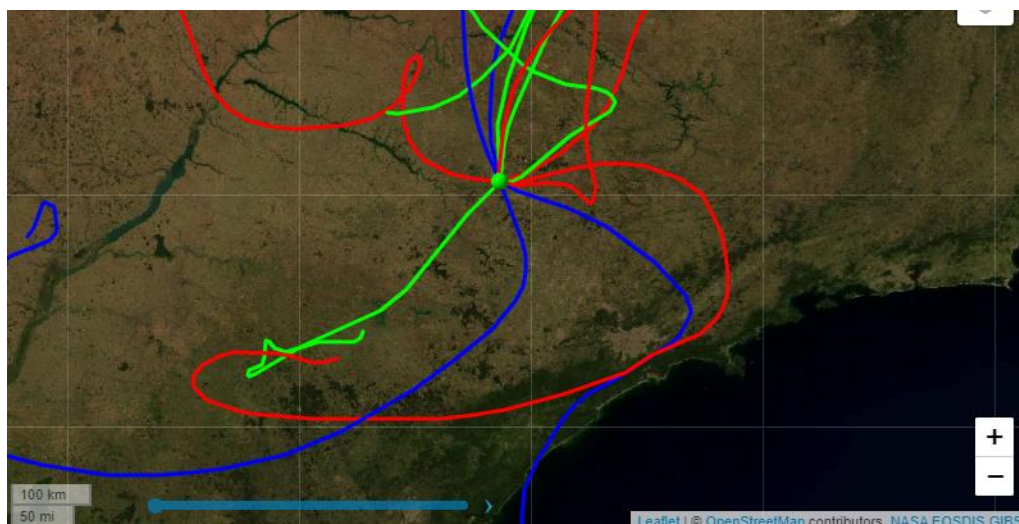


Figura 13 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de junho, 2015

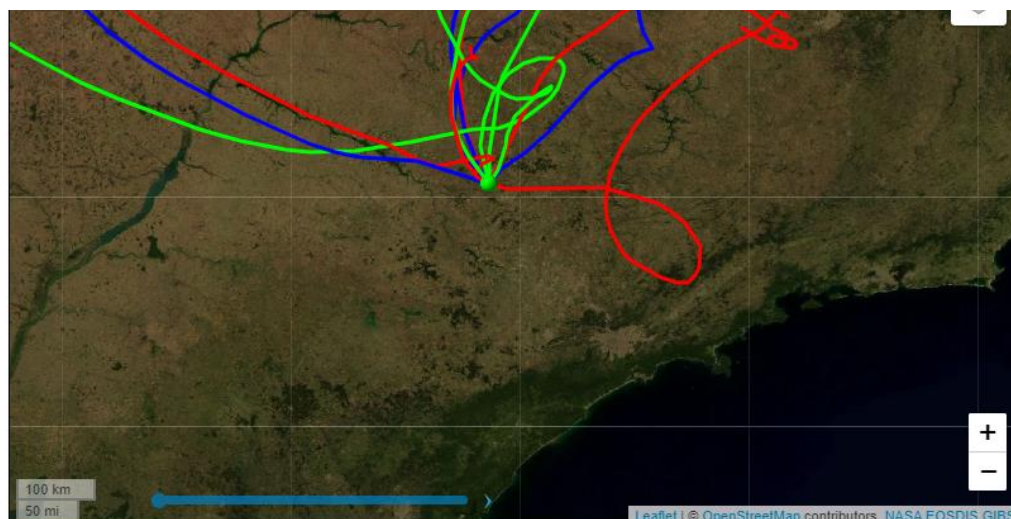


Figura 14 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de julho, 2015

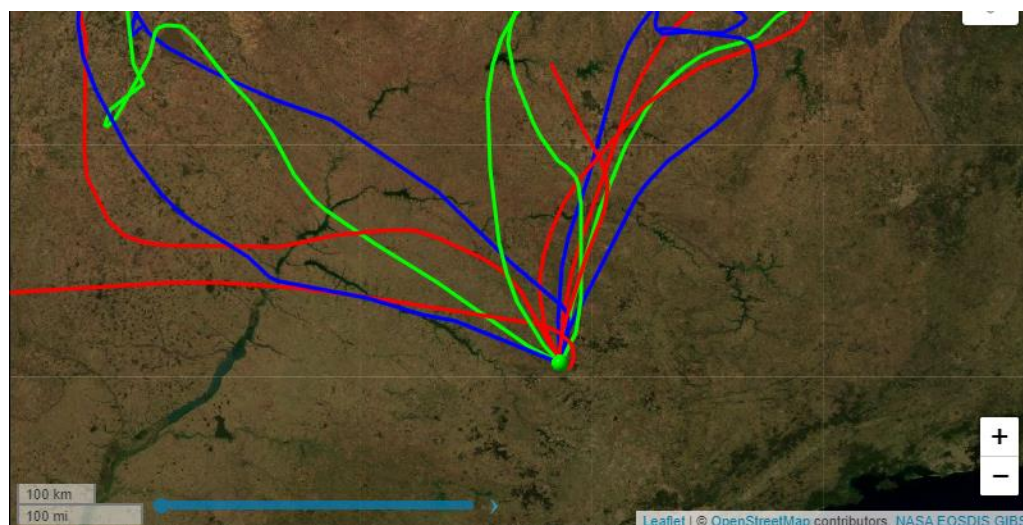
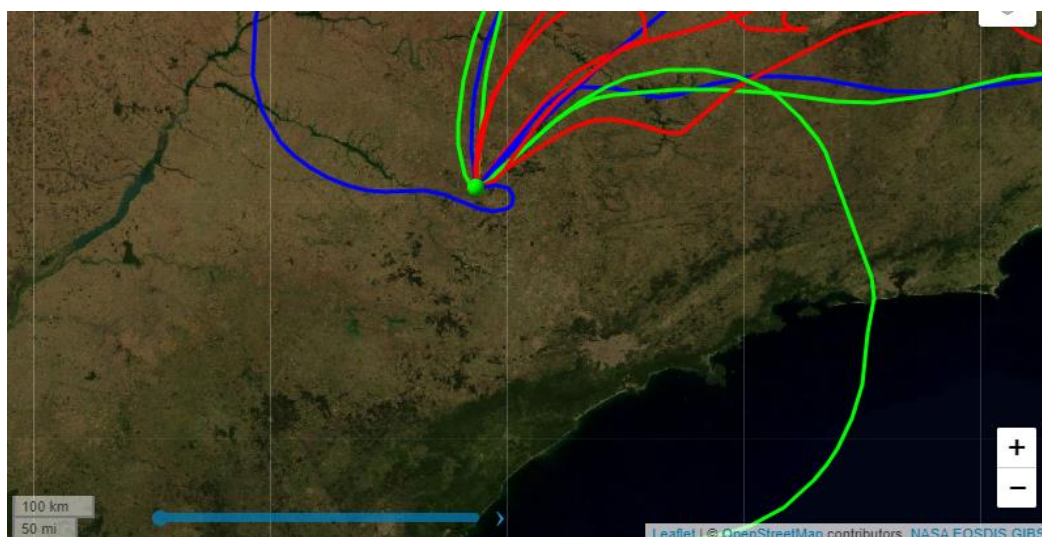


Figura 15 - Trajetória de massas de ar em direção ao município de Araraquara na segunda semana do mês de agosto, 2015



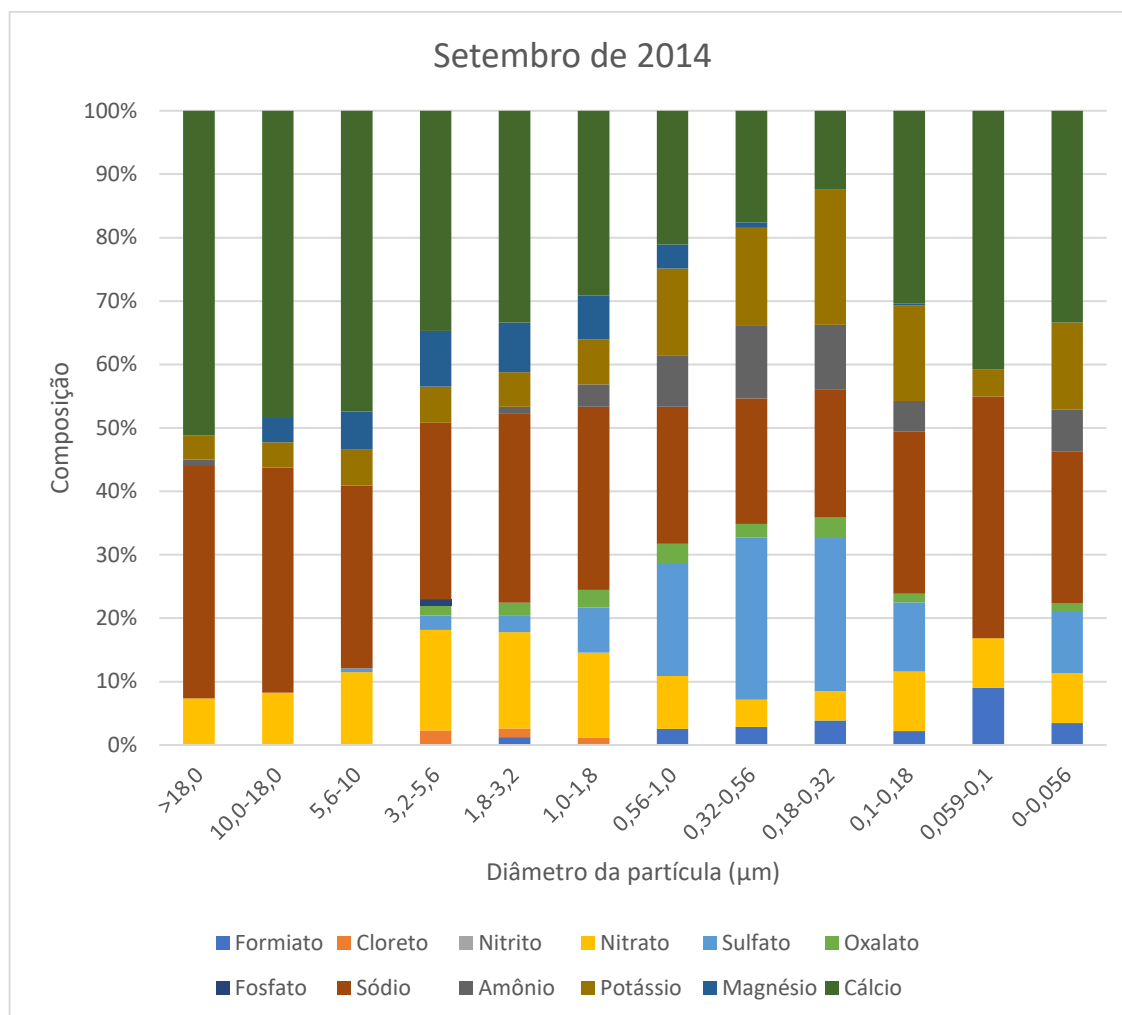
Fonte: National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA.

É possível observar que, em todos os meses analisados, houve passagem de massas de ar originadas ao norte de Araraquara, como também vindo do leste da cidade. Tais origens, como Ribeirão Preto e São Paulo, como mencionado na seção anterior, foram áreas com muitos focos de queimadas nos meses estudados, abrindo a hipótese de que o Material Particulado deposto no município possa ter tido influência dessas trajetórias.

5.2 Composição Química

No mês de setembro de 2014 foram feitas duas amostragens ao longo do período (Souza, M.L., 2016). A comparação percentual da média das composições obtidas para cada diâmetro e íons foi expressa na Figura 16.

