



UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de Araraquara
Programa de Pós-graduação em Química



MICHELE DE LIMA SOUZA

Estudo da distribuição de tamanho e composição iônica de
aerossóis e seus efeitos na capacidade de nuclear gotas de nuvens

Araraquara
2016

MICHELE DE LIMA SOUZA

Estudo da distribuição de tamanho e composição iônica de
aerossóis e seus efeitos na capacidade de nuclear gotas de nuvens

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

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

S719e Souza, Michele de Lima
Estudo da distribuição de tamanho e composição iônica de aerossóis e seus efeitos na capacidade de nuclear gotas de nuvens / Michele de Lima Souza – Araraquara : [s.n], 2016
158 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Arnaldo Alves Cardoso

1. Aerossóis. 2. Cana-de-açúcar. 3. Atmosfera. 4. Satélites meteorológicos. 5. Nucleação. I. Título.

MICHELE DE LIMA SOUZA

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

Araraquara, 04 de março de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



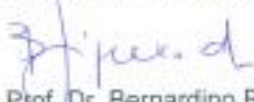
Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Theotônio Mendes Pauliquevis Júnior
Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP / Diadema - SP



Prof. Dr. Adalgiza Fornaro
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas / USP / São Paulo - SP



Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo
Instituto de Geociências / UNICAMP / Campinas - SP

Súmula curricular

Dados Pessoais

Nome: Michele de Lima Souza

Filiação: Marcílio de Souza e Geny Alves de Lima Souza

Nascimento: 04/07/1985 - Assis Chateaubriand/PR- Brasil

Endereço Profissional

Laboratório Química Ambiental
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Instituto de Química de Araraquara
Rua Prof. Francisco Degni, nº155 – Araraquara -SP
Quitandinha - Araraquara
CEP: 14800-900, SP – Brasil
Telefone: 16 3301 9600 (ramal 9736)
michelesouza@gmail.com

Formação Acadêmica/ Titulação

2009-2011

Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista-UNESP-Araraquara, São Paulo.

Título: Carbono orgânico solúvel em água no material particulado de regiões canavieiras do estado de São Paulo

Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Co-orientadora: Maria Lúcia de Arruda Moura Campos

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2003-2007

Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Toledo, Brasil

Título: Construção e avaliação de um calorímetro para atividades didáticas com possíveis aplicações a pesquisa.

Orientador: Reinaldo Aparecido Bariccatti

2005-2006

Iniciação Científica: Estudo de Complexação da Amoxicilina em Ciclodextrina,

Conclusão: dezembro de 2006

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE)

Orientador: Reinaldo Aparecido Bariccatti

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. SCARAMBONI, C., URBAN, R. C., LIMA-SOUZA, M., NOGUEIRA, R. F. P., CARDOSO, A. A., ALLEN, A. G., CAMPOS, M. L. A. M. Total sugars in atmospheric aerosols: An alternative tracer for biomass burning. **Atmospheric Environment**. v. 100, p. 185-192, 2015.

2. CAETANO-SILVA, L., ALLEN, A. G., LIMA-SOUZA, M., 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 – Atmospheres**. v. 118, p. 8675-8687, 2013.

3. 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.

4. HELD, G., LOPES, F. J. S., BASSAN, J. M., NERY, J. T., CARDOSO, A. A., GOMES, A. M., RAMIRES, T., LIMA, B. R. O., ALLEN, A. G., SILVA, L. C., SOUZA, M. L., CARVALHO, L. R. F., URBAN, R. C., LANDULFO, E., DECCO, A. M., CAMPOS, M. L. A. M., NASSUR, M. E. Q., NOGUEIRA, R. F. P. 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.

5. SIMÕES, M. R., COSTA, T. A., SOUZA, M. L., HOLZBACH, J. C., CARNEIRO, L. B., GUBIANI, A. M. Análise físico-química de linguças coloniais comercializadas no município de Toledo, estado do Paraná e comparação com valores fornecidos pelos fabricantes. **Acta Scientiarum Technology**. v. 31, p. 221-224, 2009.

6. BARICCATTI, R. A., SILVA, C., SOUZA, M. L., LINDINO, C. A., ROSA, M. F. Degradação hidrolítica e fotoquímica da amoxicilina na presença de beta-ciclodextrina. **Eclética Química**. v. 33, p. 79-84, 2008.

7. PITARELLO, A. P., LINDINO, C. A., SILVA, C., VETTER, E. A., SOUZA, M. L., BARICCATTI, R. A. Estudo fotoquímico da dipirona na presença de beta e gama ciclodextrina. **Acta Scientiarum, Health Sciences**. v. 27, p. 171-175, 2005.

Últimos trabalhos publicados em anais de congresso

1. Souza, M. L.; Allen, A. G. ; Cardoso, A. A. . Evidência para a relação entre emissão de aerossol de região agro industrial e propriedades das nuvens. In: VII ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Brasília, 2014.

2. Dias, P. R.; Passaretti Filho, J.; Souza, M. L.; Silva, L. C.; Cardoso, A. A. Nova proposta para o preparo de amostra e aplicação de métodos de calibração multivariada (PLS regress e PCR) para determinação de fósforo inorgânico e orgânico hidrolisável em material particulado. In: VII ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Brasília, 2014.

3. Dias, P. R.; Souza, M. L.; Passaretti Filho, J.; Silva, L. C.; Cardoso, A. A. Influência da atmosfera na dispersão e deposição de fósforo inorgânico e orgânico hidrolisável em região agroindustrial: identificando fontes.. In: VII ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, 2014, Brasília. VII ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Brasília, 2014.

4. Souza, M. L.; Allen, A. G.; Cardoso, A. A. Relationship between the tropospheric aerosol size distribution and cloud droplet affective radius in a rural region of São Paulo State. In: 1ª Conferência Nacional de Mudanças Climáticas Globais, São Paulo, 2013.

5. Souza, M. L.; Allen, A. G.; Silva, L. C.; Cardoso, A. A. Relationship between the tropospheric aerosol size distribution and cloud droplet affective radius in a rural region of São Paulo State. In: EAC - European Aerosol Conference, Praga, Republica Tcheca, 2013.

6. Souza, M. L.; Cardoso, A. A.; Allen, A. G. ; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Carbono orgânico solúvel em água no aerossol atmosférico na região de Ourinhos (SP). In: VI ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Londrina - PR, 2012.
7. 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. In: VI ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Londrina – PR, 2012.
8. SCARAMBONI, C. ; Souza, M. L.; Urban, R. C. ; Cardoso, A. A.; Allen, A. G. ; Nogueira, R. F. P.; Campos, M. L. A. M. Estudo da viabilidade de se utilizar a concentração de açúcares totais como indicador da queima de biomassa. In: VI ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Londrina - PR, 2012.
9. 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. In: VI ENQAmb Encontro Nacional de Química Ambiental, Londrina – PR, 2012.
10. Souza, M. L.; Allen, A. G. ; Silva, L. C.; Cardoso, A. A. Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico em área rural no estado de São Paulo: Influência de composição e umidade. In: 5º Congresso Iberoamericano de Química Analítica e 2º Congresso Uruguayo de Química Ambiental, Montevideo-Uruguai, 2012.
11. Urban, R. C. ; Campos, M. L. A. M.; QUEIROZ, M. E. C. ; SILVA, D. G. ; Cardoso, A. A.; Allen, A. G. ; Nogueira, R. F. P.; Souza, M. L.. Levoglucosan and water soluble organic carbon and in atmospheric aerosols from rural regions of São Paulo State Brazil. In: 2nd BAAR Conference, Rio de Janeiro, 2011.
12. Souza, M. L.; Cardoso, A. A.; Allen, A. G. ; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Estudo de método de coleta e extração de carbono orgânico solúvel em água presente em aerossol atmosférico de região canavieira. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 2011.

Atividades acadêmicas relevantes:

1. Workshop Interações Planta-Ar-Solo em Ecossistemas antropizados. Monitoramento químico: amostradores passivos de poluentes aéreos: vantagens e limitações. 2014.
2. Química do solo e sua relação com a poluição ambiental. Universidade de Brasília, Brasil. 2014.
3. International School on Atmospheric Aerosol Physics, Measurement and Sampling, La Paz, Bolivia, June 26 – July 3, 2013.
4. Curso “Microfísica de nuvens”, realizado em Cachoeira Paulista-SP, no período de 19-21 de fevereiro de 2014.
5. Análisis de aerosoles atmosféricos. Universidad de la Republica Uruguay, UDELAR, Uruguai, 2012.

Participação em eventos científicos:

1. 2nd BAAR (Brazilian Association for Aerosol Research), 1-5 de agosto de 2011, Rio de Janeiro-RJ.

2. 34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 23-26 de maio de 2011, Florianópolis-SC.
3. 5° Congresso Iberoamericano de Química Analítica e 2° Congresso Uruguayo de Química Analítica, 7-10 de outubro de 2012, Montevideo –Uruguai.
4. SBQ – Participação em workshop: Mudanças da atmosfera em um mundo em transformação; 25 maio de 2013 em águas de Lindóia - SP
5. EAC (European Aerosol Conference) 1-6 setembro 2013, Praga – República Tcheca.
6. Conclima: 1° Conferência Nacional de Mudanças Climáticas Globais. 09-13 de setembro de 2013, São Paulo.
5. VII ENQAmb (Encontro Nacional de Química Ambiental), 6-9 de outubro de 2014, Brasília-DF.

Que a felicidade não dependa do tempo, nem da paisagem, nem da sorte, nem do dinheiro. Que ela possa vir com toda simplicidade, de dentro pra fora, de cada um para todos. Que as pessoas saibam falar, calar e acima de tudo ouvir. Que tenham amor ou então sintam a falta de não tê-lo. Que tenham ideais e medo de perdê-los. Que amem ao próximo e respeitem sua dor. Para que tenhamos certeza de que: Ser feliz sem motivo é a mais autêntica forma de felicidade.

Carlos Drummond Andrade.

Agradecimentos

À Deus pela presença suprema e constante em minha vida...

Aos meus pais, por tudo. Por terem me apoiado sempre com amor incondicional em toda minha vida e em todas minhas decisões, amo muito vocês.

Ao professor Arnaldo por acreditar em mim e pelo apoio e orientação neste trabalho e também pela amizade, conselhos, obrigada pela ótima convivência durante estes anos.

Ao Andrew pela amizade, e orientação neste trabalho.

Aos professores Alexandre Lima Correia e Miguel Jafelícci Júnior pelas contribuições valiosas no exame de qualificação.

A professora Maria Angélica e Ana pela amizade, e convivência diariamente nesses últimos meses, muito obrigada, vocês são pessoas muito especiais.

Ao Instituto de Química e Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade em desenvolver o trabalho. Aos funcionários pelo suporte, esclarecimentos e convivência.

Ao meu amigo Juliano Passaretti por todos estes anos de amizade, sua companhia sempre foi muito agradável.

À todos os integrantes do grupo, Juliano, Karen e João e aos ex-integrantes Luciana, Letícia, Gabriel e Oalas obrigada pela harmonia, carinho e amizade. E aos novos integrantes do laboratório Vitor, Hernan, Saídy e prof. Paulo é muito bom ter o carinho e a amizade de vocês.

A todo o pessoal do Paraná que está ou já esteve em Araraquara, Andréia, Andressa, Marcos Donizete, Lisinéia, Leandro, Rafael, Adriana, Silvana, Maíke e Juliana.

Aos amigos do departamento de química analítica, Felipe, Daniely, Bia, Marcos, Nathalie e Rafael é muito bom ter a companhia e a alegria de todos vocês.

Aos amigos Luciano Fraga, Marcos Vinícius Foguel, Andressa Somensi, Luciana Souza, Molíria, Márcio, vocês são muito especiais.

À minha família, que mesmo de longe sempre esteve presente e na torcida. Minhas irmãs Susane e Josiane e meus cunhado Heloy e Ademir, por sempre me apoiarem e incentivaram a seguir em frente, na busca de meus objetivos. Obrigada por todo amor, carinho e amizade.

Ao Bruno, por todo amor, carinho e compreensão, você é muito especial, obrigada por tudo.

Aos novos integrantes da família, Maria Angélica, Cristina, Larissa e Paulo, pelo carinho.

Ao CNPq pela bolsa e financiamento neste projeto.

RESUMO

Este trabalho buscou evidências para reconhecer mudanças sazonais nas emissões e consequentes mudanças na composição de aerossóis presentes em uma região subtropical afetada pela queima de biomassa agrícola. Aquisições de dados de distribuição de tamanho e amostragem de aerossol foram feitas próximas ao centro geográfico do estado de São Paulo, no município de Araraquara. A composição iônica das espécies solúveis foram determinadas pela técnica da cromatografia de íons. Diferentes concentrações numéricas da fração mais fina de aerossóis mostraram ser dependentes de condições atmosféricas e, portanto, mostram variações sazonais na formação e crescimento de partículas. A ocorrência preferencial de processos de nucleação homogênea, foram mais pronunciados durante os meses mais chuvosos de verão. Já os processos de nucleação heterogênea, foram favorecidos durante o inverno, quando ocorrem emissões mais intensas da queima de biomassa. A moda de nucleação e a moda de Aitken foram favorecidas no período úmido (verão) e períodos de seca (inverno queima de biomassa), respectivamente. A moda de acumulação mostrou picos no verão e no inverno, o que pode ser explicado pelo crescimento das partículas por efeitos de higroscopicidade e reações heterogêneas concomitantes. Também buscou-se quantificar o possível efeito da presença de aerossóis localizados próximos ao solo nas propriedades das nuvens. Para buscar evidências de interação aerossol-nuvem foram coletados dados a respeito do raio efetivo da gota e da profundidade óptica da nuvem. Estes dados foram obtidos pelo tratamento das medidas realizadas por satélites que orbitam sobre a região de estudo. Os resultados obtidos ao longo de mais de um ano indicaram que as fontes de emissões regionais contribuem para a emissão de aerossóis primários ou formação de aerossóis secundários, que podem influenciar o processo de formação de nuvens. Estes fatos sugerem que as atividades antrópicas sazonais na região podem modificar a composição do aerossol e isto, por sua vez, afetar a formação de nuvens e modificar o ciclo hidrológico, com implicações para os ecossistemas e gestão dos recursos hídricos. Estudos iniciais comparativos sobre a composição iônica de aerossol entre o período de intensa queima da palha da cana-açúcar, em 1999-2001, com os dados do período de implementação da mecanização da colheita, em 2014-2015, mostraram que alguns íons não, necessariamente, reduziram sua concentração, como é o caso do nitrato, espécie secundária, o que implica no favorecimento dos processos de crescimento dos aerossóis. O sulfato, outra espécie secundária, no entanto, teve sua concentração reduzida, inibindo os processos de nucleação. Embora tenha reduzido a queima da palha da cana-de-açúcar no estado de São Paulo, a mesma continuará sendo queimada no restante do país, e seu uso como fonte de energia tem se intensificado, o que torna importante avaliar todos os aspectos relacionados à emissão do aerossol atmosférico e suas implicações ambientais. Portanto, o olhar da ciência sobre o etanol combustível deve ir além do simples balanço entre o carbono emitido e o absorvido.