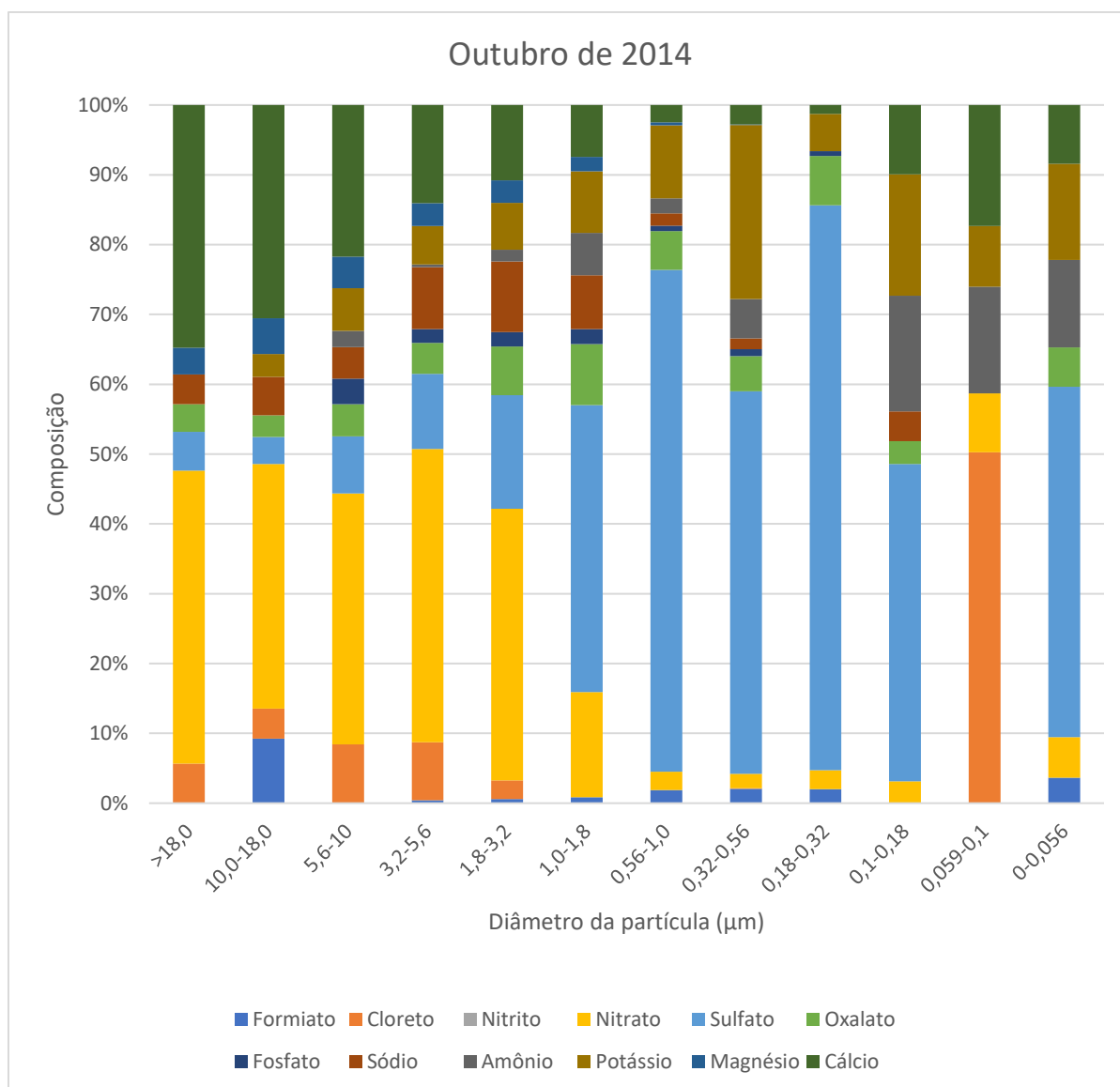
Figura 16 - Média das composições químicas percentuais obtida em Setembro de 2014



Fonte: O autor, 2020.

No mês de outubro de 2014, duas amostragens foram feitas. A média das composições obtidas por cada uma se encontra na Figura 17.

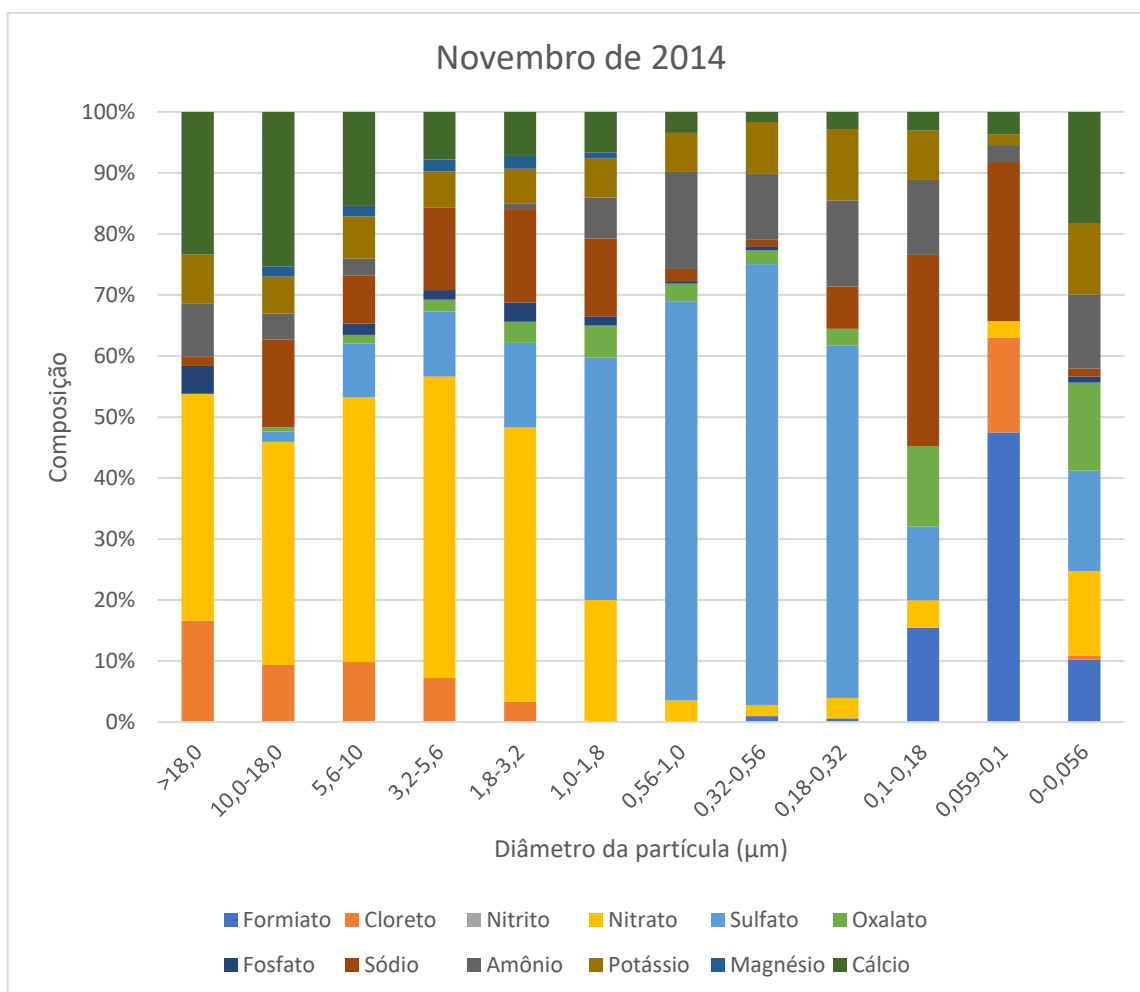
Figura 17 - Média das composições químicas percentuais obtida em outubro de 2014



Fonte: O autor, 2020.

Em novembro, três amostragens foram feitas. As médias dos resultados com suas médias podem ser verificados na Figura 18:

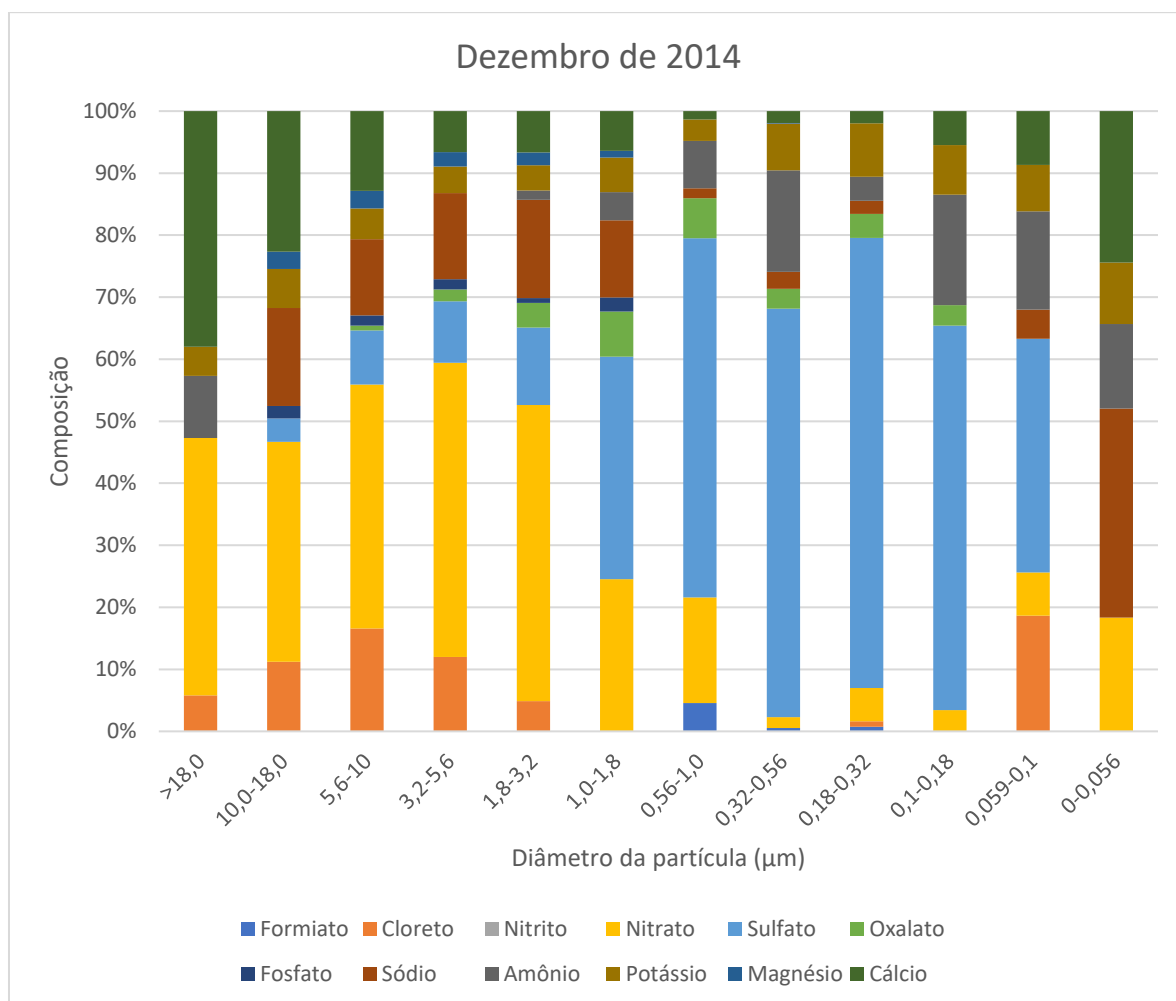
Figura 18 - Média das composições químicas percentuais obtida em novembro de 2014



Fonte: O autor, 2020.

Em dezembro de 2014, foram feitas duas amostragens, uma de 7 e outra de 9 dias. Suas composições médias resultaram nas explicitadas na Figura 19:

Figura 19 - Média das composições químicas percentuais obtidas em dezembro de 2014



Fonte: O autor, 2020.

Em janeiro e fevereiro de 2015 foram feitas três amostragens de 7 dias em média. A composição destas se encontra nas Figura 20 e Figura 21:

:

Figura 20 - Média das composições químicas percentuais obtida em janeiro de 2015

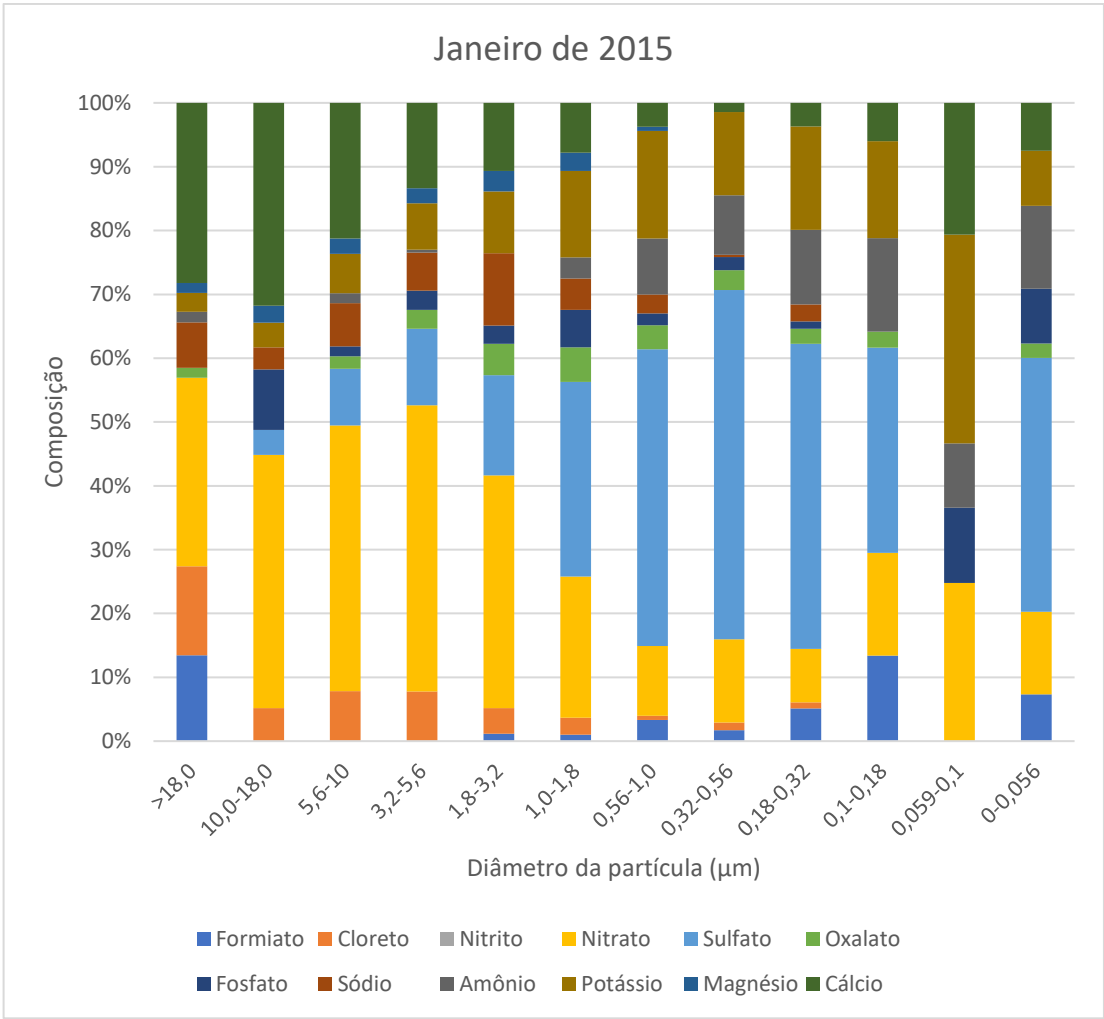
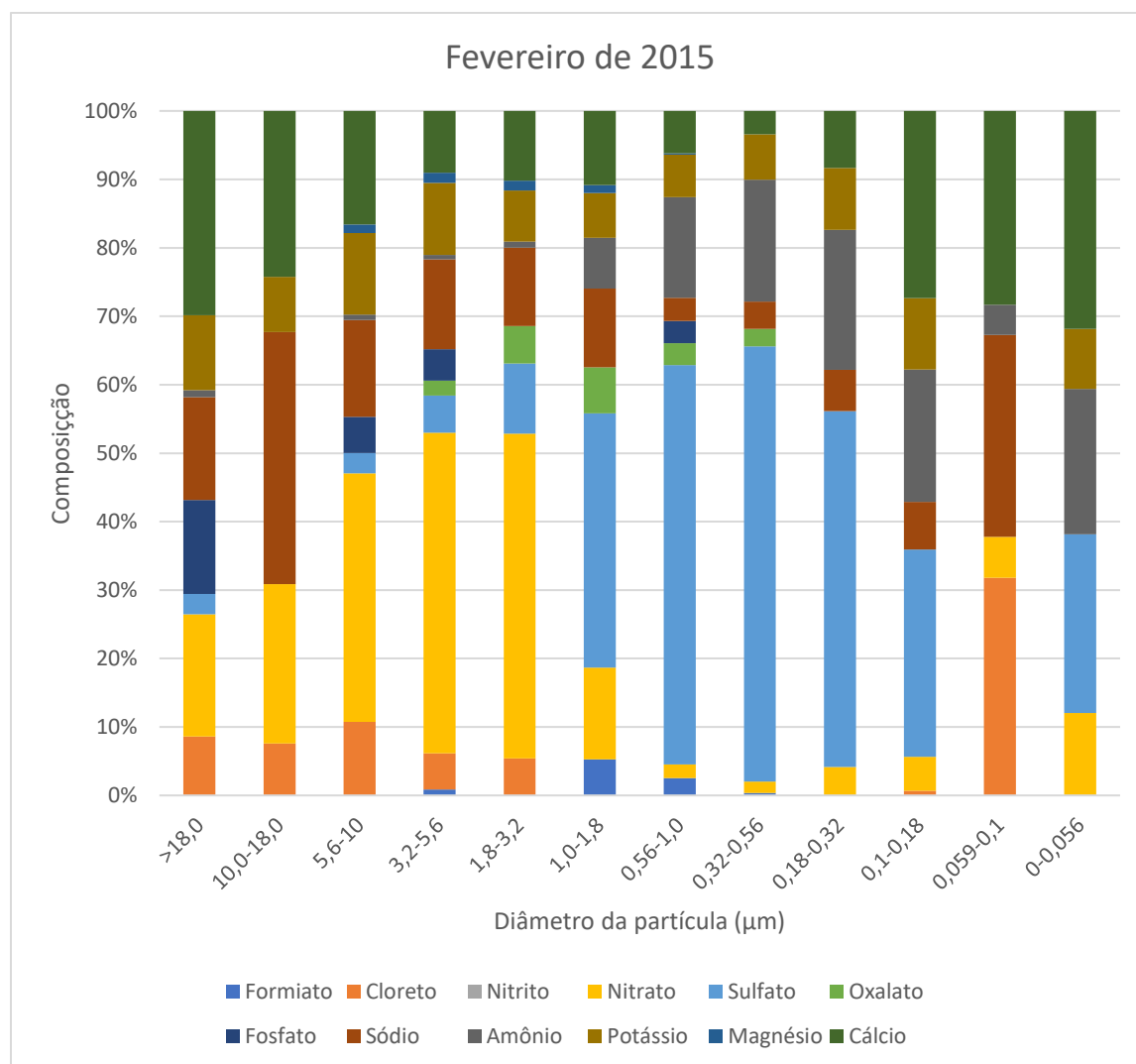


Figura 21 - Média das composições químicas percentuais obtida em fevereiro de 2015



Fonte: O autor, 2020.

Em março e abril de 2015, duas amostragens de 7 dias foram realizadas. Os resultados estão nas Figura 22 e Figura 23:

Figura 22 - Média das composições químicas percentuais obtida em março de 2015

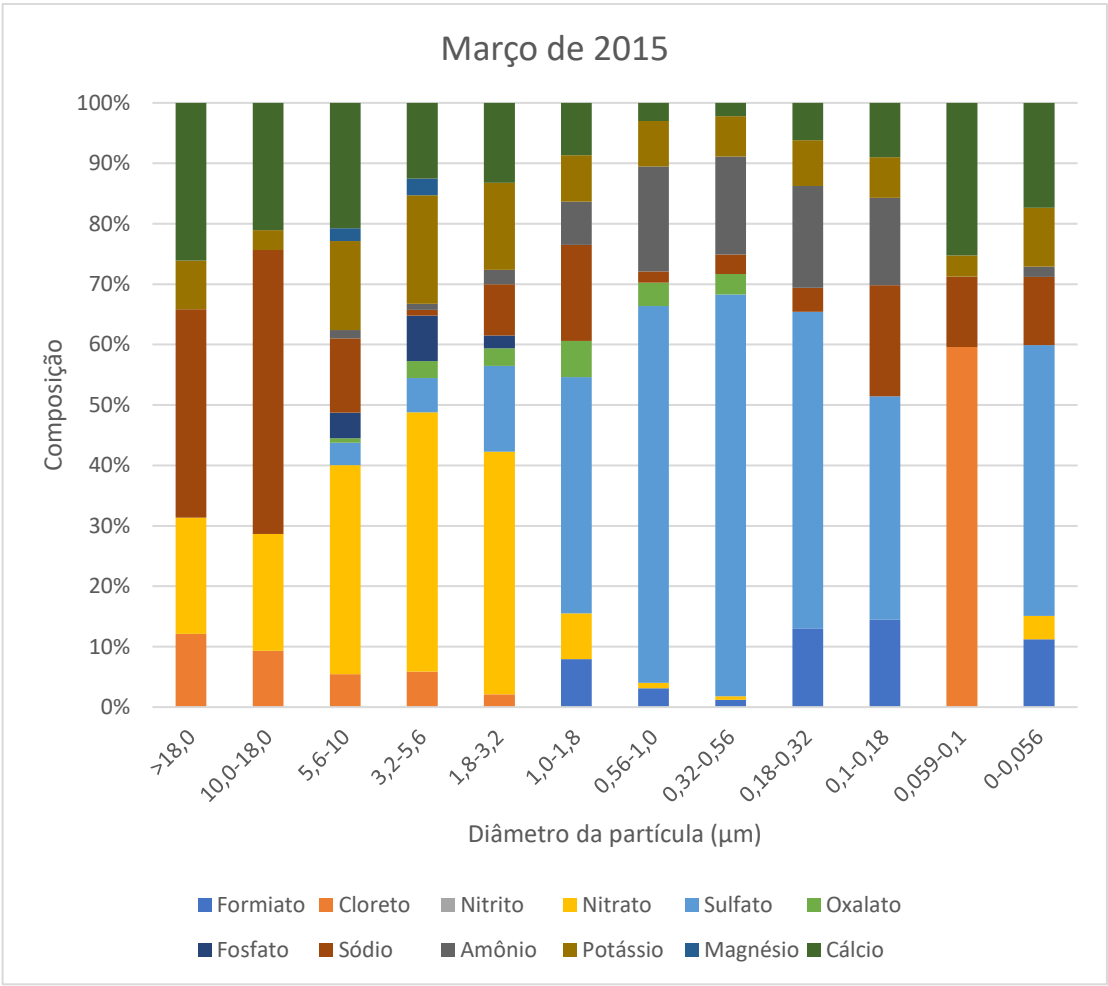
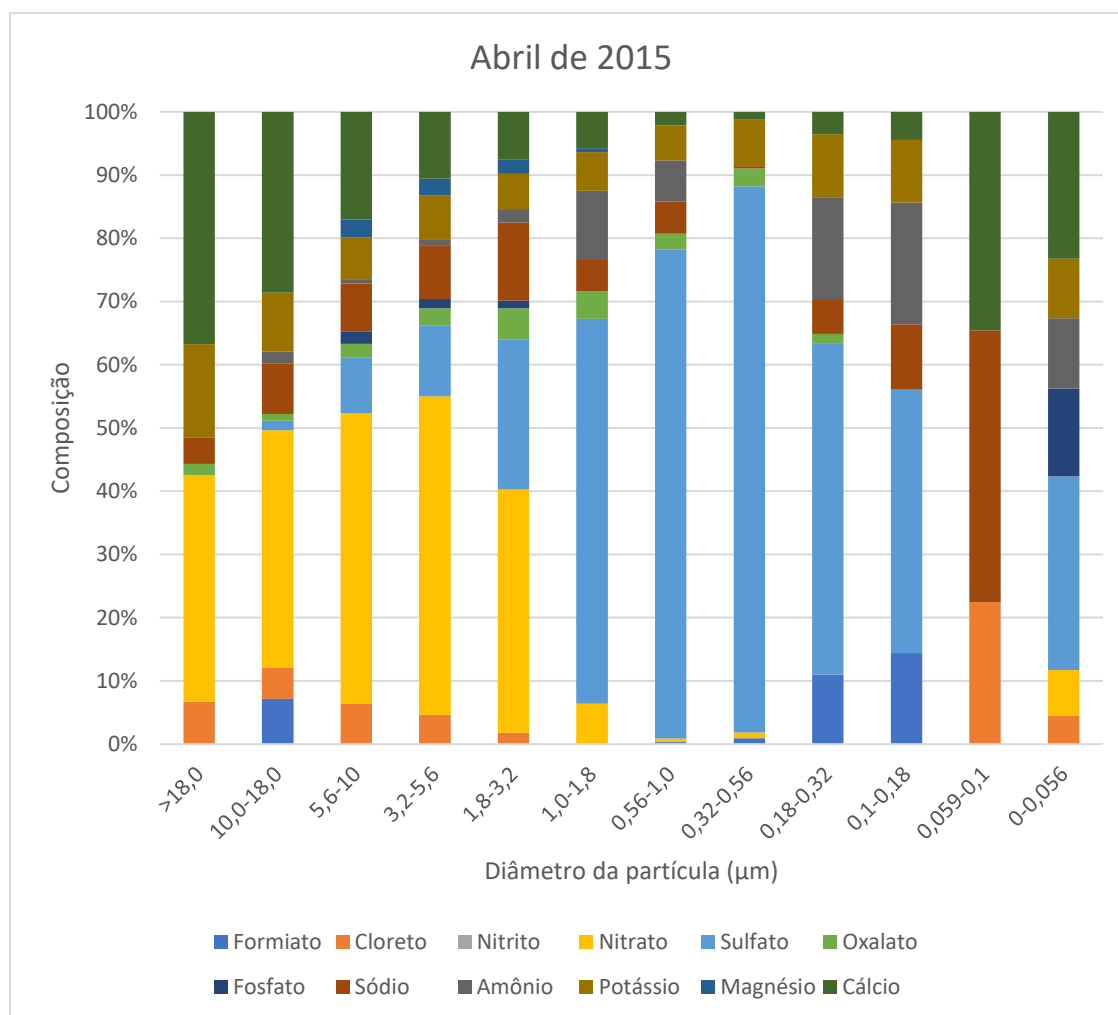


Figura 23 - Média das composições químicas percentuais obtida em abril de 2015



Fonte: O autor, 2020.