Palavras-chave: Aerossol. Atmosfera. Distribuição numérica de partículas.
Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

This study aimed to recognize seasonal changes in emissions and consequent changes in the composition of aerosols present in a subtropical region affected by the agricultural biomass burning. Data acquisition related to the size distribution and aerosol samples were taken near the geographical center of the São Paulo state, in the city of Araraquara. The ionic composition of the soluble species were determined by the ion-chromatography technique. Different numerical concentrations of the finer fraction of aerosols showed to be dependent of the atmospheric conditions and, thus, showed seasonal variations in particle formation and growth. The preferential occurrence of homogeneous nucleation processes were more pronounced during the rainy summer months. But, the heterogeneous nucleation processes were favored during the winter, when there are more intense emissions from biomass burning. The nucleation and Aitken modes were favored in the wet season (summer) and dry periods (winter biomass burning), respectively. Accumulation mode showed peaks in summer and winter, which can be explained by the growth of the particles by the effects of hygroscopicity and concurrent heterogeneous reactions. This work also sought to quantify the possible effect of the presence of aerosols located close to the ground in the clouds properties. To seek evidence of aerosol-cloud interaction, data were collected about the effective radius of the drop and the optical depth of the cloud. These data were obtained from satellites that orbiting over the region of study. The results of the studies over more than one year indicated that the sources of regional emissions contribute to the emission of primary aerosols or formation of secondary aerosols, that can influence the cloud formation process. These facts suggest that the seasonal human activities in the region can alter the composition of the aerosol and this, in turn, affect the formation of clouds and modify the hydrological cycle with implications for ecosystems and water resources management. Comparative initial studies on the ionic composition of the aerosols, from the period of intense sugarcane straw burning, in 1999-2001, with the data of the implementation period of the harvest mechanization, in 2014-2015, showed that some ions do not necessarily reduced their concentration, such as nitrate, secondary species, which implies favoring in aerosols growth processes. The sulfate, other secondary specie, however, was found in reduced concentration, inhibiting the nucleation processes. Despite of the reduction in sugarcane straw burning in São Paulo state, it will continue to be burned in the rest of the country, and its use as energy source have been intensified, which makes it important to evaluate all aspects related to the emission of the atmospheric aerosol and its environmental implications. So, the look of the science on ethanol as fuel must go beyond the simple balance between the emitted and absorbed carbon.

Keywords: Aerosol. Atmosphere. Numerical distribution of particles.
Sugarcane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição de partículas em termos de número, superfície e volume para aerossol urbano.....	20
Figura 2. Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico.	21
Figura 3. Como as partículas se formam e crescem.	25
Figura 4. Pontos de deliquescência e eflorescência de um sal solúvel inorgânico.	28
Figura 5. Número de focos de queimada do estado de são paulo, nos anos de 2002, 2004, 2008, 2012 e 2015.....	42
Figura 6. Localização do local de medidas (a) no estado de são paulo.	46
Figura 7. Coletor de grande volume. (a) coletor de grande volume em funcionamento (b) placas de impactação em detalhe.	48
Figura 8. Coletor MOUDI (a) MOUDI com 12 estágios; (b) diagrama interno de um impactador de cascata MOUDI.....	50
Figura 9. Curva de eficiência de coleta do aerossol no moudi	50
Figura 10. Cromatograma dos ânions utilizando cromatografo thermo scientific ICS 2100, sistema isocrático, eluente: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 2,4:1,6 mmol L ⁻¹ , vazão 1 mL min ⁻¹	54
Figura 11. Cromatograma dos cátions utilizando cromatografo thermo scientific ICS 5000 analítico, sistema isocrático, eluente $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ 20 mmol L ⁻¹ , vazão 0,250 mL min ⁻¹	54
Figura 12. Esquema de funcionamento do dma (TSI modelo 3081I)	61
Figura 13. Esquema do sistema interno de um DMA (Differential Mobility Analyzer).	62
Figura 14. Fluxo esquematico do contador optico de partículas (CPC), modelo 3775.	63
Figura 15. Localização do local de amostragem e principais fontes	66
Figura 16. Rosa dos ventos indicando a predominância dos ventos em 25/08/2014.	67
Figura 17. Condições meteorologicas para as diferentes estações estudadas no período de agosto 2011- novembro 2012.....	68
Figura 18. Concentração média em períodos de 10 minutos durante as estações entre agosto de 2011 – novembro 2012, a) ozônio e b) dióxido de nitrogênio.	71

Figura 19. Número de focos de queimada em todo o estado de SP nos anos de 2011 e 2012.	73
Figura 20. Concentração numérica média de aerossol nos modos de nucleação, Aitken, acumulação no período de agosto 2011-novembro 2012.....	74
Figura 21. Distribuição numérica de tamanho das partículas de acordo com a estação.....	75
Figura 22. Distribuição média das partículas com seu respectivo desvio padrão durante as estações.	76
Figura 23. Razão entre máximo à noite e mínimo dia da concentração numérica de aerossol no mês de junho de 2012.....	79
Figura 24. Variação ao longo de 24 horas da concentração numérica de aerossol de acordo com o tamanho de fração por estação: (a) modo de nucleação; (b) modo de aitken; (c) modo de acumulação.	80
Figura 25. Variação da distribuição numérica das modas de nucleação, aitken e acumulação durante: (a) inverno 2011; (b) verão 2011/2012.	83
Figura 26. Tendências diurnas de concentração de partículas (em três tamanhos de frações), NO ₂ , O ₃ e umidade relativa.	84
Figura 27. Concentração dos íons potássio, cálcio, nitrato e sulfato em partículas com diâmetro médio < 0,49 µm. a) média mensal; b) média do período da safra e entressafra.	89
Figura 28. Trajetórias de massa de ar e rosa dos ventos para os dias (a) quando o local de amostragem recebia influência de foco de queimada (08-09/08/2012), e (b) quando foco de queimada não foram detectados (29-30/08/2012).	92
Figura 29. Concentração de K ⁺ , NO ₃ ⁻ , e SO ₄ ²⁻ em diasob influência de foco de queimada (08-09/08/2012), e quando a trajetória de massa de ar não passa por focos de queimada (29-30/08/2012).	93
Figura 30. Distribuição numérica de tamanho de aerossol para o período (a) 05/08/2012 20:50-05:00 (modos de nucleação e condensação) com umidade relativa variando de 70-90% e (b) 08/08/2012 20:50-05:00 (modo de condensação somente) com umidade relativa variando de 43-60%..	95
Figura 31. Distribuição numérica de partícula típica durante dias típicos de inverno (agosto 2012).....	96
Figura 32. Distribuição numérica de tamanho de aerossol típico diurno e noturno durante o verão (fevereiro 2012).	97
Figura 33. Média da concentração numérica das partículas e desvio padrão para (a) moda de Aitken (n=7) e (b) moda de acumulação (n=25).	99

Figura 34. Contribuição das três principais fontes de aerossol no local de coleta dos dados (1) cidade, (2) regional e (3) usina.	100
Figura 35. Distribuição numérica de partículas em outubro 2011, de acordo com as fontes de emissão no sítio de amostragem.	101
Figura 36. Variação da distribuição das partículas do moda de Aitken e acumulação com a) umidade relativa, b) concentração de NO_2	102
Figura 37. Direção e velocidade do vento: a) período diurno (08:00-18:00) e b) período noturno (18:00-08:00).....	103
Figura 38. Variação da moda de Aitken e acumulação de acordo com a intensidade dos focos de queimada	107
Figura 39. Relação entre a umidade relativa e a concentração total numérica para a moda de Aitken.	110
Figura 40. Distribuição numérica de partículas utilizando o sistema de secagem na moda de: a) nucleação, b) Aitken, c) acumulação.....	112
Figura 41. Parâmetros meteorológicos para as estações no período de maio 2014 a outubro 2015. a) umidade relativa e b) radiação solar.	114
Figura 42. Distribuição numérica das partículas de acordo com as estações.	115
Figura 43. Número de focos de queimada no estado de São Paulo e no período de 2014 – 2015.....	116
Figura 44. Distribuição mensal de chuvas no período de agosto 2014 a setembro 2015.....	116
Figura 45. Distribuição numérica das partículas durante os meses do inverno de 2014.	117
Figura 46. Localização dos focos de queimada em 10/08/2014 na cidade de Araraquara-sp.	118
Figura 47. Distribuição numérica de partículas em 10/08/2014.....	118
Figura 48. Trajetória de massa de ar em 10/08/2014 às 03:00.	119
Figura 49. Rosa dos ventos em 10/08/2014.....	120
Figura 50. Queimada de 10/08/2014 às 15:00 horas próximo a rodovia Washington Luís, Km 267, Sp-310.	120
Figura 51. Concentração dos íons por intervalo de distribuição de partícula no período de safra (n=23) e entressafra (n=11) da cana-de-açúcar: (a) formiato, (b) cloreto, (c) nitrato, (d) fosfato, (e) sulfato, (f) oxalato, (g) sódio, (h) amônio, (i) potássio, (j) magnésio e (k) cálcio.	128
Figura 52. Curvas de tamanho de distribuição $\text{dM}_{\log}(\text{dp})$ sendo a concentração em ng m^{-3} , n=34. (a) cátions e (b) ânions.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixas de tamanho de partícula do coletor de grande volume	48
Tabela 2. Intervalo de tamanho de impactador de cascata moudi.	51
Tabela 3. Parâmetros de mérito analítico do método obtidos através do cromatografo de íons dionex DX-120	56
Tabela 4. Carâmetros de mérito analítico do método obtido pelo cromatografo de íons ICS 5000 capilar.	57
Tabela 5. Carâmetros de mérito analítico do obtido pelo cromatografo de íons ICS 2100 analítico.	58
Tabela 6. Carâmetros de mérito analítico do obtido pelo cromatografo de íons ICS 5000 analítico.	59
Tabela 7. Concentração dos íons coletados via coletor de grande volume no período de agosto 2011-novembro 2012, analisados em cromatografo ICS 5000 (ânions) e DX 120 (cátions).	91
Tabela 8. Concentração dos ânions (ng m^{-3}) coletados via coletor moudi no período de agosto 2014 até setembro 2015, analisados em cromatografo de íons ICS 2100.....	122
Tabela 9. Concentração dos cátions (ng m^{-3}) coletados via coletor MOUDI no período de outubro 2014 até setembro 2015, analisados em cromatografia de íons ICS 5000.....	123
Tabela 10. Coeficiente de correlação de pearson entre distribuição média por tamanho e os íons analisados.....	136
Tabela 11. Valores p para a correlação de pearson.....	136

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

CPC Condensation Particle Counters

COV Compostos Orgânicos Voláteis

DMA Differential Mobility Analyzer

Dp Diâmetro da particular

EOS Earth Observation System

HPA Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

LD Limite de detecção

LQ Limite de quantificação

MODIS Moderate Resolution Imaging Spectro-radiometer

NASA National Aeronautics and Space Administration

CCN Núcleo de condensação de nuvem

NOAA National Oceanic and Atmospheric Administration

PM_{2,5} Material Particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm

PM₁₀ Material Particulado com diâmetro entre 2,5 - 10 µm

PROÁLCOOL Programa Nacional do Álcool

SMPS Scanning Mobility Particle Sizer

UR Umidade Relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Distribuição do aerossol no ambiente	19
1.1.1	Distribuição do aerossol em relação ao tamanho	19
1.2	Fontes do aerossol atmosférico	22
1.3	Processos de formação e crescimento dos aerossóis	22
1.3.1	Processos de Nucleação	22
1.3.2	Processos de coagulação e condensação	26
1.4	Principais efeitos dos aerossóis:	29
1.4.1	Saúde	29
1.4.2	Clima	30
1.4.3	Núcleo de Condensação de Nuvem (NCN)	31
1.5	Composição iônica.....	32
1.6	Monitoramento de dados via satélite.....	34
1.7	Cenário ambiental do interior do estado de São Paulo	38
1.7.1	Produção de cana-de-açúcar	38
1.7.2	Emissões provenientes da queima da cana-de-açúcar	39
1.7.3	Políticas de redução da queima da cana-de-açúcar	41
2	OBJETIVOS.....	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Localização da área de estudo.....	45
3.2	Dados meteorológicos.....	46
3.3	Trajetórias de massas de ar	46
3.4	Detecção dos focos de queimadas.....	47
3.5	Coleta de aerossol e análise da composição iônicas solúvel	47
3.6	Extração dos íons solúveis em água das amostras.....	51
3.7	Determinação dos íons por cromatografia	52
3.7.1	Condições cromatograficas	52
3.7.2	Figuras de mérito analítico	55
3.8	Distribuição numérica das partículas através do equipamneto Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	60
3.9	Dados de satélite.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Parte I. Avaliação dos processos de nucleação e crescimento dos aerossóis na região de Araraquara-SP.....	65
4.1.1	Condições meteorologicas	65
4.1.2	Distribuições numéricas do aerossol.....	73

4.1.3	Ciclo diurno na concentração de partículas.....	78
4.1.4	Fatores antropogênicos e outros que afetam a distribuição de tamanho de partícula.....	86
4.1.5	Análise química dos íons solúveis.....	89
4.1.6	Influência da umidade relativa.....	93
4.1.7	Conclusão	97
4.2	Parte II. Avaliação da relação entre as partículas e as propriedades das nuvens	98
4.2.1	Concentração numérica de aerossol.....	98
4.2.2	Identificação das possíveis fontes de contribuição de aerossol	99
4.2.3	Influência dos aerossóis nas propriedades físicas das nuvens	103
4.2.4	Influência da umidade na concentração numérica de aerossol e r_e ..	108
4.2.5	Conclusão	111
4.3	Parte III. Análise do período de maio 2014 a outubro 2015	112
4.3.1	Medidas SMPS entre maio 2014 - outubro 2015.....	112
4.3.2	Composição dos íons em 2014-2015.....	121
4.3.3	Comparação da composição dos íons de 1999 e 2015.....	137
4.3.4	Conclusão	141
5	CONCLUSÕES	143
	REFERÊNCIAS.....	145

1 INTRODUÇÃO

A relevância e o papel dos aerossóis atmosféricos no ambiente são cientificamente bem estabelecidos. Os aerossóis afetam a visibilidade e a qualidade do ar, e têm impactos na saúde humana (SINGH; DEY, 2012; LEI; WUBBLES, 2013; KAN; CHEN; TONG, 2012). As partículas podem funcionar como núcleos de condensação de nuvens e também modificar as propriedades de transferência de calor da atmosfera, com consequentes mudanças nos processos de formação de nuvens e alterações dos padrões de precipitação (ROSENFELD et al., 2008). A deposição de aerossóis para superfícies terrestres e oceânicas podem aumentar a disponibilidade de nutrientes e de outras espécies, e, consequentemente, afetar os ciclos bioquímicos de vários elementos (ANDREAE; CRUTZEN, 1997). É, portanto, essencial compreender os mecanismos de formação de aerossóis, assim como o seu comportamento subsequente no ambiente.