Finalmente, nos meses de maio, junho, julho e agosto de 2015, foram realizadas três amostragens por mês, tendo cada uma duração média de 7 dias. As composições obtidas em cada mês estão sintetizadas nas Figuras 24 a 27:

Figura 24 - Média das composições químicas percentuais obtida em maio de 2015

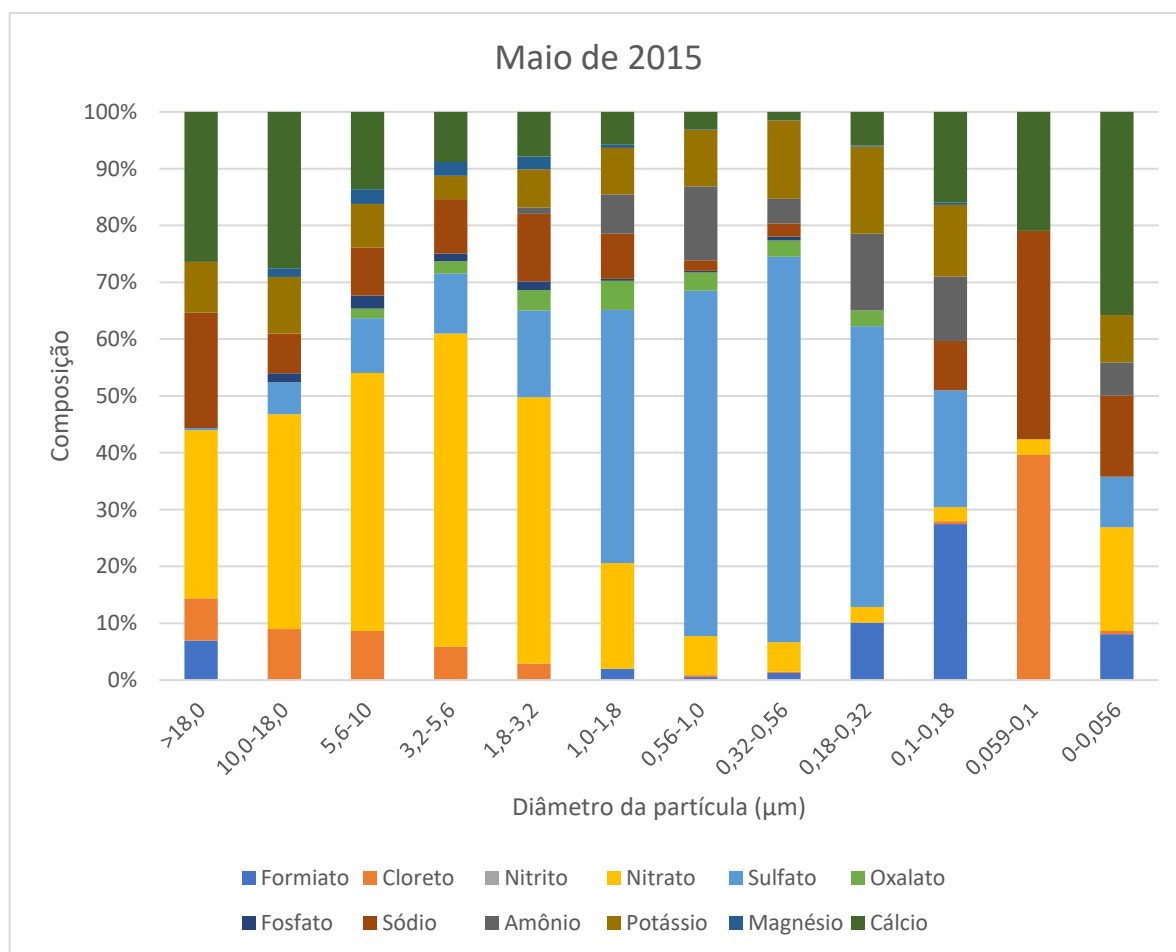


Figura 25 - Média das composições químicas percentuais obtida em junho de 2015

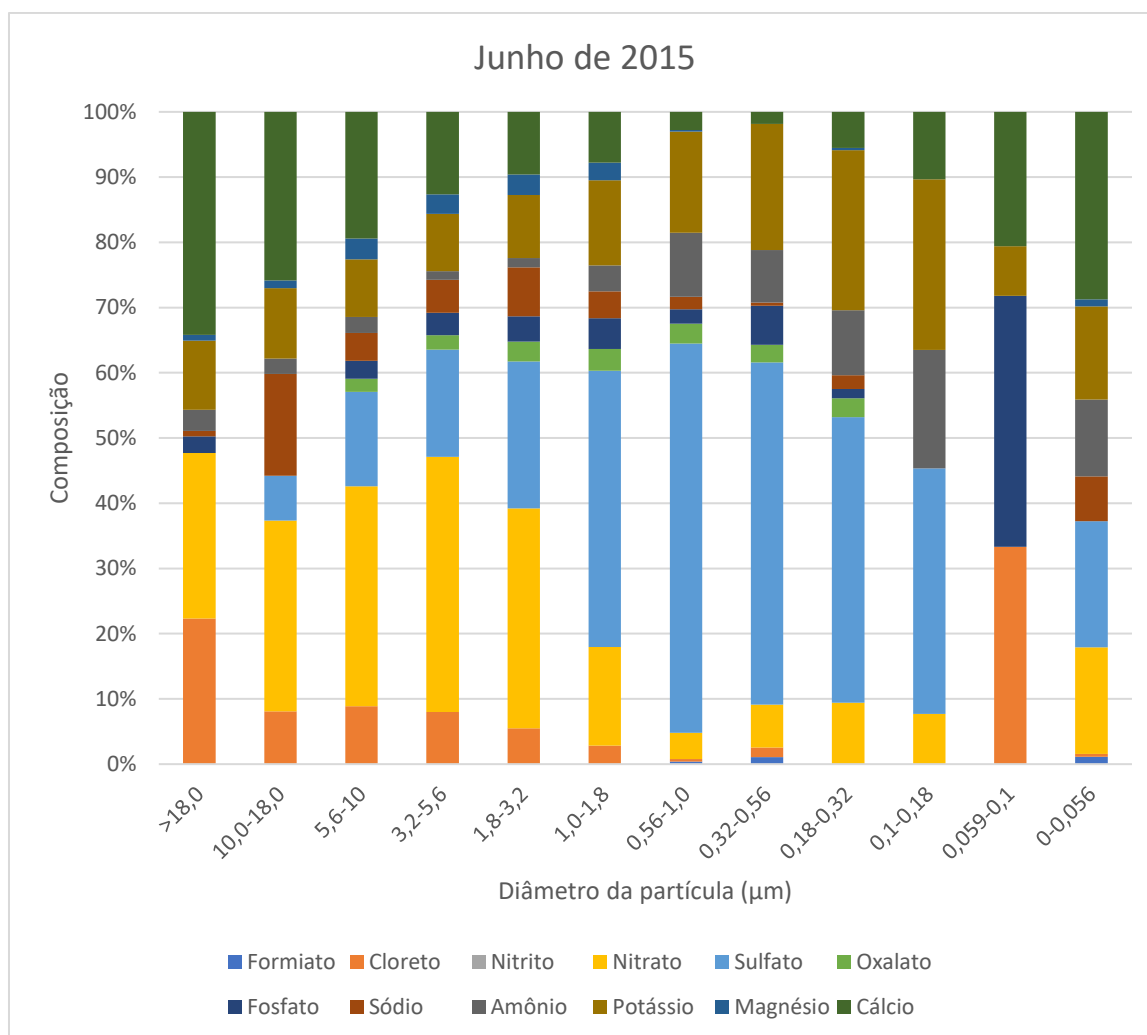


Figura 26 - Média das composições químicas percentuais obtida em julho de 2015

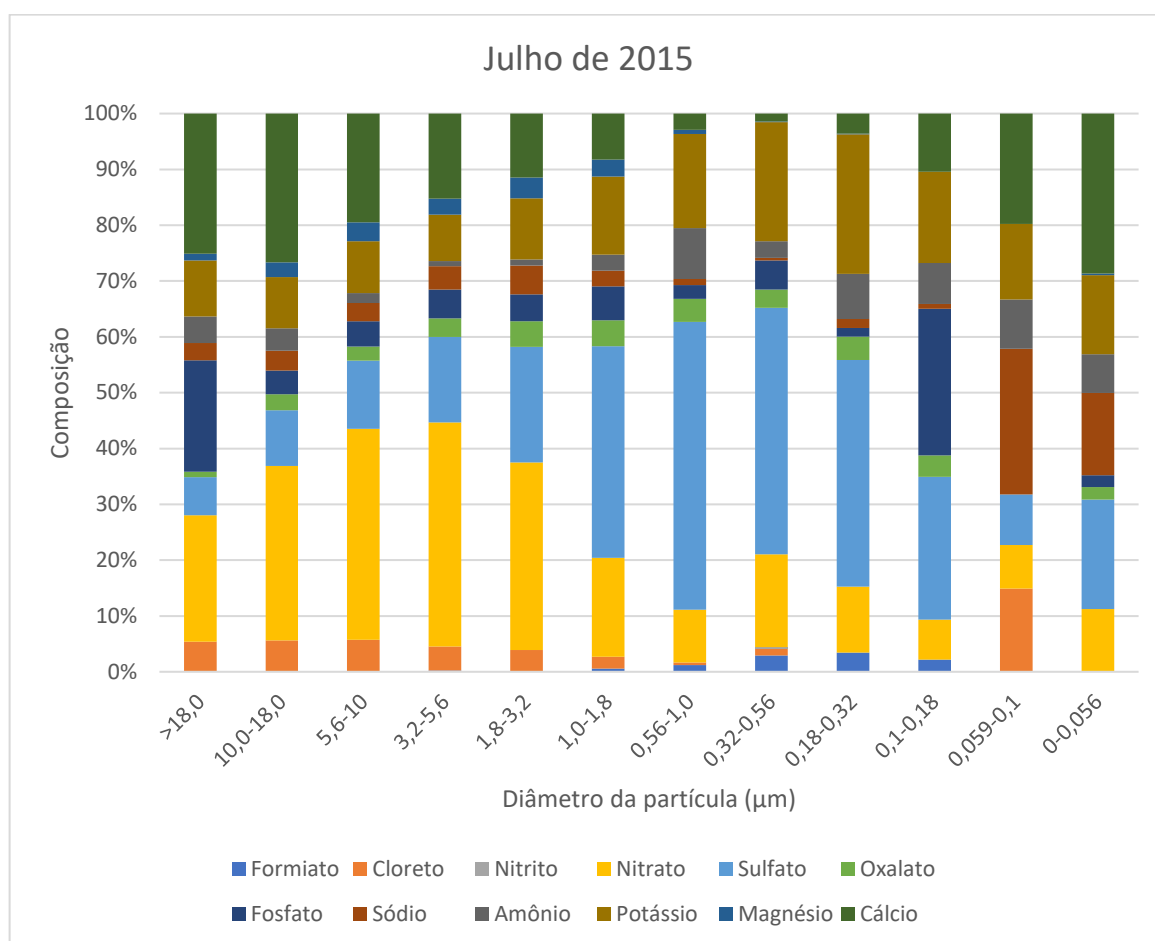
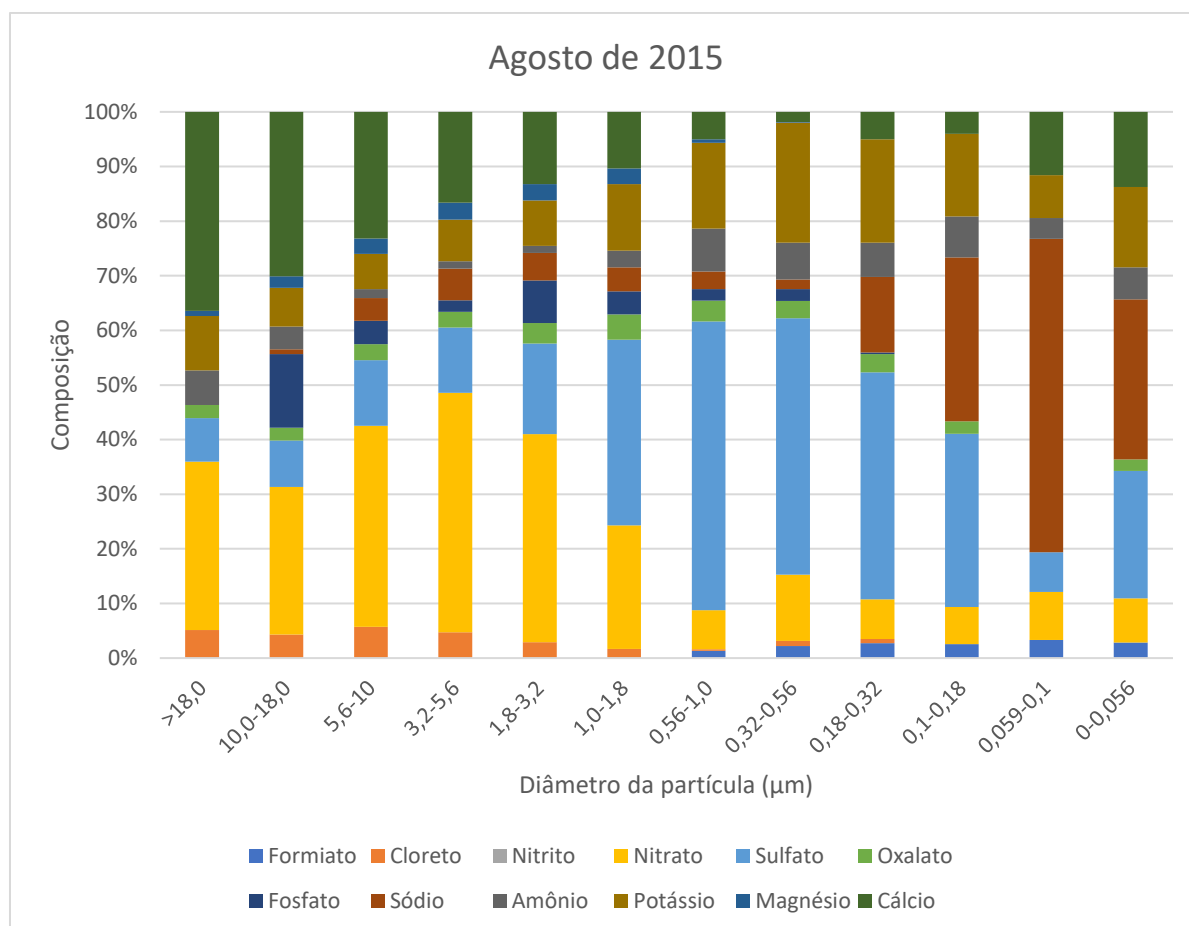


Figura 27 - Média das composições químicas percentuais obtida em agosto de 2015



Fonte: O autor, 2020.

É notável a grande presença de sulfato em todos os meses, sobretudo para diâmetros de partícula dentre 0,1 e 1,8 µm, considerados Material Particulado fino. Além disso, o Material Particulado grosso, com partículas maiores de 2,5 µm, apresentou grandes concentrações de nitrato, com exceção no mês de setembro, o qual teve grandes quantidades de sódio em toda a amostragem de tamanhos, supostamente pela ação das massas de ar com origens no Oceano Atlântico. Essa explicação também foi dada por Budhavant, et al, (2012), ao observar grandes quantidades de íons salinos como o sódio.

A grande presença de sulfato, por conta da queima de enxofre contido na biomassa de destilarias, e nitrato, ligado ao extensivo uso de fertilizantes, é corroborada por estudos previamente realizados na região, que concluíram que tais componentes fazem parte dos aerossóis nela presentes (ROCHA, et al, 2005), e os pequenos indícios de amônio no Material Particulado fino também podem ser associados à utilização de fertilizantes nitrogenados na agricultura do local (ALLEN et al., 2010).

O íon Cálcio é predominantemente encontrado em MP grosso, muito em razão da ressuspensão de solo agrícola, por parte do vento. Tal processo ocorre pois fortes ventos neste solo podem acarretar em poeira sendo arrastada que é então carregada para futura

deposição em outros lugares. Íons Cálcio e Magnésio, quando encontrados em MP fino, também podem ser relacionados à queima de biomassa.

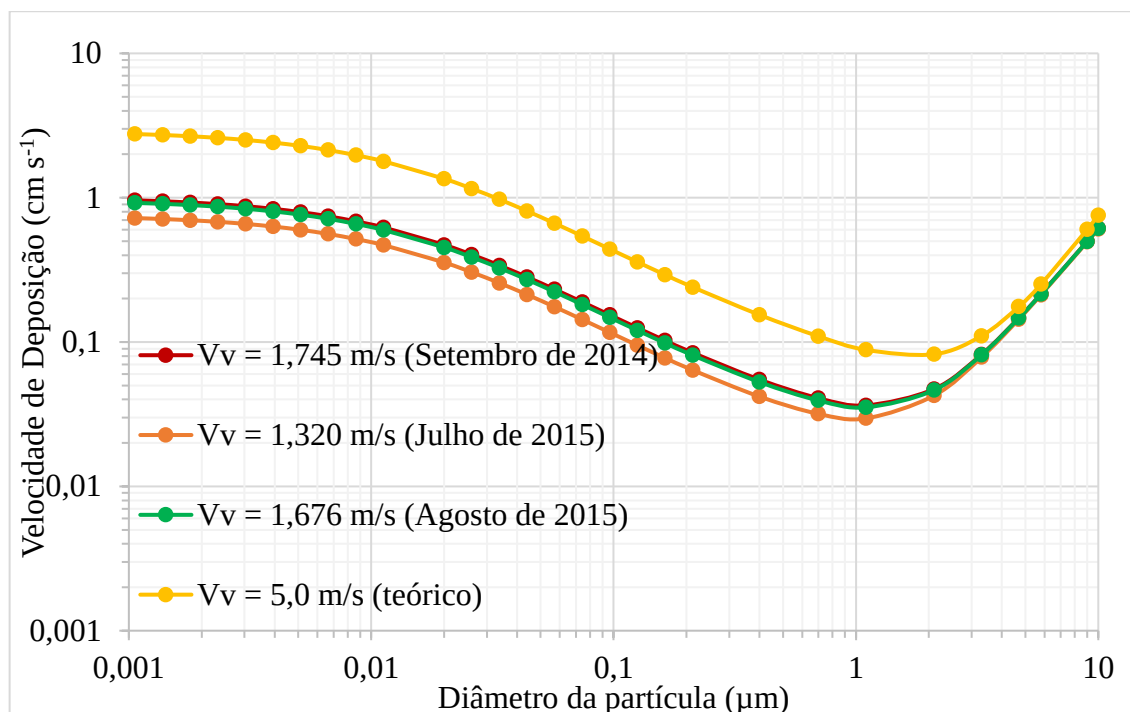
5.3 Velocidades de deposição seca

As velocidades de deposição puderam ser calculadas a partir das velocidades de vento médias obtidas para cada mês, utilizando Zhang et al. (2001) LUC 7. As considerações para SC foram feitas de maneiras distintas para cada mês.

Nesta seção, serão comparadas as curvas de velocidade de deposição obtidas para cada velocidade de vento em relação à curva teórica obtida por velocidade de vento igual a 5 m/s, velocidade esta que foi utilizada para comprovar a eficácia da parametrização. Assim, sendo as curvas similares, a parametrização pode ser utilizada para aquela faixa de velocidade de vento.

Para o mês de setembro de 2014, bem como julho e agosto de 2015, foi considerada a parametrização LUC 7 SC 3, adequada para “final de outono, sem neve” em razão da ausência de parametrizações para o inverno brasileiro. A Figura 28 demonstra a comparação das velocidades de vento médias, de cada mês, com a teórica de 5 m/s:

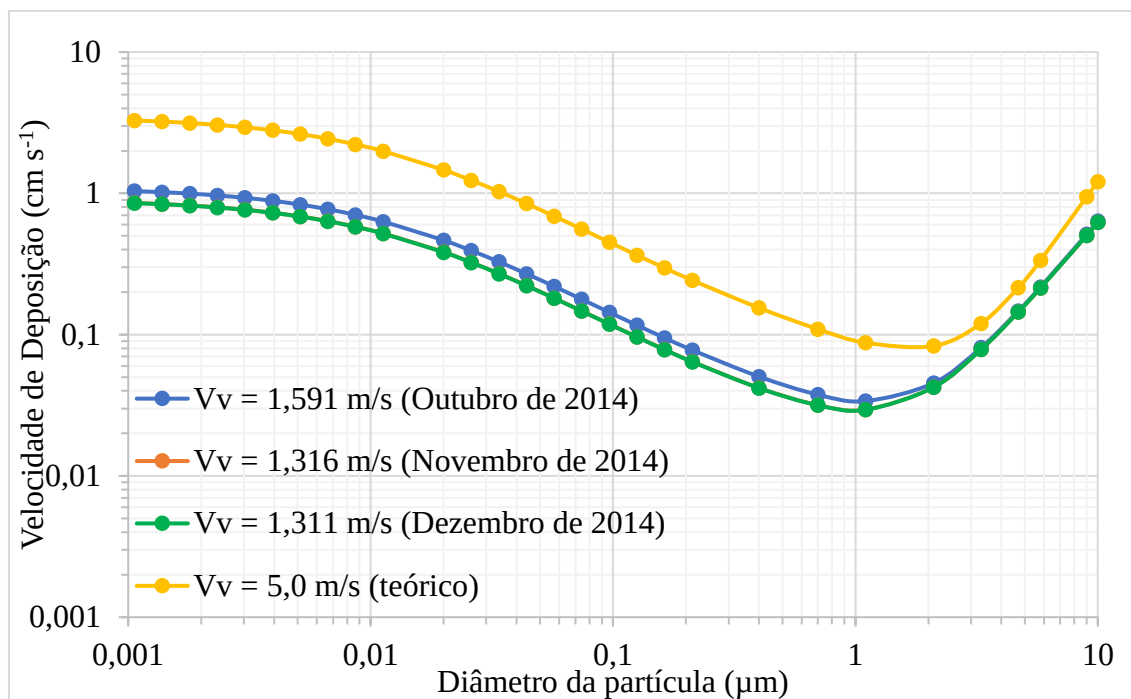
Figura 28 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC 7 SC 3



Fonte: O autor, 2020.

Para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2014, sendo meses de primavera, foi utilizada a parametrização de LUC 7 SC 5. A Figura 29 compara as velocidades de deposição seca obtidas em cada mês com a teórica:

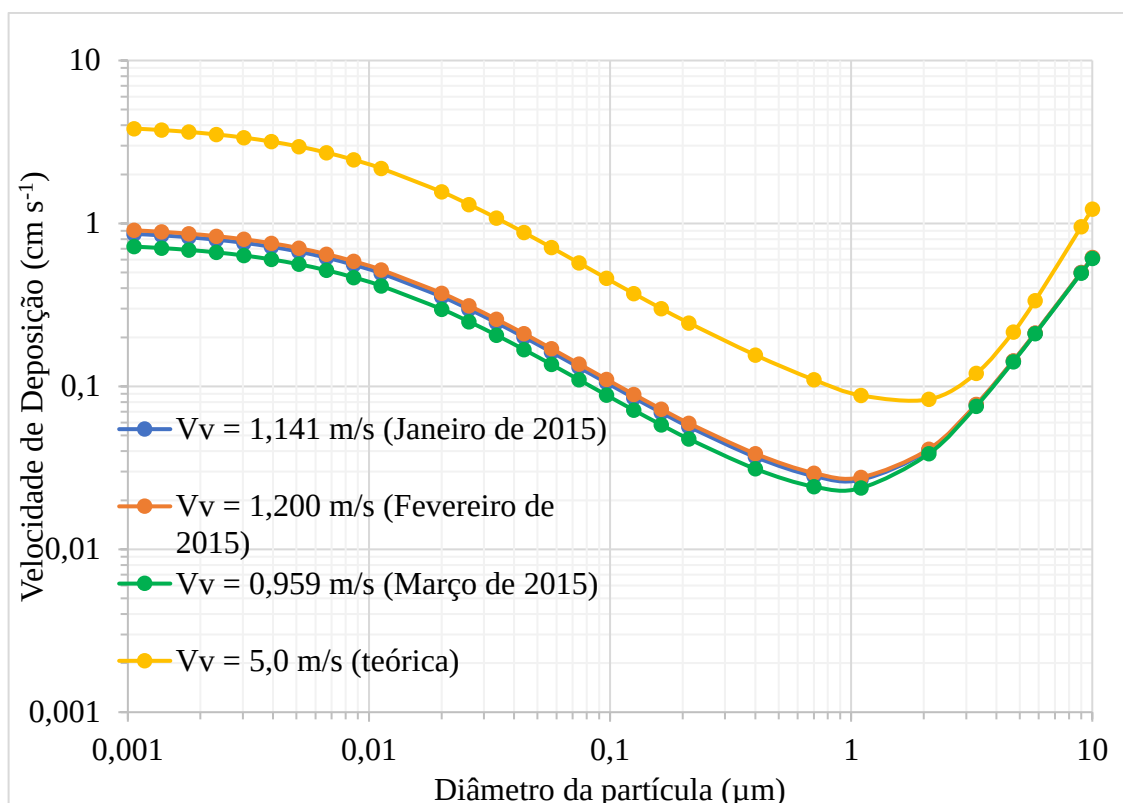
Figura 29 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC 7 SC 5



Fonte: O autor, 2020.