1.1 Distribuição do aerossol no ambiente

1.1.1 Distribuição do aerossol em relação ao tamanho

Aerossóis são definidos como suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou líquidas em um gás. Assim o termo aerossol difere do termo material particulado que consiste apenas na partícula sólida, enquanto o aerossol inclui tanto as partículas e o gás em que elas estão suspensas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

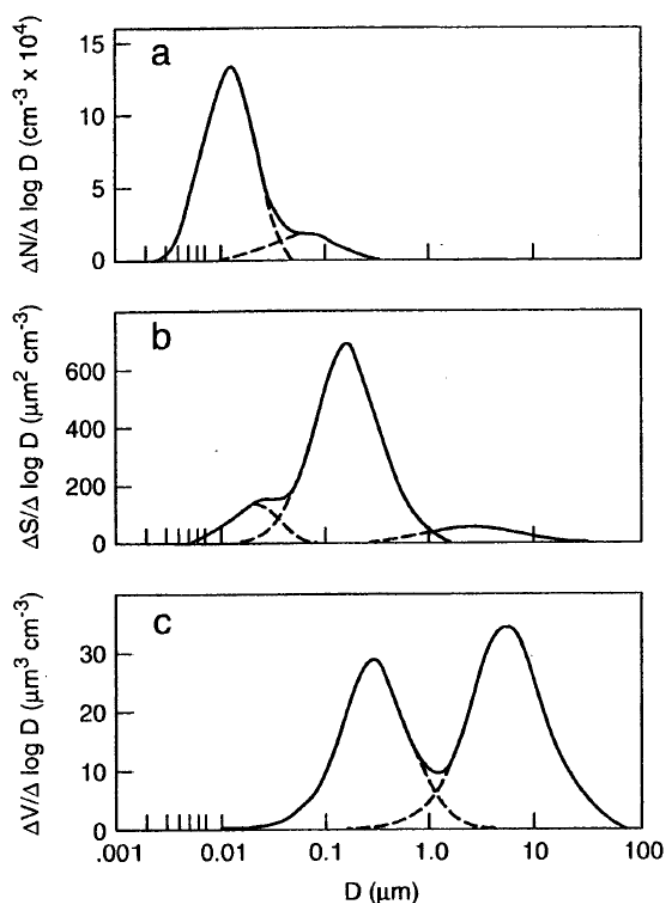
As partículas podem ser emitidas diretamente para a atmosfera (primárias) ou serem formadas por reações químicas (secundárias). As principais propriedades das partículas incluem distribuição numérica, massa, tamanho, composição química e propriedades aerodinâmicas e ópticas. Essas propriedades estão relacionadas com a fonte da partícula, e também aos seus efeitos na saúde, visibilidade e clima.

As partículas são distribuídas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico (D_p) que é definido como o diâmetro de uma esfera de densidade 1 g cm^{-3} cuja velocidade de sedimentação depende da densidade da partícula e da força de arraste. Este diâmetro varia dentro de uma gama de moléculas de poucos nanômetros até aproximadamente $100 \text{ }\mu\text{m}$. Reconhecer o diâmetro

da partícula é particularmente útil em diferentes aspectos. O diâmetro da partícula determina o tempo de residência da partícula na atmosfera e estabelece seu alcance nas várias regiões do trato respiratório. Também desempenha papel muito importante tanto na química como na física da atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 1998; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

As distribuições de partículas são plotadas em função do seu diâmetro na forma de histogramas mostrando o perfil de distribuição das partículas na atmosfera. Normalmente as distribuições de partículas são expressas em escalas logarítmicas para que os detalhes em todos os intervalos de tamanho possam ser vistos claramente. As distribuições podem ser expressas em termos de número, superfície, volume e massa (Figura 1).

Figura 1. Distribuição de partículas em termos de número, superfície e volume para aerossol urbano.

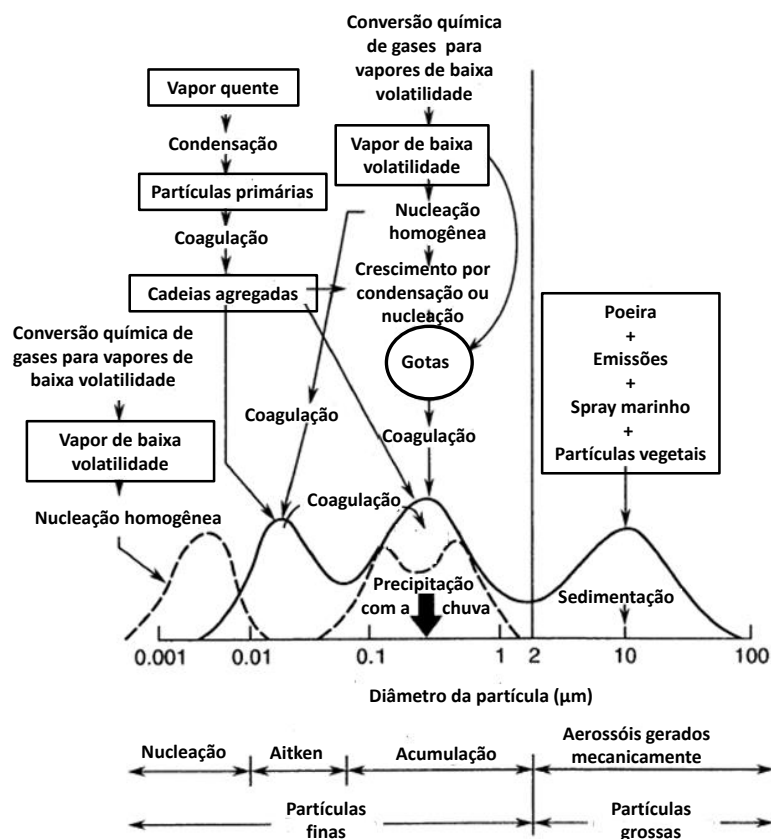


Fonte: FINLAYSON-PITTS e PITTS (2000)

A separação das partículas em intervalos de tamanho levando em consideração sua origem, processos de deposição, crescimento e

características químicas ocorreram em estudos elaborados desde a década de 70 por diversos pesquisadores (WHITBY; HUSAR; LIU, 1972; HUSAR; WHITBY; LIU, 1972). Whitby e colaboradores propuseram a segregação das partículas em três diferentes intervalos de tamanho sendo as partículas de diâmetro maiores que 2,5 μm denominadas de grossas e as de diâmetro menor que 2,5 μm de finas. As partículas finas foram ainda subdivididas em dois grupos de partículas com D_p entre 0,08 – 1,2 μm correspondendo a moda de acumulação e as partículas de D_p entre 0,01 e 0,08 μm denominadas moda de Aitken (WHITBY, 1978). Essa distribuição de Whitby corresponde à linha sólida apresentada no esquema presente na Figura 2. Posteriormente com o avanço das técnicas de medidas e monitoramento de partículas nanométricas foi possível detectar as partículas menores que 0,01 μm denominadas de moda de nucleação (moda das partículas ultrafinas), juntamente com os dois picos observados na moda de acumulação que são mostrados pela linha pontilhada. De acordo com a origem, a distribuição das partículas podem ser representadas em termos de quatro modas (Figura 2).

Figura 2. Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico.



Fonte: Adaptado de FINLAYSON-PITTS e PITTS (2000)

O aerossol como observado na atmosfera é resultado de emissões ou da formação *in situ* e com posterior processo de crescimento. Posteriormente, as partículas são removidas por processos de deposição seca ou úmida (KULMALA et al., 2004; HOLMES, 2007; ALLEN et al., 2010).

1.2 Fontes do aerossol atmosférico

As partículas de aerossol podem ser emitidas diretamente para a atmosfera (aerossóis primários) ou podem ser produzidas na atmosfera a partir de precursores gasosos de aerossóis (aerossóis secundários). Os aerossóis primários consistem em dois componentes: inorgânico e orgânico. Aerossóis primários inorgânicos são relativamente grandes (muitas vezes maior que 1µm) e são originários de spray marinho, poeira mineral, vulcões, pólen e esporos. Estes aerossóis atmosféricos grosseiros tem vida útil curta por serem depositados rapidamente. Os processos de combustão, como a queima de biomassa ou combustíveis são fontes de aerossóis carbonáceos, incluindo carbono orgânico e *carbon black*, provenientes da queima de combustíveis fósseis (gasolina, óleo e carvão), madeira e outras biomassas (MYHRE et al., 2013a).

Partículas de aerossol secundário são produzidas na atmosfera, a partir de precursores gasosos reativos por condensação dos vapores sobre partículas pré-existentes ou por reação homogênea ou heterogênea gerando a nucleação de novas partículas. Aerossóis secundários consistem em misturas de compostos, sendo os principais: sulfato, nitrato, amônio e carbono orgânico. Os principais gases reativos precursores destas partículas são emitidos na queima de combustíveis fósseis, mas os incêndios e as emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis (COVs) também são importantes (MYHRE et al., 2013a).

1.3 Processos de formação e crescimento dos aerossóis

1.3.1 Processos de Nucleação

Aerossóis secundários são formados por nucleação através de diferentes mecanismos. As taxas de formação de novas partículas podem ser explicadas utilizando os processos de nucleação por íon induzido, nucleação binária (que envolve água e ácido sulfúrico) e nucleação ternária (ácido

sulfúrico – amônia - água) (KULMALA; PIRJOLA;MÄKELÄ, 2000;. HEGG; RADKE; HOBBS, 1990; KORHONEN et al., 1999;. LAAKSO et al., 2002;. KULMALA et al., 2013).

Na nucleação íon induzido à carga iônica nas partículas podem aumentar a formação de partículas maiores, como resultado de maior estabilidade das mudanças dos “cluster” e alta razão de crescimento devido às forças eletrostáticas (HOLMES, 2007). Os íons podem atuar como o “core” de nucleação para a ligação de moléculas que estão na fase gasosa em estado de supersaturação. Neste caso a barreira de nucleação é reduzida devido à estabilidade da interação eletrostática entre a carga iônica e as moléculas ligadas. A redução da alta barreira faz o processo íon induzido termodinamicamente mais favorável (CURTIUS; LOVEJOY; FROYD, 2007; KULMALA, 2003).

A nucleação pode também ocorrer quando a pressão de vapor do ácido sulfúrico excede a pressão de vapor de saturação da mistura ácido sulfúrico e água. No entanto, as taxas de nucleação são muitas vezes menores que a produção observada. Portanto na maioria dos casos a formação de novas partículas é dominada por outros processos além da nucleação binária. A nucleação depende de alguns parâmetros como a tensão superficial, a densidade da solução e equilíbrio da pressão de vapor do ácido sulfúrico e água (HOLMES, 2007).

Devido à elevada concentração de amônia na troposfera e habilidade de diminuir a pressão de vapor do ácido sulfúrico sobre uma solução, o aumento da velocidade de nucleação é o resultado da reação ternária entre H_2O - H_2SO_4 - NH_3 . A taxa de nucleação desta forma é dependente da concentração de NH_3 e H_2SO_4 (HOLMES, 2007).

As partículas assim formadas crescem devido à processos de coagulação entre partículas, ou por condensação de espécies presentes em fase gasosa. A taxa de crescimento é dependente de fatores que incluem o tamanho de partícula, composição química, concentração e temperatura. Estudos sobre partículas menores na moda de nucleação são restritas a algumas regiões do planeta. Por exemplo, Kulmala et al., (2013) observaram a nucleação do aerossol em uma floresta remota na Finlândia, com a utilização de novas ferramentas analíticas que permitiram a determinação de composição química em quantidades mínimas do aerossol coletado. No entanto, faltam

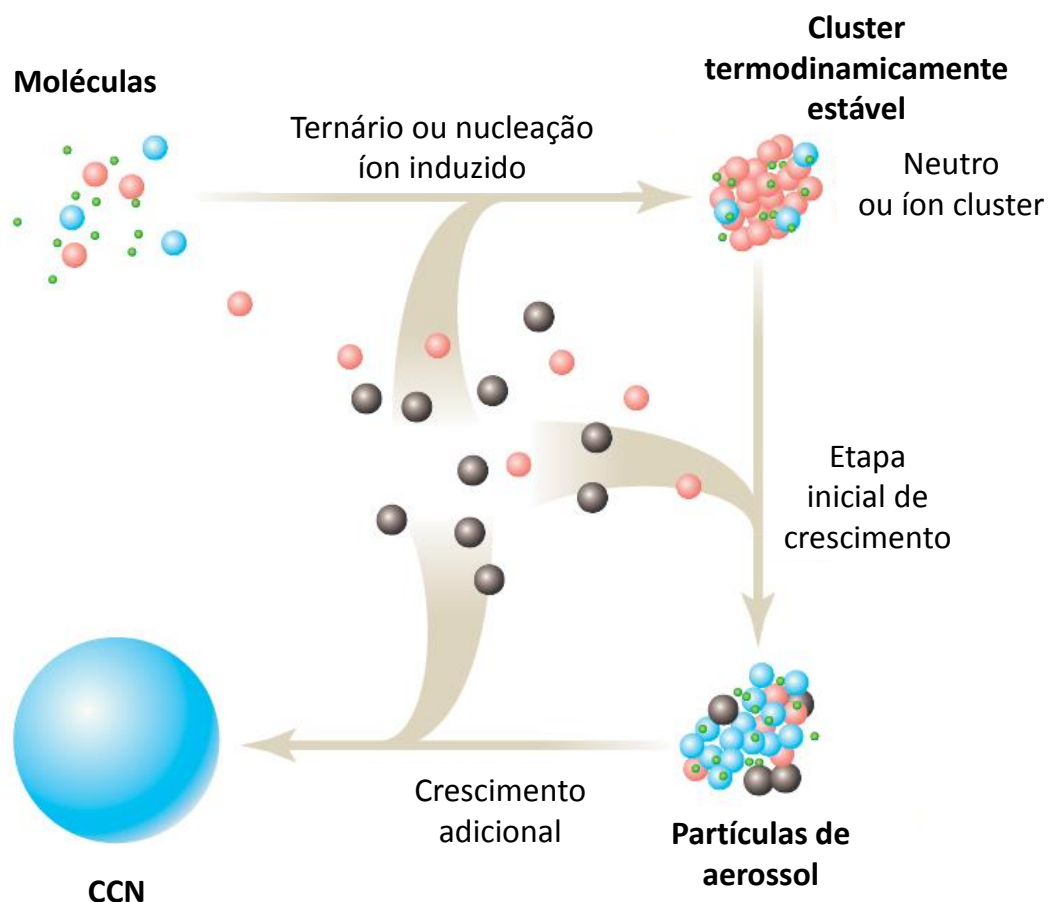
informações sobre os mecanismos de nucleação do aerossol em muitas regiões do mundo.

Zhang et al., (2012) concluiu que a nucleação binária ou ternária de ácido sulfúrico, água e amônia não pode explicar completamente a frequência observada de nucleação e taxa de crescimento, sugerindo outros mecanismos de nucleação (nucleação ternária de H_2SO_4 e H_2O envolvendo aminas ou nucleação íon induzida) que poderiam participar da formação de novas partículas.

A nucleação de aerossóis na atmosfera pode ser cineticamente limitada pela termodinâmica de “clusters” estáveis que foram formados durante etapas intermediárias de nucleação do aerossol. A nucleação homogênea ou nucleação ternária íon induzido podem explicar a nucleação de novas partículas de aerossóis atmosféricos (diâmetro < 2nm) em muitas circunstâncias, mas a condensação de H_2SO_4 não explica as taxas de crescimento observadas nas partículas. Estes processos podem ser possivelmente associado a compostos inorgânicos como amônia, embora os compostos orgânicos com pressão de vapor de saturação muito baixa são os possíveis candidatos ao crescimento das partículas nucleadas (KULMALA, 2003; KULMALA et al., 2004).

A nucleação homogênea pode envolver misturas ternárias de H_2SO_4 - H_2O - NH_3 ou pode ser íon induzida. Os passos iniciais do crescimento incluem a ativação do “cluster” inorgânico por moléculas orgânicas solúveis, nucleação heterogênea de vapores orgânicos insolúveis em cluster inorgânicos e reações químicas de moléculas orgânicas na superfície do cluster inorgânico. Finalmente a partícula pode atuar como núcleo de condensação de nuvem (CCN) após a adição de moléculas de ácidos orgânicos e sulfúrico (Figura 3).

Figura 3. Como as partículas se formam e crescem.



Fonte: Adaptado de KULMALA (2003)

Na atmosfera, a formação de partículas ultrafinas pode ocorrer de acordo com mecanismos envolvendo processos homogêneo ou heterogêneo. Nucleação homogênea ocorre, por exemplo, quando processos de combustão emitem na forma de vapor moléculas com baixa pressão de vapor. Elas posteriormente se condensam na atmosfera para formar novas partículas extremamente pequenas, e o processo é favorecido por baixas concentrações de partículas pré-existentes. Exemplos gerais de substâncias que podem sofrer processos de nucleação homogênea são o ácido sulfúrico (produto secundário tendo como precursor o SO_2) e os produtos com maior polaridade resultantes de oxidação de COVs liberados na atmosfera a partir de fontes naturais e antrópicas.

Em contraste, nucleação heterogênea pode ocorrer como resultado de condensação de moléculas pequenas pré-existentes, causando diminuição do número de partículas mas resultando no crescimento do tamanho da partícula.

É geralmente aceito que as partículas de moda de nucleação são originárias de nucleação homogênea, enquanto que as partículas de modo Aitken se originam a partir do crescimento de partículas da moda de nucleação por nucleação heterogênea (HOLMES, 2007).

Apesar do número crescente de estudos, a compreensão dos processos de formação e crescimento de partículas é largamente limitado a sistemas de modelagem, ao invés de observações experimentais. A maior parte da instrumentação disponível é capaz apenas de detectar partículas maiores que 3 nm, o que significa que é difícil caracterizar as fases anteriores de nucleação de partículas. É possível que na atmosfera exista um reservatório de partículas indetectáveis prontas para participar dos diferentes processos de formação e crescimento de partículas (HOLMES, 2007). Além disso, para muitas regiões do planeta há pouca informação sobre a composição química das partículas atmosféricas mais finas, isto se deve muitas vezes ao fato de que as análises químicas exigem uma quantidade mínima de material para análise. A falta de dados químicos é outra limitação para a compreensão de processos de nucleação e o crescimento inicial de partículas.

1.3.2 Processos de coagulação e condensação

As partículas crescem por processos de coagulação e condensação e ambos processos dependem do tamanho da partícula. Coagulação resulta na diminuição da concentração numérica da partícula, mas conserva sua massa através da formação de uma única partícula, a partir da colisão de duas partículas menores. Os algoritmos que descrevem a coagulação foram desenvolvidos com base no modelo de movimento Browniano das partículas. No chamado regime de movimento molecular livre, envolvendo moléculas com diâmetro menor que 200 nm, correspondendo à situação em que o caminho livre de difusão das partículas é semelhante ao do raio da partícula. Outros fatores podem influenciar as taxas de coagulação entre as partículas atmosféricas incluem a força Coulomb entre as partículas carregadas o que pode aumentar ou diminuir a taxa dependendo das cargas relativas. As forças hidrodinâmicas reduzem a taxa de coagulação devido à incompressibilidade do fluido em distâncias próximas (HOLMES, 2007).

A coagulação de partículas menores com outras maiores é similar ao processo de condensação de um gás ou vapor que ocorre sobre uma partícula

maior, reduzindo o número de partículas pequenas, mas geralmente adicionando pouca massa a partícula resultante de maior tamanho. Desta forma, a moda grossa não apresenta um crescimento significativo de partículas devido a este mecanismo. Entretanto, quando há coagulação entre partículas pequenas de tamanhos próximos, pode haver mudanças significativas na distribuição do tamanho deste aerossol. Este processo de coagulação depende da concentração em número das partículas, bem como de seus tamanhos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A condensação é o principal processo de transferência de vapores de baixa volatilidade para partículas de aerossol, e é também o processo dominante para o crescimento de aerossóis. O crescimento dos aerossóis menores depende crucialmente da condensação de vapores orgânicos (YU, 2011; RIIPINEN et al., 2011; DONAHUE et al., 2011) e, portanto está fortemente ligada com a formação do aerossol orgânico secundário atmosférico. O entendimento sobre processos de condensação de compostos semi-voláteis, tais como a amônia, ácido nítrico e vapores orgânicos continuam a ser um desafio na modelagem climática.

Além das partículas pequenas de aerossol colidirem entre si elas também se aglomeraram (coagulação), e este é um dos processos que contribuem para a mistura dos diferentes aerossóis (BOUCHER et al., 2013). A coagulação é um importante processo que está conectado com partículas de tamanho submicrométrico, tipicamente existentes sob altas concentrações próximas a fonte e baixas concentrações em locais onde o tempo de vida do aerossol é longo e quantidade de vapor condensável é baixa. Na maioria dos casos a condensação é o mecanismo de crescimento dominante e a coagulação com partículas maiores é o principal reservatório para as partículas ultrafinas (PIERCE e ADAMS, 2007). No entanto as concentrações dos núcleos de condensação de nuvens (CCN) podem ser bastante insensíveis às mudanças na taxa de nucleação porque o crescimento de partículas nucleadas para tamanhos maiores é limitado por processos de coagulação (BOUCHER et al., 2013).

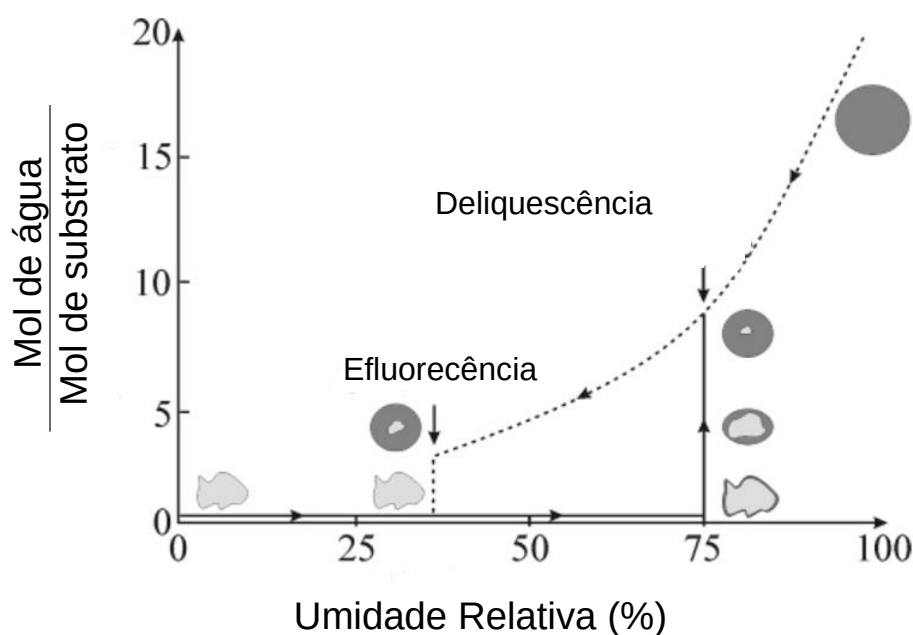
A condensação dos vapores de baixa volatilidade sobre partículas já existentes depende de alguns fatores como: taxa de colisão efetiva do gás com a superfície da partícula, a absorção química por colisão com a superfície, coeficiente de acomodação de massa, tamanho das partículas existentes e

diferença entre as pressões parciais das espécies voláteis do ambiente e da superfície da partícula (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Durante os processos de crescimento, o principal fator que afeta as taxas de condensação e coagulação da partícula é a higroscopicidade isto porque o estado físico (sólido ou líquido) do diâmetro das partículas varia com a umidade relativa (BISKOS et al., 2006).

De acordo com a disponibilidade de vapor de água na atmosfera, os aerossóis podem conter uma fração de componente aquoso. O teor de água no aerossol é dependente da UR, o qual é definido como a razão entre a densidade da fase vapor de água no ambiente com a densidade de vapor de água no ponto de saturação da atmosfera a uma dada temperatura. No caso da partícula composta de espécies iônicas solúveis, se a umidade relativa (UR) da atmosfera aumenta até certo ponto, numa UR conhecida como ponto de deliquescência para o par iônico, a partícula anidra começa a crescer como resultado da água condensada sobre a superfície da partícula, como ilustrado no esquema presente na Figura 4. Por exemplo, o sulfato de amônio tem ponto de deliquescência de 75% UR, ponto em que seu processo de absorver água resulta na formação de uma solução de sal hidratado (REID e SAYER, 2003).

Figura 4. Ponto de deliquescência e efluorecência de um sal solúvel inorgânico.



Fonte: Adaptado de REID e SAYER (2003)

Se a UR atmosférica diminuir, um núcleo sólido se forma no ponto de eflorescência, e este é controlado pela cristalização cinética do sal inorgânico na fase de solução. Barreiras de energia para resultar no processo de início de cristalização de sais podem resultar em gotículas supersaturadas, resultando em formação de soluções altamente concentradas metaestáveis antes de ocorrer eflorescência. Nucleação heterogênea no núcleo pré-existente reduz a barreira de energia de cristalização permitindo rápida formação do sal sólido (REID e SAYER, 2003).

Estudos de deliquescência e eflorescência normalmente são realizados em laboratório utilizando apenas um sal, porém na atmosfera devido à complexidade e mistura de sais é provável que estes pontos de deliquescência e eflorescência sofram alterações devido a interação entre os íons componentes da partícula.

1.4 Principais efeitos dos aerossóis:

1.4.1 Saúde

A exposição à poluição do ar está associada a efeitos diversos sobre a saúde, incluindo aumento do risco de mortalidade prematura, admissões hospitalares e problemas relacionados à saúde respiratória principalmente em crianças, idosos e pessoas que já possuam problemas respiratórios (BELL, et al., 2007). A inalação e deposição das partículas finas para o interior dos pulmões pode acentuar os problemas cardiovasculares. As partículas menores atravessam barreiras de tecido dos pulmões e entram na corrente sanguínea e assim podem ser transportados por todos os órgãos do corpo (GRIFFIN, 2013).

O monitoramento ambiental dos aerossóis com objetivos de avaliar efeitos sobre o trato respiratório humano pode ser feito com a segregação de partículas menores de 2,5 μm denominadas de $\text{PM}_{2,5}$ e das partículas com diâmetro menor que 10 μm denominadas de PM_{10} . O $\text{PM}_{2,5}$ é potencialmente mais crítico pois as partículas são capazes de adentrar de forma mais profunda no trato respiratório enquanto que nas partículas PM_{10} , parte delas ficam retidas no trato respiratório superior, por isso o limite padrão estabelecido pelos órgãos relacionados a saúde para $\text{PM}_{2,5}$ é menor que para PM_{10} .

A queima de cana-de-açúcar também influencia na qualidade do ar e na saúde humana. A correlação entre o número de internações de pacientes com

asma nos hospitais e a concentração de partículas na época da queima, tem sido constantemente observada (RIBEIRO, 2008; ARBEX et al., 2007). Não somente em termos de concentração mas também em relação a composição esse material proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar é preocupante uma vez que ele é tão prejudicial quanto o material de emissão veicular (ROCHA, F. et al., 2008).