Para os meses de janeiro, fevereiro e março, os quais são meses de verão, foi utilizada a parametrização LUC 7 SC 1 para o cálculo das velocidades de deposição. A Figura 30 compara as velocidades obtidas em cada velocidade de vento com a teórica.

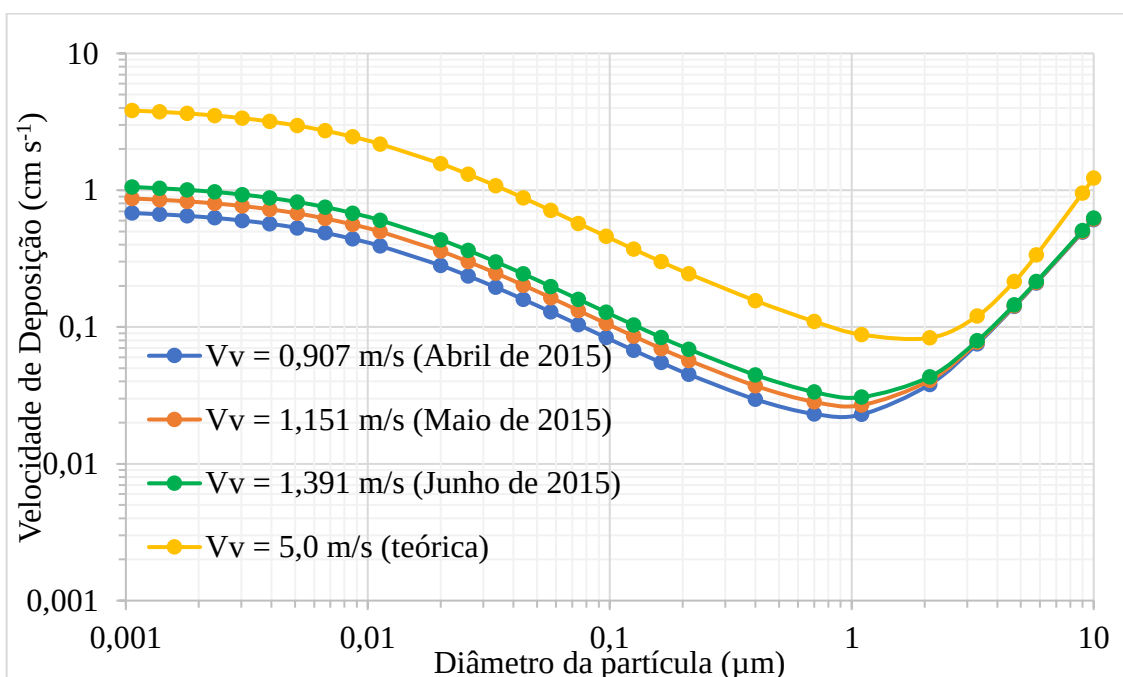
Figura 30 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC 7 SC 1



Fonte: O autor, 2020.

Finalmente, as médias de velocidades de ventos obtidas nos meses de abril, maio e junho de 2015 foram utilizadas para calcular velocidades de deposição de acordo com a parametrização LUC 7 SC 2, propícia para as estações de outono. A Figura 31 sintetiza a comparação das velocidades de deposição seca com a teórica.

Figura 31 - Gráfico de comparação de velocidades de deposição seca obtidas com LUC 7 SC 2



Fonte: O autor, 2020.

A análise das velocidades de deposição seca obtidas, sobretudo se comparadas à teórica, verifica grande similaridade entre as curvas de velocidade. Todas, independentemente da estação de ano observada, possuem grande acentuação e picos máximos em pequenos diâmetros, passando por baixas velocidades quando a partícula possui diâmetro de torno de 1 μm , e voltando a subir conforme o Material Particulado tende a ser grosso.

Zhang, He, Wu, Macdonald, Brook e Kharol (2023) tiveram resultados reais e práticos semelhantes quanto à velocidade de deposição aqui simulada, de acordo com o tamanho das partículas: No estudo, partículas grossas, de $\text{PM}_{2,5-10}$ possuíram velocidade de deposição com o dobro de média das velocidades de deposição de partículas finas, comprovando que a parametrização, ainda que antiga, mantém sua funcionalidade e pode ser utilizada para situações atuais.

Tal comportamento, como verificado em todas as curvas, garante que a parametrização de 2001 mantém-se robusta ao longo dos anos, e pode ser então utilizada para todas as velocidades de vento obtidas ao longo do experimento, possibilitando o cálculo dos fluxos de deposição seca.

5.4 Fluxos de deposição seca

Com as velocidades de deposição seca, os fluxos puderam ser obtidos por meio da multiplicação entre as velocidades e composições químicas. Os resultados estão sintetizados nas tabelas seguintes:

Tabela 5 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de setembro de 2014

Diâmetro Médio (μm)	Fluxos de deposição seca ($\text{ng}/\text{m}^2.\text{s}$)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	-	-	4,04E-01	-	-	-	1,74E+00	-	1,95E-01	1,87E-01	2,37E+00
7,8	-	-	-	2,51E-01	1,38E-02	-	-	6,30E-01	-	1,23E-01	1,32E-01	1,04E+00
4,4	-	2,13E-02	-	1,48E-01	2,09E-02	1,40E-02	9,82E-03	2,60E-01	-	5,31E-02	8,18E-02	3,24E-01
2,5	5,10E-03	5,67E-03	-	6,28E-02	1,07E-02	8,43E-03	-	1,24E-01	4,25E-03	2,25E-02	3,24E-02	1,38E-01
1,4	-	3,42E-03	-	4,03E-02	2,14E-02	8,33E-03	-	8,68E-02	1,06E-02	2,15E-02	2,08E-02	8,75E-02
0,78	9,07E-03	-	-	2,93E-02	6,26E-02	1,07E-02	-	7,59E-02	2,87E-02	4,81E-02	1,34E-02	7,42E-02
0,44	1,22E-02	-	-	1,84E-02	1,10E-01	9,13E-03	-	8,48E-02	4,95E-02	6,55E-02	3,76E-03	7,53E-02
0,25	2,28E-02	-	-	2,74E-02	1,43E-01	1,92E-02	-	1,19E-01	6,06E-02	1,27E-01	-	7,30E-02
0,14	1,57E-02	-	-	6,65E-02	7,75E-02	9,59E-03	-	1,81E-01	3,46E-02	1,06E-01	2,24E-03	2,16E-01
0,078	5,99E-02	-	-	5,22E-02	-	-	-	2,53E-01	-	2,83E-02	-	2,72E-01
0,028	8,70E-02	-	-	1,97E-01	2,41E-01	3,58E-02	-	6,00E-01	1,65E-01	3,43E-01	-	8,37E-01

Tabela 6 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de outubro de 2014

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	1,15E-01	5,36E-02	-	4,37E-01	4,82E-02	3,90E-02	-	6,87E-02	-	4,06E-02	6,41E-02	3,81E-01
7,8	-	8,62E-02	-	3,67E-01	8,34E-02	4,73E-02	3,70E-02	4,65E-02	2,37E-02	6,21E-02	4,64E-02	2,22E-01
4,4	3,38E-03	6,46E-02	-	3,27E-01	8,36E-02	3,44E-02	1,55E-02	6,90E-02	3,00E-03	4,30E-02	2,53E-02	1,09E-01
2,5	1,36E-03	6,21E-03	-	9,03E-02	3,77E-02	1,61E-02	4,81E-03	2,34E-02	3,97E-03	1,56E-02	7,45E-03	2,50E-02
1,4	1,37E-03	-	-	2,47E-02	6,73E-02	1,43E-02	3,56E-03	1,26E-02	9,89E-03	1,45E-02	3,37E-03	1,22E-02
0,78	5,97E-03	-	-	8,19E-03	2,26E-01	1,75E-02	2,43E-03	5,63E-03	6,65E-03	3,29E-02	1,36E-03	7,74E-03
0,44	6,28E-03	3,13E-04	-	6,29E-03	1,68E-01	1,55E-02	3,01E-03	4,78E-03	1,73E-02	7,64E-02	2,73E-04	8,52E-03
0,25	8,60E-03	-	-	1,14E-02	3,42E-01	2,98E-02	3,00E-03	-	-	2,26E-02	-	5,34E-03
0,14	-	-	-	2,98E-03	4,31E-02	3,11E-03	-	4,03E-03	1,57E-02	1,65E-02	-	9,44E-03
0,078	-	3,08E-02	-	5,15E-03	-	-	-	-	9,33E-03	5,33E-03	-	1,06E-02
0,028	2,34E-02	-	-	3,75E-02	3,22E-01	3,62E-02	-	-	8,03E-02	8,85E-02	-	5,41E-02

Tabela 7 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de novembro de 2014

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	1,02E-01	-	3,96E-01	1,80E-02	8,10E-03	-	1,55E-01	4,68E-02	6,51E-02	1,82E-02	2,74E-01
7,8	-	8,84E-02	-	3,90E-01	7,90E-02	1,27E-02	1,65E-02	7,16E-02	2,45E-02	6,22E-02	1,52E-02	1,39E-01
4,4	-	4,01E-02	-	2,74E-01	5,90E-02	1,10E-02	8,69E-03	7,45E-02	-	3,33E-02	1,05E-02	4,33E-02
2,5	-	5,29E-03	-	7,12E-02	2,19E-02	5,51E-03	4,95E-03	2,42E-02	1,50E-03	9,03E-03	3,24E-03	1,15E-02
1,4	-	-	-	1,71E-02	3,40E-02	4,50E-03	1,29E-03	1,09E-02	5,74E-03	5,54E-03	8,32E-04	5,68E-03
0,78	-	-	-	4,61E-03	8,49E-02	3,74E-03	5,54E-04	2,56E-03	2,06E-02	8,29E-03	-	4,48E-03
0,44	2,74E-03	-	-	5,29E-03	2,06E-01	6,53E-03	1,93E-03	2,99E-03	3,09E-02	2,42E-02	-	4,77E-03
0,25	1,00E-03	-	-	5,73E-03	9,74E-02	4,58E-03	-	1,17E-02	2,38E-02	1,98E-02	-	4,75E-03
0,14	1,28E-02	-	-	3,73E-03	9,97E-03	1,09E-02	-	2,59E-02	1,01E-02	6,69E-03	-	2,52E-03
0,078	5,82E-02	1,91E-02	-	3,25E-03	4,29E-03	-	-	3,20E-02	3,44E-03	2,18E-03	-	4,47E-03
0,028	5,16E-02	3,32E-03	-	6,98E-02	8,31E-02	7,29E-02	5,12E-03	6,46E-03	6,13E-02	5,83E-02	-	9,26E-02

Tabela 8 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de dezembro de 2014

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	1,28E-01	-	4,05E-01	4,32E-02	-	2,33E-02	1,81E-01	-	7,19E-02	3,17E-02	2,59E-01
7,8	-	1,69E-01	-	4,00E-01	8,91E-02	7,52E-03	1,69E-02	1,25E-01	-	5,07E-02	2,86E-02	1,31E-01
4,4	-	8,72E-02	-	3,45E-01	7,21E-02	1,38E-02	1,22E-02	1,01E-01	-	3,13E-02	1,69E-02	4,80E-02
2,5	-	7,46E-03	-	7,33E-02	1,91E-02	6,12E-03	1,21E-03	2,43E-02	2,36E-03	6,25E-03	3,18E-03	1,02E-02
1,4	-	-	-	1,87E-02	2,73E-02	5,54E-03	1,71E-03	9,48E-03	3,46E-03	4,24E-03	7,94E-04	4,89E-03
0,78	3,15E-03	-	-	1,17E-02	3,98E-02	4,44E-03	-	1,09E-03	5,26E-03	2,41E-03	-	9,12E-04
0,44	9,60E-04	-	-	3,06E-03	1,16E-01	5,67E-03	-	4,81E-03	2,88E-02	1,33E-02	2,31E-04	3,34E-03
0,25	1,70E-03	1,90E-03	-	1,19E-02	1,61E-01	8,56E-03	-	4,74E-03	8,54E-03	1,91E-02	-	4,40E-03
0,14	-	-	-	4,24E-03	7,64E-02	4,07E-03	-	-	2,20E-02	9,85E-03	-	6,75E-03
0,078	-	1,52E-02	-	5,71E-03	3,07E-02	-	-	3,83E-03	1,29E-02	6,07E-03	-	7,08E-03
0,028	-	-	-	2,91E-02	-	-	-	5,36E-02	2,16E-02	1,58E-02	-	3,88E-02