Estudos realizados em Araraquara avaliando a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram significativamente mais elevados durante a noite, período que predomina a queima de palha da cana-de-açúcar sugerindo que os compostos eram predominantemente emitidos para a atmosfera durante a queima da cana (SOUZA, K. et al., 2014). Essa classe de compostos merece atenção devido aos seus efeitos à saúde, pois alguns HPAs tem potencial carcinogênico e ou mutagênico (FRANCO et al., 2010).

Os órgãos de controle de poluição do Brasil e na maior parte do mundo, fazem o monitoramento por meio da concentração das partículas, mas não da composição especificamente. O material particulado possui uma complexa composição química que é reflexo direto de processos de emissões regionais e reações atmosféricas diversas que ocorrem tanto no aerossol como nos seus precursores. Desta forma o aerossol apresenta composição diversa o que resulta em diferentes graus de toxicidade. Avaliar os efeitos à esta exposição a curto e em longo prazo no que diz respeito à saúde é de suma importância. Para efeitos do controle da emissão e poluição do material particulado, informações relativas a fontes de contribuição e potencial as características do aerossol associadas com o risco à saúde, são essenciais.

1.4.2 Clima

As partículas também podem afetar o clima regional ou do planeta de forma direta através de alterações no balanço da radiação global por meio das propriedades de dispersão e absorção das partículas na atmosfera em relação à radiação solar que incide no planeta (CHARLSON et al., 1992).

A variação no balanço radiativo da Terra devido a interação da radiação proveniente do sol com aerossóis é definida como forçante radiativa dos aerossóis. Estas informações são utilizadas para quantificar e comparar o

potencial impacto no clima proveniente do aerossol de origem natural ou antrópica (MYHRE et al., 2013b). A maioria dos aerossóis dispersam a radiação solar incidente, mas alguns compostos absorvem a radiação solar em diferentes extensões, como poeiras minerais, carbono elementar e o *carbon black* que absorve a radiação solar com maior intensidade. O *carbon black* (fuligem) é importante componente do aerossol que afeta a taxa de aquecimento local, uma vez que absorve a radiação na região do visível e do infravermelho produzindo aumento de temperatura em suas vizinhanças. O *carbon black* também pode afetar diretamente as propriedades radiativas da nuvem por diminuição do albedo da nuvem e, conseqüentemente levar a uma forçante positiva (MYHRE, 2013a).

Os aerossóis com propriedade de espalhamento de luz possuem efeito de resfriamento no clima, enquanto os aerossóis com propriedade de absorção possuem uma forçante positiva com relação ao efeito de aquecimento da atmosfera. O equilíbrio entre o resfriamento e o aquecimento depende das propriedades do aerossol e do ambiente (MYHRE et al., 2013a; MYHRE et al., 2013b).

Os gases de efeito estufa também contribuem para o aquecimento com uma forçante radiativa positiva, sendo o vapor de água, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) os principais contribuintes. O vapor de água é o principal gás de efeito estufa porém como é controlado principalmente pela temperatura do ar e não pelas emissões, é considerado um efeito retroativo nas mudanças do clima. Na estratosfera (acima 10 km) as emissões antrópicas tem significativo impacto no vapor de água resultado do aumento nas emissões de metano que leva a uma fonte adicional de água, através de processos de oxidação (MYHRE et al., 2013b).

As partículas também podem causar redução na visibilidade devido às suas propriedades ópticas. As partículas da moda de acumulação tipicamente residem no intervalo de 300-400 nm, que corresponde ao comprimento de onda do visível (GRIFFIN, 2013). Partículas finas possuem maior impacto na redução da visibilidade, sendo sulfato e material particulado orgânico os principais contribuintes para a degradação da visibilidade (HAN et al., 2012).

1.4.3 Núcleo de Condensação de Nuvem (CCN)

Os aerossóis também podem ter efeito indireto no clima pela formação dos CCN. A capacidade da partícula de atuar como um CCN é determinada por uma dada condição de supersaturação caracterizada tanto pelo seu tamanho como pela sua composição (SEINFELD e PANDIS, 1998). Um CCN na atmosfera pode ser composto de íons contidos no sal marinho, sulfatos, ácido sulfúrico, nitrato, ácido nítrico e alguns compostos orgânicos. A Lei de difusão de vapor de água por aerossóis fortemente higroscópicos, afeta sua interação aerossol-radiação. Os CCN são uma importante fração do aerossol atmosférico, porque eles influenciam na microfísica das nuvens e propriedades radiativas e consequentemente a forçante radiativa indireta dos aerossóis (MYHRE et al., 2013b).

O aumento de aerossóis de sulfato causados por emissões antrópicas de SO₂ pode causar o aumento no número de CCN com possível influência no albedo de nuvem e no clima (MYHRE et al., 2013b).

A medida que o número dos CCN aumentam, a distribuição de tamanho das gotas da nuvem deslocam-se para tamanhos menores, aumentando a refletividade e tempo de vida da nuvem.

A variação do número das partículas e a segregação de seu tamanho são os principais fatores para a variabilidade da concentração de núcleos de condensação de nuvens na camada limite, seguida pela composição da partícula, higroscopicidade e da velocidade das correntes de ar (GIBSON et al., 2007).

Supressão inicial de precipitação resultante do excesso de aerossóis que forma um número grande de gotículas de chuva pode posteriormente resultar em curtos períodos de chuvas intensas (MAGRIN et al., 2007; BOUCHER et al., 2013; NACCARATO; PINTO JUNIOR; PINTO, 2003). Mudanças no regime de precipitação em áreas rurais afetam a disponibilidade de água para os ecossistemas naturais, para a agricultura, geração de energia elétrica e indústria (FORSTER et al., 2007).

1.5 Composição iônica

A composição da atmosfera de uma região é reflexo das atividades antrópicas e da presença de sistemas naturais, como florestas e corpos de águas na superfície da crosta terrestre. As mudanças no uso do solo e em

relação às fontes de emissão alteram a composição inorgânica de uma região. O ácido acético e o ácido fórmico são os mais importantes ácidos orgânicos gasosos presentes na troposfera, contribuindo significativamente para acidez. Eles são encontrados em ambientes remotos, incluindo regiões de savana e florestas tropicais, bem como área urbana (ROCHA, G. et al., 2003). Isto mostra que suas emissões dependem tanto de processos naturais como antrópicos. O ácido fórmico é o principal produto de reações fotoquímicas na atmosfera, enquanto que o acetato é resultado de emissões diretas (ROCHA, G. et al., 2003).

Estudos realizados em região canavieira mostraram que os íons potássio, cálcio e magnésio possuem como origem ressuspensão de poeira do solo. Estes íons são encontrados no material particulado mais grosso e também contribuem como íons majoritários na água de chuva (ALLEN; ROCHA; CARDOSO., 2004; LARA, L. B. L. S. et al., 2001). Já os íons, potássio e cálcio, encontrados no material particulado fino são de origem de processos de combustão de biomassa. Potássio que é utilizado como um traçador de queima de biomassa se correlaciona com nitrato e sulfato indicando que nitrato e sulfato são formados com a queima de biomassa (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004).

O aerossol mais fino na região de Araraquara apresentou inter-correlação entre os íons amônio, formiato e oxalato sugerindo que os ácidos orgânicos são gerados por mecanismos similares (reações fotoquímicas) e subsequente neutralização por reação com amônia. Já no material mais grosso estes íons se correlacionam com as espécies inorgânicas secundárias como nitrato e sulfato ou primária de origem de fertilizantes como como sulfato, nitrato, amônio, fosfato e potássio (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004).

Amônia é emitida durante a decomposição de materiais biológicos (estrume, resíduos de plantas dentre outros) mas também é um importante componente de queima de biomassa (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004). Amônia é o mais abundante gás alcalino da atmosfera e é responsável pela neutralização de ácidos presentes na atmosfera. Os principais ácidos fortes são formados através da oxidação de dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x), formando os ácidos sulfúrico e nítrico (REIS et al., 2009). Emissões de amônia e seus derivados são preocupantes, porém medidas de

mitigação provenientes da agricultura são relativamente pequenas (BACKES et al., 2016).

Estudos sobre processos de deposição seca tem mostrado que o aumento da atividade agrícola associados a queima de resíduos de biomassa resultam em alta taxa de deposição seca de compostos nitrogenados. Monitorar os impactos causados pelas diferentes fontes de emissão, modificações nas propriedades da atmosfera e consequente impacto no ambiente é importante para prever o agravamento da poluição ambiental e possíveis efeitos provenientes deste avanço (ALLEN; MACHADO; CARDOSO, 2011; ALLEN et al., 2010; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008).

1.6 Monitoramento de dados via satélite

Estudos baseados em parâmetros físicos e químicos do aerossol coletados na atmosfera ao nível do solo são importantes sob vários aspectos relacionados ao ambiente e saúde. Mas seria possível o aerossol próximo ao solo atuar na atmosfera na altura das nuvens? Como eles interferem na atmosfera além do nível do solo e quais os parâmetros que podem ser monitorados para melhorar o entendimento dos processos atmosféricos que ocorrem na porção vertical da atmosfera?

Parâmetros físicos das nuvens podem ser convenientemente acessados a partir de dados coletados por sensores presentes em satélite (BELLOUIN et al., 2005; CHUNG; RAMANATHAN; PODDGORNY, 2005; LEVY et al., 2003; CHU et al., 2005).

Os dados coletados por satélite são usualmente utilizados em estudos globais. Muitas medidas obtidas por estes sensores monitoradas por longos períodos de tempo (atmosfera, oceano e terrestre) são necessárias para melhorar os modelos computacionais e desenvolver parâmetros de dinâmica global da atmosfera da Terra. Estes modelos ajudam a prever com melhor confiabilidade as causas e efeitos das mudanças climáticas. Diante dessa necessidade, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) iniciou um programa para o estudo do planeta Terra, chamado de EOS (*Earth Observation System*), que é constituído por uma série de satélites com rede de processamento, armazenamento e distribuição de dados coletados a partir do espaço.

Vários satélites tem sido lançados para o espaço para que, a partir de sua órbita, dados referentes aos parâmetros atmosféricos possam ser coletados. O avanço no sensoriamento remoto com estes satélites possibilitou alcançar maior conhecimento dos parâmetros associados às nuvens (XIONG, X. et al., 2009). Dois destes satélites são o Aqua e o Terra, que executam órbita polar no sensor MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*).

O MODIS possibilita a visualização de uma faixa com 2330 km de largura. Isso faz com que esse sensor seja ideal para detectar aerossóis atmosféricos remotamente, fornecendo cobertura global quase completa em um dia (CHU et al., 2013). Ele adquire dados em 36 bandas espectrais entre 0,415 e 14,235 μm , com resolução espacial de 250 m (2 bandas), 500 m (5 bandas) e 1.000 m (29 bandas). A radiação utilizada como medida de aerossóis pelo MODIS, em alta resolução espacial, proporciona informações valiosas sobre a estrutura física da atmosfera e da superfície da Terra (KERMINEN., 2001).

O satélite Aqua, foi lançado em 4 de maio de 2002, com órbita passando pela linha do Equador às 13:30 min (hora local). O sensor MODIS foi desenvolvido e concebido para auxiliar no estudo sobre a Terra e suas possíveis mudanças. As regiões geofísicas passíveis de coleta de dados são observadas com a utilização de uma ampla faixa espectral do visível ao infravermelho longo (XIONG, X. et al., 2009). Estes sensores proporcionam a formação de extensos bancos de dados, com diversos parâmetros geofísicos que podem ser utilizados para o estudo do clima e mudanças globais (SAVTCHENKO et al., 2004).

A distribuição dos aerossóis na atmosfera é altamente heterogênea sob o aspecto de dimensão de partícula e composição química. Estas características definem também as propriedades ópticas dos aerossóis. As diferentes formas e tamanhos de partículas de aerossol que ocorrem na atmosfera estão, portanto, diretamente relacionadas com os diferentes processos de formação e tipo de fontes de emissão. Assim, a utilização de ferramentas, como o sensoriamento remoto por satélite, possibilita a realização de uma cobertura em escala global da distribuição de aerossóis e suas propriedades, podendo ajudar na estimativa dos efeitos das mudanças

climáticas com maior precisão (KAUFMAN; TANRÉ; BOUCHER, 2002; KING et al., 2003).

Os aerossóis de origem antrópica afetam a microfísica das nuvens através do fornecimento de maior número de núcleos de condensação, o que resulta em maior número de gotas, porém, com menor conteúdo de água líquida na composição individual da partícula. Isso altera o albedo da nuvem e é considerado o primeiro efeito indireto do aerossol sobre o clima (TWOMEY, 1977). O segundo efeito se refere à redução do tamanho da gota, que influencia na eficiência de coalescência, levando à supressão da precipitação e ao prolongamento do tempo de vida da nuvem (PINCUS; BAKER, 1994; ALBRECHT, 1989). Além disso, o efeito de aquecimento causado pela absorção de radiação de ondas curtas sobre aerossóis na troposfera altera umidade relativa do ar e, portanto, afeta a formação e tempo de vida das nuvens (HANSEN; SATO; RUEDY, 1997; JOHNSON; SHINE; FORSTER., 2004).

Vários são os parâmetros obtidos pelos satélites, sendo dois deles o raio efetivo da gotícula de nuvem (r_e) e a profundidade óptica da nuvem (τ). A quantidade de aerossol está correlacionada com a profundidade óptica da nuvens (τ) e anti-correlacionada com o raio efetivo da gota da nuvem (r_e) (NAKAJIMA et al., 2001). A profundidade óptica da nuvem é alta para situações poluídas, enquanto o r_e é menor quando observamos um alto número de gotas em áreas poluídas, indicando que o aumento da concentração de aerossóis afeta a microfísica das nuvens (SPORRE et al., 2012, BRÉON; TANRÉ; GENEROSO, 2002).

A supressão inicial de precipitação, resultante do excesso de aerossóis que forma número grande de gotículas de chuva, pode posteriormente resultar em curtos períodos de chuvas intensas (MAGRIN et al., 2007; NACCARATO; PINTO JUNIOR; PINTO, 2003). No entanto, as mudanças de regime de precipitação, devido a presença de aerossóis, ainda não foram satisfatoriamente bem entendidos, e ainda são tema de pesquisa.

A maioria dos aerossóis lançados na camada limite atmosférica são dispersos e transportados através dos processos de convecção e advecção (CHU et al., 2013). Estudos dos parâmetros das nuvens mostraram que a sua profundidade óptica e raio efetivo são proporcionais à altura da nuvem e também à concentração numérica das gotas (BRENGUIER et al., 2000).

Se por um lado a alta concentração de aerossol afeta o regime de chuvas, é importante ressaltar que a presença de aerossóis atmosféricos é crucial para a formação das gotículas de nuvens, uma vez que a nucleação homogênea do vapor de água não é observada em condições naturais. A nucleação de gotículas na atmosfera é sempre assistida pela presença da superfície do aerossol que atua como núcleo de condensação de nuvens, sendo, neste caso, denominada nucleação heterogênea. O processo de crescimento das gotículas ocorre por difusão de vapor, porém, esse processo gera gotículas pequenas incapazes de precipitar ou ocorre via coalescência gerando neste caso gotículas grandes suficientes para que ocorra a precipitação (WHELPDALE; LIST, 1971).

O número, tamanho e propriedades químicas dos aerossóis atmosféricos determinam sua capacidade para atuar como núcleo de condensação de nuvem (TANG e MUNKELWITZ, 1993), e, portanto influenciar o tempo de vida da nuvem e precipitação.

O efeito de aquecimento causado pela absorção de radiação de onda curta pelos aerossóis na troposfera altera a umidade relativa e a turbulência e, por conseguinte, afeta a microfísica da nuvem (HANSEN; SATO; RUEDY, 1997; JOHNSON; SHINE; FORSTER, 2004).

A presença de aerossóis ricos em materiais carbonáceos, que são emitidos em grande quantidade durante queima da floresta e incêndios agrícolas atua de modo a resfriar a superfície da terra e aumentar a temperatura da camada limite, o que leva a aumento da estabilidade térmica e redução da formação de nuvens (ALLEN et al., 2010; FREITAS et al., 2005).

O uso de sensores em satélite tem possibilitado estudos sobre a atmosfera em relação a diversos aspectos físicos e químicos. Acreditamos que um aspecto ainda não avaliado, porém de importância significativa, é buscar possível relação entre dados coletados de satélite sobre aerossóis na atmosfera na altura das nuvens, com dados de superfície, composição e tamanho de aerossóis. Como é possível conhecer a composição e fontes dos aerossóis, a partir de dados químicos e físicos mensurados na superfície, possivelmente será possível reconhecer quais emissões de partículas que podem favorecer mais prontamente ou não a formação de nuvens.

No estudo descrito na sequência, buscamos coletar dados sobre as medidas de distribuição numérica de partículas e os parâmetros das nuvens (r_e

e τ) feitas em um ponto localizado na região sudeste do Brasil (Araraquara, SP), onde nos meses de poucas chuvas existem fontes intensas de aerossóis primários, secundários e gases provenientes de queimadas agrícolas de biomassa. A estas emissões somam-se a ressuspensão de poeira do solo, bem como as emissões de áreas urbanas e de transporte rodoviário. Queimas de resíduos agrícolas, colheita e transporte da cana durante a safra da cana-de-açúcar especialmente entre abril e novembro, quando a intensidade de chuvas é menor, são uma grande fonte sazonal de aerossol (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004; ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005).

1.7 Cenário ambiental do interior do estado de São Paulo

1.7.1 Produção de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil no período colonial e se transformou em uma das principais culturas do país, onde encontrou condições climáticas e geográficas favoráveis ao seu desenvolvimento. A produção foi impulsionada principalmente a partir de 1975 pelo Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL - que tinha o objetivo exclusivo de substituir os derivados de petróleo. Posteriormente com o alinhamento dos preços do petróleo no mercado internacional o álcool combustível foi repaginado como um combustível capaz de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. A partir de sua criação, o PROÁLCOOL fez o Brasil aumentar sua produção gradualmente, tornando-se o maior produtor mundial utilizando como matéria prima a cana-de-açúcar. Em 2012 o país já era responsável por 39% da produção mundial de cana-de-açúcar, seguido pela Índia (20%) e pela China (6%) (FOOD..., 2015).

O estado de São Paulo, na safra 2011/2012, possuía cerca de 5,2 milhões de hectares plantados com cana-de-açúcar, sendo o maior produtor do país e responsável por 54% da produção nacional (COMPANHIA...,2016). A indústria sucroalcooleira paulista, em 2012, produziu 11,6 bilhões de litros de etanol e 21 milhões de toneladas de açúcar, que representam, respectivamente, 51,2% e 58,7% do total produzido no Brasil. Entre 2003 e 2012 a produção paulista de álcool cresceu 64,5% e a de açúcar, 73,8%, impulsionado pelo mercado estadual de biocombustíveis. A economia do setor

sucroenergético representava 44% de toda a agropecuária paulista e as exportações da cadeia produtiva da cana somaram, em 2011, US\$ 11 bilhões, representando 53% das exportações brasileiras desse segmento, sendo o açúcar o principal produto, com 69% (INVESTE..., 2013).

A cultura de cana-de-açúcar representa, indiscutivelmente, uma fonte importante para a economia do estado de São Paulo e vem se expandindo cada vez mais, porém, seus impactos ambientais associados à substituição de culturas típicas devem ser melhor avaliados. Os biocombustíveis, apesar de serem apresentados como limpos e completos, também irão passar, necessariamente, pela combustão, processo esse que, como se sabe, está longe de ser considerado ambientalmente limpo devido a emissão de outros gases além do CO₂.

Em termos de emissão de carbono, os biocombustíveis ganharam mercado em relação aos combustíveis fósseis uma vez que o carbono emitido durante a queima do biocombustível volta a se fixar novamente no vegetal durante seu processo de crescimento por fotossíntese. Porém, por outro lado, todos os outros constituintes envolvidos, desde o plantio até a colheita, também devem ser contabilizados nesse balanço como: nitrogênio, fósforo, enxofre e potássio. Em especial, o nitrogênio reativo é incorporado à produção por meio da fertilização e é disponibilizado, em algum momento do sistema produtivo, seja em sistema terrestre ou aquático, causando a eutrofização em lagos e rios por meio do excesso de nitrogênio. Ele contribui também para a chuva ácida através da formação de ácido nítrico, podendo também, catalisar reações atmosféricas que geram ozônio (CARDOSO; MACHADO; PEREIRA, 2008; ALLEN; MACHADO; CARDOSO, 2011., MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008, GARCIA, CARDOSO; SANTOS, 2013, KULMALA; PETÄJÄ, 2011). Portanto, a expansão da cultura deve ser cuidadosamente acompanhada, principalmente quando a produção é destinada à exportação, pois, neste caso, o prejuízo ambiental é ainda maior, uma vez que o país produtor é quem arca com as emissões oriundas da produção.

1.7.2 Emissões provenientes da queima da cana-de-açúcar

Os impactos ambientais estiveram sempre mais associados à colheita da cana-de-açúcar do que ao seu processo de produção, devido à prática da

queima da palha durante o período de colheita, que vai de maio a novembro e que coincide com o período seco. A queima da palha da cana-de-açúcar é realizada como forma de eliminar animais peçonhentos e cobras (ARBEX et al., 2000), para facilitar o corte manual, para reduzir a quantidade de material a ser transportado e também, para concentrar o conteúdo de açúcar por eliminar parte da água (ZAMPERLINI; SILVA; VILEGAS, 2000). Porém, a prática da queima da palha da cana-de-açúcar contribui para a emissão de grande quantidade de poluentes, aumentando de forma significativa a emissão de gases e aerossóis na época da safra (ROCHA, G. et al., 2003; ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005; COELHO et al., 2008).

Partículas emitidas pela queima da cana-de-açúcar possuem composição variada, incluindo orgânicos, inorgânicos, bem como carbono elementar. As frações orgânicas são complexas e possuem centenas de diferentes compostos (JOOS; GUILLOSSOU, 2011). Para cada 20 toneladas de cana queimada são emitidas 0,48 Tg de carbono por ano além de óxidos de nitrogênio e enxofre. Como resultado, aerossóis e gases emitidos pela queima da cana têm significativo efeito na acidez da água da chuva (LARA, et al., 2005). A avaliação da concentração de carbono orgânico solúvel em água no aerossol na região de produção, evidência a importância das fontes locais de compostos orgânicos para a atmosfera, o que se confirma pela boa correlação com o número de focos de queimadas na região de Araraquara, no estado de São Paulo (SOUZA, M., 2011).

A queima da palha de cana-de-açúcar altera drasticamente a composição da atmosfera em relação à sua condição natural. Em relação à composição inorgânica no aerossol, a queima contribui com a emissão de sulfato, nitrato e potássio usualmente encontrado no aerossol mais fino (ROCHA, G. et al., 2003; ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005).

Os aerossóis de queima de cana afetam possivelmente o clima local, pois exercem influência nos fluxos radiativos bem como na formação de nuvens e, portanto, na precipitação. Isso ocorre devido as mudanças na sua composição, muito características entre o aerossol coletado em diferentes períodos do ano. No inverno na presença de focos de queima o aerossol é menos eficiente na capacidade de coletar vapor de água (SILVA et al., 2013).

1.7.3 Políticas de redução da queima da cana-de-açúcar

Diante dos impactos causados pela queima da palha da cana-de-açúcar, políticas de redução para eliminar totalmente essa prática vêm sendo implementadas no estado de São Paulo, impostas por meio de leis. Um exemplo é a Lei Estadual 11.241/02, regulamentada pelo Decreto nº47.700 de 11 de março de 2003 que impõe a eliminação gradativa da queima da palha em áreas mecanizáveis até 2021 e em áreas não mecanizáveis até 2031, com declividade superior a 12% e ou menor que 150 hectares, substituindo pela mecanização. Posteriormente, foi assinado em 4 junho de 2007, pelo governo de São Paulo, o Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético paulista, determinando a antecipação dos prazos legais para o fim da despalha da cana por meio do uso de fogo para 2014 nas áreas mecanizáveis e 2017 para as áreas não mecanizáveis (MATOS et al., 2014).

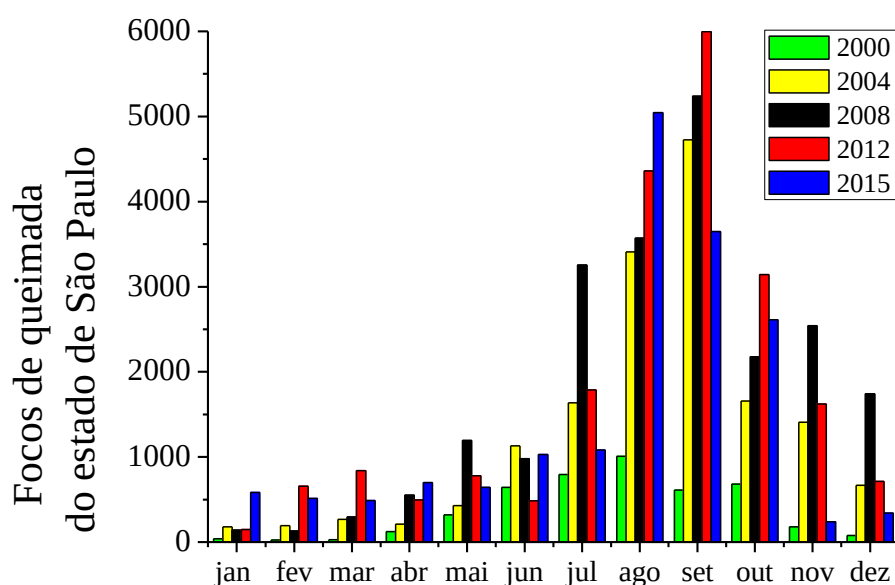
A queima da palha de cana deixará de ocorrer no campo, porém resíduos da planta, por possuírem alto poder energético, continuarão a ser queimados em usinas de geração de energia térmica (OLIVEIRA., 2007). A emissão resultante deste processo e suas possíveis consequências ambientais ainda não foram reconhecidas como potencial problema a ser acompanhado pela agência de controle ambiental do estado. E a palha da cana ainda continuará a ser queimada no restante do país. É necessário, portanto, estabelecer uma política eficiente de controle das queimadas em todo território nacional (MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008).

Redução significativa da queima da palha de cana tem sido constatada segundo dados publicados pelo governo do estado de São Paulo, passando de 34,2% (safra 2006/2007) para 10% (safra 2014/2015) (ETANOL..., 2016). Porém, dados do número de focos de queimada mostram uma tendência de aumento nos últimos anos (Figura 5). Certamente porque os dados relativos pouco informam já que a extensão da área de produção está em constante crescimento. Comparando o número de focos do ano de 2002, antes da implementação da lei de redução das queimas com os dados de 2015, quando já não era mais permitida a queima em áreas mecanizáveis, esse aumento corresponde a 300%. Isso demonstra que as queimadas ainda são significativas no estado de São Paulo, merecendo destaque como forte contribuinte de poluentes proveniente do processo de combustão. Esse número

elevado também se deve à expansão da área plantada e aos focos acidentais em áreas de reserva.

O elevado número de focos de queimada no período de safra, associado ao período mais seco, agrava não somente os problemas relacionados à saúde, devido à qualidade do ar, mas também ao ambiente, que é drasticamente alterado.

Figura 5. Número de focos de queimada do estado de São Paulo, nos anos de 2002, 2004, 2008, 2012 e 2015.



(Fonte: INSTITUTO..., 2016).

Em paralelo, o desenvolvimento industrial está se deslocando para o interior do estado de São Paulo, aumentando emissões de gases e partículas de origem industrial, afetando, possivelmente, a distribuição e a composição do aerossol.

A mecanização da colheita da cana-de-açúcar é também um fator de forte emissão de gases e partículas e que pode modificar a composição do aerossol atmosférico com relação a espécies características da emissão por motores a diesel e ressuspensão de poeiras. Porém, como isso pode ocorrer ainda deve ser objeto de estudo futuro. Tomando como exemplo apenas o nitrato atmosférico, a emissão desse composto pode aumentar devido ao uso intenso de colheitadeiras mecânicas e de termo geradores de energia elétrica.