Tabela 9 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de janeiro de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	3,67E-02	-	2,82E-01	2,78E-02	-	6,76E-02	2,47E-02	-	2,73E-02	1,91E-02	2,26E-01
7,8	-	5,45E-02	-	2,88E-01	6,15E-02	1,38E-02	1,08E-02	4,69E-02	1,06E-02	4,29E-02	1,66E-02	1,47E-01
4,4	-	3,52E-02	-	2,02E-01	5,41E-02	1,35E-02	1,34E-02	2,69E-02	2,19E-03	3,26E-02	1,07E-02	6,04E-02
2,5	1,43E-03	4,95E-03	-	4,47E-02	1,93E-02	6,04E-03	3,51E-03	1,39E-02	-	1,19E-02	3,90E-03	1,31E-02
1,4	7,32E-04	1,94E-03	-	1,61E-02	2,21E-02	3,97E-03	4,23E-03	3,59E-03	2,39E-03	9,83E-03	2,08E-03	5,68E-03
0,78	3,00E-03	6,11E-04	-	9,95E-03	4,23E-02	3,41E-03	1,71E-03	2,70E-03	7,99E-03	1,53E-02	5,65E-04	3,42E-03
0,44	4,83E-03	3,29E-03	-	3,63E-02	1,52E-01	8,70E-03	5,77E-03	9,29E-04	2,59E-02	3,62E-02	-	4,03E-03
0,25	5,48E-03	1,02E-03	-	8,90E-03	5,09E-02	2,55E-03	1,20E-03	2,84E-03	1,24E-02	1,73E-02	-	3,94E-03
0,14	7,74E-03	-	-	9,28E-03	1,86E-02	1,43E-03	-	-	8,48E-03	8,76E-03	-	3,46E-03
0,078	-	-	-	8,86E-03	-	-	4,23E-03	-	3,60E-03	1,17E-02	-	7,39E-03
0,028	2,22E-02	-	-	3,94E-02	1,21E-01	6,97E-03	2,61E-02	-	3,93E-02	2,63E-02	-	2,28E-02

Tabela 10 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de fevereiro de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	7,34E-02	-	2,25E-01	-	-	-	3,56E-01	-	7,76E-02	-	2,34E-01
7,8	-	6,75E-02	-	2,27E-01	1,85E-02	-	3,33E-02	8,85E-02	5,06E-03	7,45E-02	7,87E-03	1,04E-01
4,4	3,23E-03	2,00E-02	-	1,77E-01	2,05E-02	8,29E-03	1,72E-02	4,96E-02	2,46E-03	3,99E-02	5,54E-03	3,41E-02
2,5	-	5,19E-03	-	4,55E-02	9,86E-03	5,23E-03	-	1,10E-02	8,65E-04	7,15E-03	1,36E-03	9,79E-03
1,4	2,39E-03	-	-	6,10E-03	1,69E-02	3,06E-03	-	5,24E-03	3,38E-03	2,98E-03	5,28E-04	4,92E-03
0,78	1,79E-03	-	-	1,40E-03	4,11E-02	2,28E-03	2,26E-03	2,41E-03	1,03E-02	4,37E-03	1,33E-04	4,37E-03
0,44	6,22E-04	-	-	2,70E-03	1,05E-01	4,24E-03	-	6,61E-03	2,94E-02	1,09E-02	-	5,67E-03
0,25	-	-	-	2,73E-03	3,43E-02	-	-	3,98E-03	1,35E-02	5,96E-03	-	5,49E-03
0,14	-	3,37E-04	-	2,51E-03	1,52E-02	-	-	3,50E-03	9,75E-03	5,26E-03	-	1,38E-02
0,078	-	1,84E-02	-	3,45E-03	-	-	-	1,71E-02	2,54E-03	-	-	1,64E-02
0,028	-	-	-	1,89E-02	4,11E-02	-	-	-	3,35E-02	1,38E-02	-	5,01E-02

Tabela 11 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de março de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	9,57E-02	-	1,99E-01	-	-	-	4,83E-01	-	3,34E-02	-	2,17E-01
7,8	-	3,16E-02	-	2,00E-01	2,15E-02	4,38E-03	2,46E-02	7,12E-02	7,99E-03	8,51E-02	1,22E-02	1,20E-01
4,4	-	1,83E-02	-	1,34E-01	1,78E-02	8,66E-03	2,35E-02	3,02E-03	3,10E-03	5,60E-02	8,57E-03	3,91E-02
2,5	-	1,48E-03	-	2,78E-02	9,83E-03	2,03E-03	1,45E-03	5,88E-03	1,64E-03	9,98E-03	-	9,14E-03
1,4	3,80E-03	-	-	3,64E-03	1,88E-02	2,85E-03	-	7,63E-03	3,44E-03	3,67E-03	-	4,17E-03
0,78	1,75E-03	-	-	5,04E-04	3,51E-02	2,16E-03	-	1,04E-03	9,78E-03	4,22E-03	-	1,69E-03
0,44	2,32E-03	-	-	1,10E-03	1,28E-01	6,49E-03	-	6,23E-03	3,11E-02	1,28E-02	-	4,20E-03
0,25	1,01E-02	-	-	-	4,05E-02	-	-	3,07E-03	1,30E-02	5,84E-03	-	4,78E-03
0,14	1,08E-02	-	-	-	2,76E-02	-	-	1,37E-02	1,08E-02	5,01E-03	-	6,69E-03
0,078	-	1,99E-02	-	-	-	-	-	3,90E-03	-	1,15E-03	-	8,42E-03
0,028	3,65E-02	-	-	1,26E-02	1,46E-01	-	-	3,66E-02	5,54E-03	3,17E-02	-	5,64E-02

Tabela 12 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de abril de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	1,08E-01	7,44E-02	-	5,66E-01	2,33E-02	1,62E-02	-	1,20E-01	2,86E-02	1,40E-01	-	4,32E-01
7,8	-	1,00E-01	-	7,21E-01	1,38E-01	3,29E-02	3,13E-02	1,18E-01	1,10E-02	1,04E-01	4,36E-02	2,67E-01
4,4	-	3,53E-02	-	3,86E-01	8,61E-02	2,04E-02	1,14E-02	6,42E-02	8,43E-03	5,26E-02	2,05E-02	8,10E-02
2,5	-	3,10E-03	-	6,71E-02	4,12E-02	8,68E-03	2,10E-03	2,15E-02	3,71E-03	9,75E-03	3,83E-03	1,32E-02
1,4	-	-	-	7,75E-03	7,39E-02	5,29E-03	-	6,07E-03	1,33E-02	7,45E-03	7,32E-04	6,98E-03
0,78	6,25E-04	-	-	9,30E-04	1,38E-01	4,47E-03	-	9,19E-03	1,16E-02	9,89E-03	-	3,84E-03
0,44	3,57E-03	-	-	3,59E-03	3,34E-01	1,08E-02	-	1,39E-03	-	2,89E-02	-	4,43E-03
0,25	1,10E-02	-	-	-	5,26E-02	1,60E-03	-	5,54E-03	1,62E-02	1,01E-02	-	3,52E-03
0,14	7,52E-03	-	-	-	2,17E-02	-	-	5,38E-03	1,00E-02	5,19E-03	-	2,31E-03
0,078	-	8,29E-03	-	-	-	-	-	1,59E-02	-	-	-	1,28E-02
0,028	-	1,86E-02	-	2,99E-02	1,26E-01	-	5,73E-02	-	4,62E-02	3,90E-02	-	9,59E-02

Tabela 13 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de maio de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	1,40E-01	-	5,88E-01	8,69E-02	-	2,46E-02	1,09E-01	-	1,55E-01	2,39E-02	4,28E-01
7,8	-	1,49E-01	-	7,84E-01	1,66E-01	2,97E-02	3,94E-02	1,46E-01	-	1,32E-01	4,50E-02	2,35E-01
4,4	-	5,66E-02	-	5,29E-01	1,02E-01	2,05E-02	1,27E-02	9,20E-02	-	3,96E-02	2,35E-02	8,45E-02
2,5	-	5,76E-03	-	9,33E-02	3,04E-02	7,19E-03	3,04E-03	2,36E-02	2,24E-03	1,34E-02	4,48E-03	1,57E-02
1,4	2,35E-03	-	-	2,17E-02	5,20E-02	6,01E-03	4,00E-04	9,28E-03	8,07E-03	9,55E-03	6,48E-04	6,76E-03
0,78	8,09E-04	4,99E-04	-	1,06E-02	9,32E-02	4,91E-03	4,94E-04	2,83E-03	2,00E-02	1,53E-02	1,35E-04	4,66E-03
0,44	4,50E-03	8,12E-04	-	1,90E-02	2,46E-01	1,05E-02	2,52E-03	8,35E-03	1,57E-02	5,02E-02	1,71E-04	5,25E-03
0,25	8,12E-03	-	-	2,26E-03	3,98E-02	2,21E-03	-	-	1,09E-02	1,23E-02	1,85E-04	4,74E-03
0,14	1,65E-02	3,19E-04	-	1,49E-03	1,24E-02	-	-	5,24E-03	6,81E-03	7,58E-03	2,28E-04	9,63E-03
0,078	-	2,53E-02	-	1,76E-03	-	-	-	2,34E-02	-	-	-	1,33E-02
0,028	2,37E-02	1,62E-03	-	5,34E-02	2,61E-02	-	-	4,18E-02	1,70E-02	2,45E-02	-	1,05E-01

Tabela 14 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de junho de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	8,23E-02	-	2,98E-01	7,00E-02	-	-	1,59E-01	2,37E-02	1,10E-01	1,21E-02	2,64E-01
7,8	-	8,83E-02	-	3,34E-01	1,44E-01	1,99E-02	2,70E-02	4,26E-02	2,45E-02	8,76E-02	3,16E-02	1,93E-01
4,4	-	5,85E-02	-	2,87E-01	1,20E-01	1,64E-02	2,50E-02	3,72E-02	9,58E-03	6,46E-02	2,17E-02	9,27E-02
2,5	-	1,16E-02	-	7,14E-02	4,76E-02	6,48E-03	8,22E-03	1,58E-02	3,00E-03	2,05E-02	6,63E-03	2,03E-02
1,4	-	3,93E-03	-	2,08E-02	5,86E-02	4,60E-03	6,51E-03	5,71E-03	5,49E-03	1,80E-02	3,69E-03	1,08E-02
0,78	7,74E-04	8,45E-04	-	8,30E-03	1,23E-01	6,24E-03	4,63E-03	3,97E-03	2,03E-02	3,20E-02	5,00E-04	5,72E-03
0,44	6,55E-03	9,26E-03	-	4,06E-02	3,25E-01	1,67E-02	3,69E-02	3,12E-03	5,00E-02	1,20E-01	-	1,13E-02
0,25	-	-	-	8,25E-03	3,84E-02	2,54E-03	1,25E-03	1,85E-03	8,71E-03	2,15E-02	2,94E-04	4,85E-03
0,14	-	-	-	3,98E-03	1,94E-02	-	-	-	9,36E-03	1,35E-02	-	5,32E-03
0,078	-	1,79E-02	-	-	-	-	2,06E-02	-	-	4,06E-03	-	1,11E-02
0,028	2,66E-03	1,11E-03	-	3,89E-02	4,61E-02	-	-	1,64E-02	2,81E-02	3,41E-02	2,53E-03	6,86E-02

Tabela 15 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de julho de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	9,99E-02	-	5,57E-01	1,78E-01	5,08E-02	7,64E-02	6,34E-02	7,09E-02	1,64E-01	4,74E-02	4,75E-01
7,8	-	8,58E-02	-	5,64E-01	1,82E-01	3,76E-02	6,78E-02	4,92E-02	2,62E-02	1,39E-01	5,03E-02	2,91E-01
4,4	1,98E-03	4,26E-02	-	3,93E-01	1,50E-01	3,22E-02	5,08E-02	4,07E-02	9,34E-03	8,11E-02	2,85E-02	1,49E-01
2,5	-	9,29E-03	-	8,03E-02	4,95E-02	1,09E-02	1,16E-02	1,23E-02	2,52E-03	2,62E-02	9,00E-03	2,73E-02
1,4	9,79E-04	3,66E-03	-	3,02E-02	6,45E-02	7,92E-03	1,04E-02	4,81E-03	4,86E-03	2,39E-02	5,11E-03	1,41E-02
0,78	3,10E-03	1,26E-03	-	2,47E-02	1,34E-01	1,07E-02	6,51E-03	2,82E-03	2,38E-02	4,39E-02	1,89E-03	7,61E-03
0,44	2,20E-02	9,05E-03	1,88E-03	1,24E-01	3,30E-01	2,45E-02	3,89E-02	3,51E-03	2,24E-02	1,59E-01	7,40E-04	1,06E-02
0,25	5,14E-03	-	-	1,78E-02	6,09E-02	6,24E-03	2,33E-03	2,46E-03	1,21E-02	3,75E-02	2,08E-04	5,38E-03
0,14	3,22E-03	-	-	1,05E-02	3,76E-02	5,62E-03	3,85E-02	1,33E-03	1,07E-02	2,40E-02	-	1,53E-02
0,078	-	9,41E-03	-	4,90E-03	5,73E-03	-	-	1,65E-02	5,58E-03	8,53E-03	-	1,25E-02
0,028	-	-	-	3,27E-02	5,69E-02	6,50E-03	6,04E-03	4,28E-02	2,03E-02	4,11E-02	7,77E-04	8,32E-02