Estudos tem revelado que o processo de fertilização assim como a maior cobertura de solo também estão contribuindo para maior emissão de N_2O . Elevados níveis de N_2O são encontrados principalmente após eventos de chuva nas semanas seguintes a aplicação do fertilizantes (VARGAS et al., 2014, SOARES et al., 2015). No Brasil o N_2O é o mais importante gás de efeito estufa emitido a partir de solos agrícolas, e é um dos gases responsáveis pelo aquecimento global em cerca de 298 vezes maior que o CO_2 (SOARES et al., 2015). Acreditamos que NH_3 e NO que fazem parte do processo biológicos existentes no solo sejam igualmente emitidos.

A quantidade e composição dos microconstituintes da atmosfera sobre o interior do estado de São Paulo é um reflexo da intensidade de emissão de cada uma das atividades (atividades agrícolas e indústrias, atividades urbanas, atividades relacionadas a transportes e ressuspensão de poeira pelo vento).

O estado de São Paulo possuía um produto interno bruto de R\$ 726 bilhões de reais no ano 2005 e em 2009 passou a R\$ 1,1 trilhão de reais segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (INSTITUTO..., 2015). Desta forma, este forte crescimento econômico refletiu diretamente nas atividades econômicas e possivelmente o mesmo ocorreu na atmosfera e no ambiente. Porém se isto ocorreu de forma significativa ainda não foi reconhecido como tal, seja pela população ou pela ciência. No entanto, é importante que possíveis mudanças sejam reconhecidas antes que estas resultem em maiores problemas ambientais.

Prever e entender o processo de mudanças no ambiente resultante de modificações na atmosfera é bastante complexo. Não só o aumento, mas a diminuição da emissão pode afetar o ambiente. O aumento da emissão de gases ácidos, como SO_2 e o NO_2 , resultado da queima maior de combustíveis pode acidificar a chuva. A pavimentação de estradas de terra resulta na menor ressuspensão de poeiras contendo cátions básicos e pode agravar o problema. Mudanças no ciclo das chuvas também podem ocorrer por mudanças na atmosfera, uma vez que os aerossóis podem atuar como núcleo de condensação para formação de nuvens (CCN). A propriedade de uma partícula na atmosfera de atuar como CCN depende do diâmetro médio da partícula e da composição química. Este tipo de mudança pode afetar a formação de chuva e até a disponibilidade de água potável e de uso geral.

2 OBJETIVOS

Estudos são necessários para melhor entender como a atmosfera irá responder ao atual conjunto de situações enfrentadas pelo interior do estado de São Paulo. Este trabalho vem, portanto, apresentar a atual situação em termos de distribuição de partículas, composição química, bem como essas condições contribuem para os processos de nucleação.

Este trabalho teve três objetivos:

- (1) Avaliar como ocorrem os processos de nucleação e crescimento dos aerossóis na região;
- (2) Estudar como essas partículas participam dos processos de nucleação e formação de aerossóis;
- (3) inferir sobre as mudanças da composição química do aerossol que ocorreram com o avanço no processo de mecanização da colheita da cana-de-açúcar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Um grande conjunto de aspectos teóricos e experimentais fornecem subsídios para a caracterização e mapeamento de um modelo para a região. Para tanto neste trabalho foram avaliadas algumas variáveis como a composição iônica, variáveis meteorológicas e monitoramento da distribuição numérica das partículas dentro de um intervalo de tempo que possibilitou análise sazonal e temporal. Nesta seção serão descritas as coletas, instrumentações e análises necessárias para a realização dos objetivos propostos.

3.1 Localização da área de estudo

A região de estudo foi o município de Araraquara localizada na região central do estado de São Paulo, 21° 47' 37" (latitude sul) e 48° 10' 52" (latitude oeste) que possui altitude média de 646 metros em relação ao nível do mar e está a aproximadamente 270 km de São Paulo. Araraquara possui uma área territorial de 1.003,625 km² com uma densidade demográfica de 207,90 hab/Km² de acordo com o censo 2010 e uma população estimada em 2014 de 224.304 habitantes (INSTITUTO...,2014b; PREFEITURA...,2014).

A aquisição de dados e as coletas de aerossol foram feitas no interior do Campus da Faculdade de Ciências e Letras da Unesp de Araraquara que está a oeste da cidade e acerca de 1 km do limite urbano a aproximadamente 4km a sudoeste do centro da cidade (Figura 6). A autoestrada que corta o município no sentido norte sul é a linha física do limite urbano leste da cidade. O Campus está cercado por área de produção de cana ou pastagem de gado.

Figura 6. Localização do local de medidas (A) no estado de São Paulo.



3.2 Dados meteorológicos

O local de amostragem dispõe de uma mini estação meteorológica com sensores: umidade e temperatura (Campbell HMP50 Científica); velocidade e direção do vento (MetOne 034A); pluviômetro (Texas Eletrônica TE525); piranômetro (Campbell Scientific LP02) e pressão barométrica (Campbell CS100 Scientific). A estação ainda dispõe de monitores contínuos de gases NO_x (Thermo Environment, 42C) e O_3 (Thermo Environment, 49i).

Os dados coletados pelos equipamentos foram continuamente adquiridos a cada 10 minutos. Os sensores meteorológicos foram controlados usando um *datalogger* Campbell Scientific CR1000, programado usando o software Short Cut. Os dados armazenados foram transferidos para um computador portátil usando PC200W v.3.3. Os sensores ou os amostradores dos equipamentos foram instalados no telhado da estação de coleta a cerca de 5m de altura.

3.3 Trajetórias de massas de ar

As trajetórias de massa de ar que chegavam ao local de coleta foram calculadas para um período previamente estipulado usando o National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) HYSPLIT 4 (Hybrid Single Particle

Lagrangian Intergrated Trajectory Model). O ponto de chegada das trajetórias foram estipulados para altura de 100 m acima do solo. As trajetórias calculadas e traçadas corresponde a períodos ascendentes de 24 horas.

3.4 Detecção dos focos de queimadas

Um parâmetro da intensidade do número de focos de queima de biomassa no estado de São Paulo e regiões adjacentes foram obtidos pelo número total de focos de queimada detectado por sensores a bordo dos satélites EOS, NOAA, GOES e MSG (INSTITUTO..., 2016). Estes dados fornecem uma indicação da frequência relativa de focos, em vez do número absoluto de incêndios já que um mesmo foco pode ser detectado por mais de um satélite.

3.5 Coleta de aerossol e análise da composição iônicas solúvel

As coletas de aerossol foram divididas em dois períodos, sendo na primeira parte utilizado amostrador de grande volume (High vol) com especiação de tamanho de partículas a fim de comparar a composição iônica com a distribuição de partícula e na segunda parte foi utilizado amostrador MOUDI com especiação de tamanho de partículas, idêntico ao utilizado em estudos anteriores, buscando uma comparação mais autêntica sobre a composição química do aerossol coletado no período de queima da palha da cana-de-açúcar intensiva com o aerossol coletado em um momento mais atual quando o processo de mecanização da colheita já foi implementado na maior parte da região.

3.5.1 Coletor de grande volume

As coletas de agosto 2011-novembro 2012 foram feitas usando coletor de grande volume (TE-5000 TSP, Tisch Environmental) a uma vazão de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, utilizando filtros de fibra de vidro (Whatman, 25,2 x 20,2 cm) sem calcinar (Figura 7). Nesse coletor as partículas são segregadas por processo de impactação de cascata com 6 estágios (incluindo filtro backup, com cortes aerodinâmicos de estágios individuais de partículas) (Tabela 1). No processo de segregação de partículas, as partículas menores são mais eficientes em

contornar obstáculos do que as partículas grandes assim as partículas maiores ficam retidas ao se impactarem nos primeiros filtros e as mais finas conseguem contornar sendo impactadas somente nos estágios de impactação subsequentes.

Figura 7. Coletor de grande volume. (a) Coletor de grande volume em funcionamento (b) Placas de impactação em detalhe.



Tabela 1. Faixas de tamanho de partícula do coletor de grande volume

Estágio	Intervalo de tamanho de partícula (μm)
1	7,2 -
2	3,0 – 7,2
3	1,5 – 3,0
4	0,95 – 1,5
5	0,49 – 0,95
6	< 0,49

O tempo de coleta foi de aproximadamente 24 horas por ser representativo das variações de concentrações diurnas e noturnas com exceção para maio de 2012 que foram realizadas coletas sequenciais de 12 horas em um estudo de caso. O tempo de coleta de cada amostra será descrito adiante.

A comparação da distribuição do tamanho de partícula a sua composição com relação à concentração dos íons solúveis na fase inicial deste trabalho foi limitada a partículas de menor tamanho. Desta forma foram

analisadas apenas a coleta correspondente a fração 6 ($< 0,49 \mu\text{m}$). Após a coleta os filtros de cada estágio foram expostos e dobrados ao meio, embrulhados em papel alumínio e colocados em sacos plásticos individuais que foram então armazenados em freezer a -14°C até o momento da análise. Foram realizadas um total de 27 coletas de amostras nesse período.

3.5.2 Coletor MOUDI

As amostragens de outubro 2014 até setembro 2015 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 aerodinâmico (Figura 8 a) e b)). 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% (d_{50}) para os estágios do impactador estão listados na Tabela 2. As partículas não coletadas nestes estágios ficam retidas no último filtro (After Filter, AF, $d_{50} \leq 0,05 \mu\text{m}$, de acordo com a curva de eficiência de coleta) (Figura 9).

Figura 8. Coletor MOUDI. (a) MOUDI com 12 estágios; (b) Diagrama interno de um impactador de cascata MOUDI.

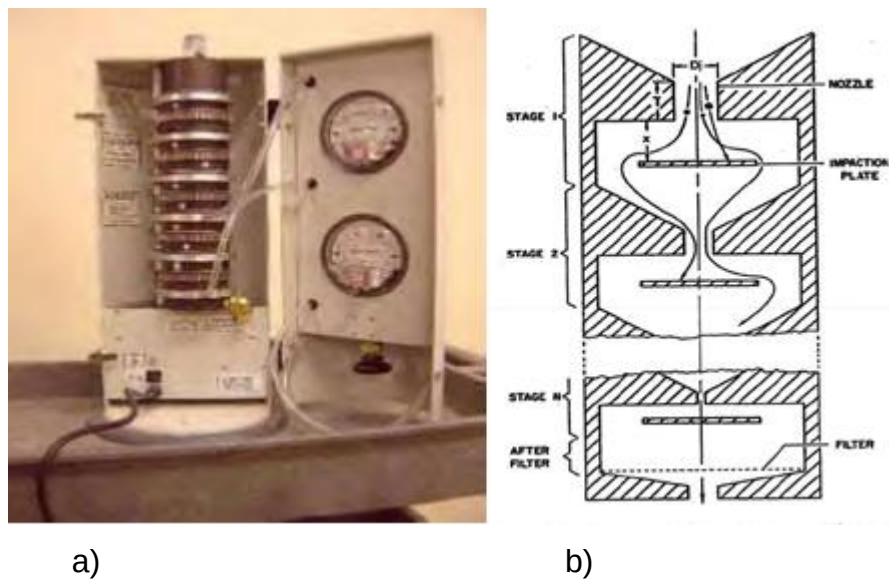
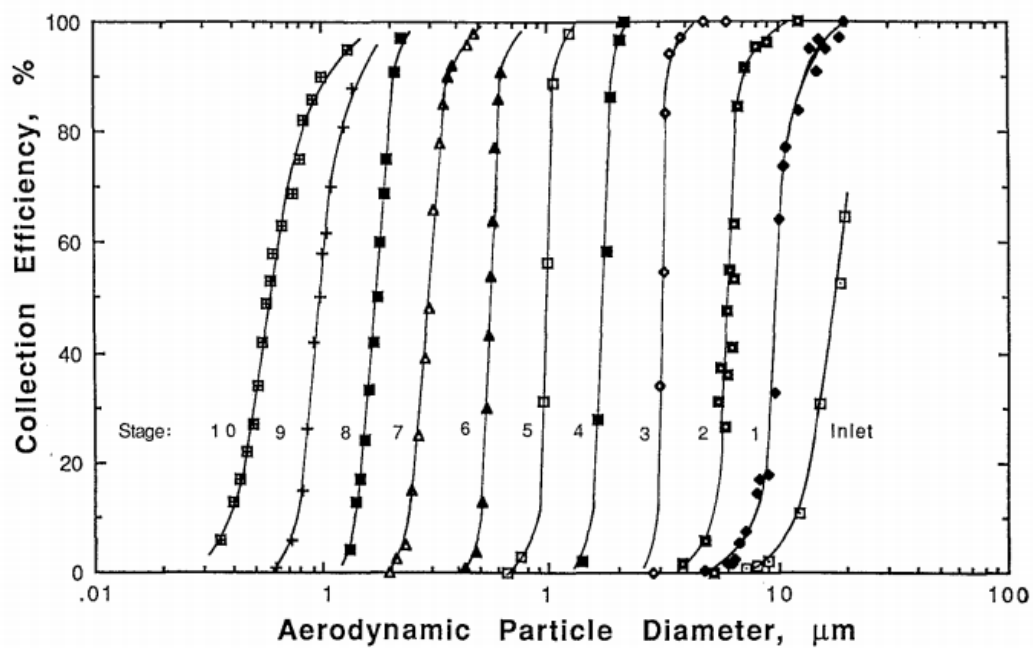


Figura 9. Curva de eficiência de coleta do aerossol no MOUDI



Fonte: MARPLE, RUBOW E BEHM, 1991.

Tabela 2. 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

O período de coleta foi estabelecido de 7 dias e os filtros utilizados em cada estágio do impactador para depósito das partículas foram de teflon (PTFE), de 1 μm com 47,0 mm de diâmetro. A vazão do ar amostrado foi mantida entre 19 e 21 L min^{-1} . Ao final da amostragem os filtros foram dobrados ao meio e colocados individualmente em embalagens de polietileno tipo “*zip lock*” e armazenadas em freezer a -14°C até o momento da análise. Foram realizadas um total de 34 coletas neste período.

3.6 Extração dos íons solúveis em água das amostras

Para extração dos íons solúveis presentes na composição do aerossol amostrado foi feita a solubilização das espécies em água e agitação mecânica. Para as amostras obtidas por coletor de grande volume em filtro de fibra de vidro cortou-se uma porção equivalente a 4 cm^2 de cada filtro. Esta alíquota foi colocada em tubo falcon de 50 mL, o qual foi adicionado 10,0 mL de água deionizada.