Tabela 16 - Fluxos de deposição seca obtidos no mês de agosto de 2015

Diâmetro Médio (µm)	Fluxos de deposição seca (ng/m².s)											
	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
14	-	1,17E-01	-	7,25E-01	2,29E-01	6,32E-02	3,62E-01	2,37E-02	1,12E-01	1,91E-01	5,63E-02	8,10E-01
7,8	-	1,04E-01	-	6,73E-01	2,20E-01	5,28E-02	7,88E-02	7,55E-02	3,01E-02	1,17E-01	5,16E-02	4,24E-01
4,4	-	3,97E-02	-	3,71E-01	1,01E-01	2,40E-02	1,80E-02	4,88E-02	1,15E-02	6,41E-02	2,62E-02	1,41E-01
2,5	-	7,91E-03	-	1,03E-01	4,50E-02	1,01E-02	2,12E-02	1,38E-02	3,47E-03	2,25E-02	8,21E-03	3,59E-02
1,4	-	2,79E-03	-	3,77E-02	5,66E-02	7,71E-03	7,04E-03	7,31E-03	5,11E-03	2,03E-02	4,72E-03	1,72E-02
0,78	3,60E-03	7,96E-04	-	1,93E-02	1,43E-01	1,04E-02	5,67E-03	8,59E-03	2,13E-02	4,23E-02	1,83E-03	1,35E-02
0,44	1,67E-02	6,97E-03	-	9,03E-02	3,51E-01	2,36E-02	1,64E-02	1,32E-02	5,02E-02	1,64E-01	1,10E-03	1,38E-02
0,25	8,81E-03	2,36E-03	-	2,34E-02	1,33E-01	1,08E-02	8,99E-04	4,44E-02	2,02E-02	6,07E-02	-	1,60E-02
0,14	4,76E-03	-	-	1,27E-02	5,92E-02	4,23E-03	-	5,61E-02	1,40E-02	2,82E-02	-	7,47E-03
0,078	5,23E-03	-	-	1,38E-02	1,14E-02	-	-	8,99E-02	5,97E-03	1,23E-02	-	1,82E-02
0,028	2,45E-02	-	-	6,99E-02	2,00E-01	1,84E-02	-	2,52E-01	5,05E-02	1,27E-01	-	1,18E-01

Fonte: O autor, 2020.

É perceptível primeiramente as altas concentrações de nitrato, em todos os diâmetros de partícula. Tal fato corrobora o artigo ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW, que amostrou grande presença de átomos de nitrogênio no solo das consideradas “florestas urbanas”, descrição que bem se adequa ao aglomerado de Araraquara e região, com pouca biodiversidade de vegetação e grandes concentrações populacionais.

A análise por diâmetro médio de partícula indica picos de fluxo de deposição em partículas consideradas grossas e em partículas muito finas, com queda em valores de tamanho de torno de 0,1 e 4 µm. Este fato, similar ao observado pelas curvas de velocidade de deposição, garante que os fluxos terão comportamentos similares à velocidade ao dependerem dela.

Os resultados obtidos para fluxos de deposição condizem com os que obteve Budhavan et al, 2012, com sulfato e nitrato frequentemente tendo maior deposição do que íons como amônio e cálcio, embora este também tenha tido notáveis concentrações. Tal constatação teve exceção nos meses de março e abril de 2015, nos quais houve pouca deposição de nitrato.

Assim como apresentado por Rocha, et al., (2005), há grande deposição de íons nitrato em todos os meses muito embora, em comparação, os íons magnésio sofreram pouca deposição ao longo do ano estudado. Em seu trabalho, há a sugestão que a grande deposição de íons cálcio pode ser explicada pelas emissões biogênicas e pela queima de biomassa, algo proeminente na região sobretudo nos meses de setembro (2014) e agosto (2015), nos quais a presença de focos de incêndio foi relativamente alta.

Os números de fluxo de deposição, por serem dependentes da velocidade de deposição, também garantiram resultados paralelamente similares aos de Zhang, He, Wu, Macdonald, Brook e Kharol (2023): Para partículas consideradas grossas, de $PM_{2,5-10}$, os fluxos de deposição seca tiveram média de torno de o dobro para as partículas finas, de diâmetro de até $2,5 \mu m$.

Assim como os íons sulfato, o potássio também é um traçador de queima de biomassa, sobretudo quando se encontra presente no PM fino. Tal relação pode ser facilmente observada em meses com grande presença de queimadas na região, como em agosto de 2015. Entretanto, quando o potássio é encontrado majoritariamente no PM grosso, e em meses com poucas queimadas, sua origem se dá pela ressuspensão do solo por fortes ventos.

Os resultados podem ainda ser relacionados ao trabalho de Sharma e Mandal (2017), que também obtiveram deposição de íons sulfato e nitrato em Delhi, Índia. Os pesquisadores concluíram que o material particulado provinha de fontes de poeira do solo, emissões de automóveis, aerossóis secundários, queima de combustíveis fósseis e principalmente biomassa, todos os cenários sendo plausíveis origens também para o material particulado de Araraquara.

A grande deposição de material particulado grosso contendo magnésio e cálcio indica forte ressuspensão de solos causada por fortes ventos, assim como apontado por Souza (2016).

6 CONCLUSÃO

É possível observar tendências nas composições químicas do aerossol da região interiorana do Estado de São Paulo mesmo sob diferentes perspectivas ao longo dos anos, como a presença de sulfato e nitrato decorrentes de queimadas de biomassa e da utilização de fertilizantes, respectivamente.

No tocante ao diâmetro das partículas, é importante notar que o sulfato observado se encontrava presente majoritariamente como Material Particulado fino, enquanto que o nitrato depositado se encontrava em partículas consideradas grossas, de mais de 2,5 μm de diâmetro. Para essas partículas, os fluxos de deposição seca atingiam, em média, o dobro dos fluxos de deposição seca para o material particulado fino, fato evidenciado seja pelos gráficos de Velocidade de Deposição Seca, seja pelos dados empíricos compilados por Zhang et al, 2022.

A ação de massas de ar vindas do Leste, sobretudo do Oceano Atlântico, provoca a deposição seca de íons como o sódio, o que ocorreu visivelmente em um dos meses estudados. Além disso, em todos os meses houve influência de massas de ar vindas de regiões com relativa atividade de focos de queimas.

O estudo das velocidades de deposição seca provou-se coerente vista a comparação das velocidades teóricas, obtidas por Zhang et al, 2001, e as obtidas por meio das velocidades de vento médias registradas em cada mês estudado. A partir disso, os fluxos de deposição seca para cada composto químico mostraram concordância com estudos previamente baseados na mesma parametrização, principalmente no que tange ao comportamento dos fluxos conforme o diâmetro da partícula é variado.

Nota-se que as amostragens feitas são corroboradas por relações observadas em outros estudos, seguindo um padrão que pode ser colocado sobre cidades próximas a grandes polos industriais. Tais padrões então inferem em consequências no ciclo de nitrogênio, grande probabilidade de acidificação do solo, aumento de toxicidade de metais presentes no solo e redução de biodiversidade.

A parametrização utilizada, embora antiga, manteve-se comparável com estudos recentes teóricos e empíricos sobre velocidade e fluxo de deposição seca. Tal robustez motiva o modelo elaborado por Zhang et al, (2001) a ser novamente utilizado em futuras amostragens e experimentos.

7 REFERÊNCIAS

- ALLEN, A. G.; MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. *Environmental Pollution*, v. 159, p. 1190-1197, 2011.
- ALVES, C. A. et al. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 3024-3033. 2010.
- BBC News. Ella Adoo-Kissi-Debrah: Air pollution a factor in girl's death, inquest finds. 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/news/uk-england-london-55330945>. Acesso em: 20 dez. 2020.
- BUDHAVANT, K. B. et al. Atmospheric Wet and Dry Depositions of Ions over an Urban Location in South-West India. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 12, p. 561-570. 2012.
- CHANG, Ming; CAO, Jiachen; MA, Mingrui; LIU, Yimou; LIU, Yuqi; CHEN, Weihua; FAN, Qi; LIAO, Wenhui; JIA, Shiguo; WANG, Xuemei. Dry deposition of reactive nitrogen to different ecosystems across eastern China: A comparison of three community models. *Science Of The Total Environment*, mar. 2020.
- ECOLOGICAL EFFECTS OF NITROGEN DEPOSITION ON URBAN FORESTS: AN OVERVIEW. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, v. 0, n. 0, p. 0, 2021.
- FAJERSZTAJN, Laís et al. Health effects of pollution on the residential population near a Brazilian airport: A perspective based on literature review. *Journal Of Transport & Health*, v. 14, p.1-11, set. 2019.
- FOGARIN, H. M. Avaliação da deposição seca de partículas menores que 2,5 µm na zona urbana, agricultura e florestas - Instituto de Química. 2018. 101 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.
- INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Portal do Monitoramento de Queimadas e Incêndios. BD Queimadas, 2020. Disponível em: <<http://www.inpe.br/queimadas>>. Acesso em: 20 setembro. 2020.
- KANTOVÁ, N. et al. Comparison of particulate matters properties from combustion of wood biomass and brown coal. *Procedia Engineering*, v. 192, p. 416–420. 2017.
- Kounouhewa, B., Koto N’Gobi, G., Houngue, H., Müller, L., Wirtz, M., Yurtsever-Kneer, S., ... Barbe, S. (2020). Cotonou’s next breath: Particulate matter monitoring and capturing. *Scientific African*, 8, e00367.

- LIU, Hao; CHEN, Ying; MA, Lin. Effect of time-varying exposure to air pollution on subjective well-being. *Journal Of Cleaner Production*, jan. 2021.
- LEIRIÃO, Luciana Ferreira Leite; MIRAGLIA, Simone Georges El Khouri. Environmental and health impacts due to the violation of Brazilian emissions control program standards in Sao Paulo Metropolitan Area. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 70, p.70-76, maio 2019.
- MAMMARELLA, I. et al. Long-term aerosol particle flux observations. Part II: Particle size statistics and deposition velocities. *Atmospheric Environment*, v. 45, n. 23, p. 3794-3805. 2011.
- MKOMA, S. L. et al. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 86, p. 37-55. 2014.
- MONTICELLI, Davi de Ferreyro; SANTOS, Jane Meri; DOURADO, Harerton Oliveira; MOREIRA, Davidson Martins; REIS JUNIOR, Neyval Costa. Assessing particle dry deposition in an urban environment by using dispersion models. *Atmospheric Pollution Research*, jan. 2020.
- Navinya, C.D., Vinoj, V. and Pandey, S.K. (2020). Evaluation of PM_{2.5} Surface Concentrations Simulated by NASA's MERRA Version 2 Aerosol Reanalysis over India and its relation to the Air Quality Index. *Aerosol Air Qual. Res.* 20: 1329–1339.
- NOAA. READY. Air Resources Laboratory, 2020. Disponível em: <<https://www.ready.noaa.gov/index.php>>. Acesso em: 01 outubro. 2020.
- ROCHA, G. O. D.; 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, n. 14, p. 5293-5301. 2005.
- SHARMA, S. K.; MANDAL, T. K. Chemical composition of finemode particulate matter (PM_{2.5}) in an urban area of Delhi, India and its source apportionment. *Urban Climate*, v. 21, p. 106-122. 2017.
- SOUZA, Michele L. Estudo da distribuição de tamanho e composição iônica de aerossóis e seus efeitos na capacidade de nuclear gotas de nuvens. Instituto de Química. Tese de doutorado. Araraquara, 2016.
- TAIWO, A. M. et al. Mass and number size distributions of particulate matter components: Comparison of an industrial site and an urban background site. *Science of the Total Environment*, v. 475, p. 29–38. 2014.
- VALOTTO, G. et al. Elemental characterization, sources and wind dependence of PM₁ near Venice, Italy. *Atmospheric Research*, v. 143, p. 371-379. 2014.

- ZHANG, L.; GONG, S.; PADRO, J.; BARRIE, L. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. (Atmospheric Environment, 35 (2001) 549-560)
- ZHANG, Leiming; HE, Zhuanshi; WU, Zhiyong; MACDONALD, Anne Marie; BROOK, Jeffrey R.; KHAROL, Shailesh. A database of modeled gridded dry deposition velocities for 45 gaseous species and three particle size ranges across North America. Journal Of Environmental Sciences, v. 127, p. 264-272, maio 2023.