Para as amostras obtidas por coletor MOUDI, o filtro inteiro de 47 mm de diâmetro de teflon foi colocado em tubo falcon de 50 mL, ao filtro foi adicionado

0,5 mL de álcool isopropílico para minimizar o caráter hidrofóbico do filtro e posteriormente 9,5 mL de água deionizada.

Os tubos falcon contendo as amostras e água foram submetidas à agitação mecânica por 40 minutos. Na sequência foi feita a filtração com membrana hidrofílica de porosidade 0,45 µm Millipore para retirar o material particulado com dimensões acima da porosidade da membrana. As soluções foram então submetidas à determinação cromatográfica.

3.7 Determinação dos íons por cromatografia

3.7.1 Condições cromatográficas

As espécies iônicas analisadas foram: sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), fluoreto (F^-), acetato (H_3CCOO^-), 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, sendo que neste trabalho foram utilizados quatro diferentes equipamentos.

Inicialmente dispunhamos de um cromatografo de íons Dionex DX-120 que possui sistema isocrático impossibilitando a separação de acetato e formiato mas que apresentava boa separação para os cátions analisados. Devido a falta de peças de reposição do equipamento, foi adquirido e instalado, um cromatografo de íons Thermo Scientific ICS 5000 capilar com comutação de colunas. Porém devido a problemas apresentados no funcionamento do equipamento, ele passou a operar apenas para análise de ânions. Constatado que o defeito do equipamento era de fabricação a representante do equipamento atendeu ao pedido de troca de equipamento. Devido a morosidade do processo de importação de um novo equipamento, recebemos por empréstimo um equipamento modelo Thermo Scientific ICS 2100 isocrático. Posteriormente após finalizado os trâmites da importação e instalação passamos a operar o novo equipamento o cromatografo de íons ICS 5000 Thermo Scientific de coluna 2,0 mm.

Portanto as análises das espécies iônicas foram divididas entre os diferentes cromatografos. Para as coletas realizadas com coletor de grande volume utilizou-se para cátions cromatografo de íons Dionex DX-120 e para ânions utilizou-se cromatografo de íons Thermo Scientific ICS 5000 capilar. Nas

amostras provenientes de coletor MOUDI foram analisados os ânions no cromatografo de íons ICS 2100 e os cátions no cromatografo de íons ICS 5000 analítico. Todos os cromatografos utilizaram o mesmo software Chromeleon 6.8.

O cromatografo de íons Dionex DX-120 possui sistema de eluição isocrático, supressão autorregenerativa, detecção por condutividade e sistema automático de amostragem (Dionex AS-40), com coluna guarda IonPac CG12A (4 x 50 mm) e coluna CS12A (4 x 250 mm) e supressora CRS 300 4mm. O eluente utilizado foi ácido sulfúrico 12 mmol L⁻¹ a uma vazão de 0,75-0,80 mL min⁻¹ com tempo de corrida de 15 minutos.

O cromatografo de íons Thermo Scientific ICS 5000, possui detector condutimétrico capilar, supressora auto regenerante capilar ACES300 e gerador de eluente EGC-KOH, com programa de eluição gradiente 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). Coluna capilar IonPac AS-19 (0,4 x 250 mm) e coluna guarda AG-19 (0,4 x 50 mm), vazão de 0,010 mL min⁻¹, tempo de corrida de 30 minutos e sistema automático de amostragem (Dionex AS-AP).

O cromatografo de íons Thermo Scientific ICS 2100 possui coluna guarda IonPac AG22 (4 x 50 mm) e coluna AS22 (4 x 250 mm). Como eluente utilizou-se solução tampão Na₂CO₃/NaHCO₃, com respectivas concentrações 4,5 mmol L⁻¹ e 1,4 mmol L⁻¹, a uma vazão de 1mL min⁻¹, com tempo de corrida de 22 minutos e sistema automático de amostragem (Dionex AS-AP). Devido ao modo isocrático não foi possível a separação do fluoreto e acetato não sendo possível assim sua quantificação (Figura 10).

Cromatografo de íons Thermo Scientific ICS 5000 analítico, com coluna guarda IonPac CG12A (2 x 50 mm) e coluna CS12A (2 x 250 mm). O eluente utilizado foi ácido metanosulfônico 20 mmol L⁻¹ a uma vazão de 0,250 mL/min com tempo de corrida de 17 minutos e sistema automático de amostragem (Dionex AS-AP). O cromatograma apresentou boa resolução dos cátions (Figura 11).

Figura 10. Cromatograma dos ânions utilizando cromatografo Thermo Scientific ICS 2100, sistema isocrático, eluente: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 2,4:1,6 mmol L^{-1} , vazão 1,0 mL min^{-1} .

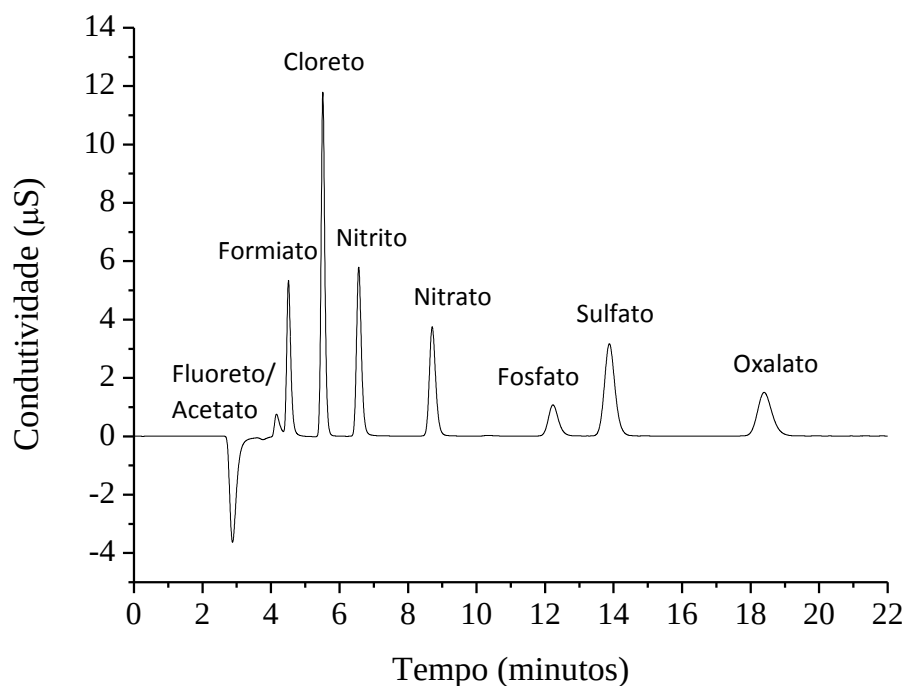
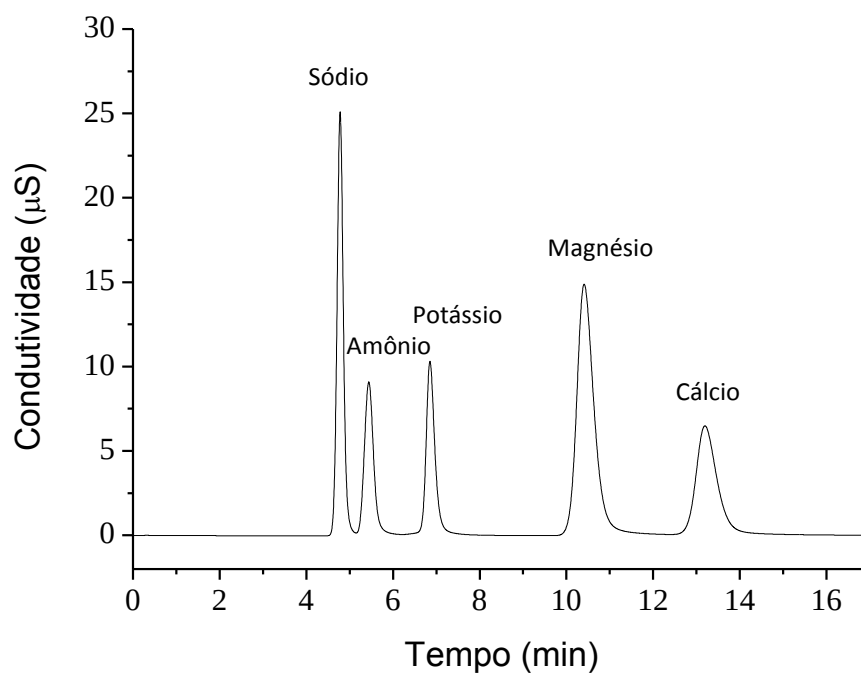


Figura 11. Cromatograma dos cátions utilizando cromatografo Thermo Scientific ICS 5000 analítico, sistema isocrático, eluente $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ 20 mmol L^{-1} , vazão 0,25 mL min^{-1} .



No preparo de todas as amostras e padrões foi utilizada água milli-Q Millipore (resistividade 18 MΩ), assim como também no procedimento de lavagem da vidraria. Os padrões foram preparados com reagentes de grau analítico (J.T. Baker) a partir de sais dos respectivos íons, sendo NaCl, NH₄Cl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, NaF, CH₃COONa, HCOONa, NaNO₂, NaNO₃, Na₂SO₄, NaH₂PO₄, Na₂C₂O₄, em concentrações de 1000 mg L⁻¹. A curva de calibração foi construída no intervalo de 0,2 - 3 mg L⁻¹, contendo sete pontos em triplicata para cada íon.

3.7.2 Figuras de mérito analítico

As figuras de mérito analítico correspondente a cada equipamento estão dispostas nas tabelas, sendo para o cromatógrafo de íons Dionex DX-120 (Tabela 3); cromatógrafo de íons Thermo Scientific ICS 5000 capilar (Tabela 4); cromatógrafo de íons ICS 2100 Thermo Scientific (Tabela 5) e cromatógrafo de íons ICS 5000 Thermo Scientific analítico (Tabela 6).

O limite de detecção foi calculado usando o seguinte parâmetro:

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde *s* refere se refere ao desvio padrão dos brancos de campo e *S* é a inclinação da curva de calibração. Os brancos de campo provenientes de coletor de alto volume totalizaram em 6 amostras e os brancos de campo provenientes de coletor MOUDI em 24 amostras. Para o cálculo de limite de quantificação (LQ) foi adotado o critério de menor concentração que pudesse ser quantificada com precisão, exatidão (RSD ≤ 20%). A concentração de 0,2 mg L⁻¹ foi a menor concentração que possibilitou a observação de todos os íons, sendo assim estabelecido como o LQ para evitar falso positivo.

Tabela 3. Parâmetros de mérito analítico do método obtidos através do cromatógrafo de íons Dionex DX-120

	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00
Curva Analítica	2,23 (±0,06) [Na ⁺] + 0,42 (±0,09)	0,95 (±0,03) [NH ₄ ⁺] + 0,27 (±0,05)	1,61 (±0,01) [K ⁺] - 0,01 (±0,01)	4,40 (±0,02) [Mg ²⁺] - 0,12 (±0,03)	2,70 (±0,04) [Ca ²⁺] + 0,21 (±0,06)
Desvio Padrão da Curva (RSD)	0,217	0,108	0,030	0,046	0,143
R ²	0,991	0,987	0,999	0,999	0,997
n	11	11	11	11	11
F	1269	950	34559	60594	4280
LD (mg L ⁻¹)	0,09	0,11	0,01	0,03	0,08
LQ (mg L ⁻¹)	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Erro Relativo(%)*	10,2	10,9	0,44	0,36	3,00
C.V (%)*	0,01	0,14	0,09	0,14	0,45

*Cálculo utilizando concentrações nominais de 0,8 mg L⁻¹

Tabela 4. Parâmetros de mérito analítico do método obtidos através do cromatógrafo de íons ICS 5000 capilar.

	Fluoreto	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Oxalato
Faixa de trabalho (mgL-1)	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00
Curva Analítica	y=0, 63 (±0,01) [F-] - 0,03 (±0,02)	y=0, 12 (±0,01) [H3CCOO-] - 0,01 (±0,01)	y=0, 23 (±0,01) [HCOO-] - 0,01 (±0,01)	y=0, 38 (±0,01) [Cl-] - 0,04 (±0,01)	y=0, 27 (±0,01) [NO2-] - 0,03 (±0,01)	y=0, 22 (±0,01) [NO3-] - 0,02 (±0,01)	y=0, 13 (±0,01) [PO42-] - 0,01 (±0,01)	y=0, 34 (±0,01) [SO42-] - 0,03 (±0,01)	y=0, 30 (±0,01) [C2O42-] - 0,02 (±0,01)
Desvio Padrão da Curva (RSD)	0,06	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01
R2	0,991	0,999	0,991	0,993	0,994	0,995	0,993	0,993	0,993
n	2203	1620	2219	2900	3049	3467	2685	2751	2708
F	2203	1620	2219	2900	3049	3467	2685	2751	2708
LD (mg L-1)	0,01	0,15	0,06	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08	0,01
LQ (mg L-1)	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Erro Relativo(%)*	3,02	3,81	0,74	5,09	1,36	5,98	2,46	3,74	3,98
C.V(%)*	0,16	0,45	0,80	0,86	1,06	1,82	1,34	0,69	0,64

*Cálculo utilizando concentrações nominais de 0,8 mg L⁻¹

Tabela 5. Parâmetros de mérito analítico do método obtidos através do cromatógrafo de íons ICS 2100 analítico.

	Formiato	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Sulfato	Oxalato
Faixa de trabalho (mgL ⁻¹)	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00	0,200 – 3,00
Curva Analítica	y = 0,23 (±0,01) [HCOO ⁻] + 0,02 (±0,01)	y = 0,51 (±0,01) [Cl ⁻] - 0,02 (±0,01)	y = 0,41 (±0,01) [NO ₂ ⁻] - 0,04 (±0,01)	y = 0,34 (±0,01) [NO ₃ ⁻] - 0,01 (±0,01)	y = 0,17 (±0,01) [PO ₄ ²⁻] - 0,02 (±0,01)	y = 0,46 (±0,01) [SO ₄ ²⁻] + 0,01 (±0,01)	y = 0,25 (±0,01) [C ₂ O ₄ ²⁻] - 0,01 (±0,01)
Desvio Padrão da Curva (RSD)	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
R ²	0,993	0,996	0,999	0,999	0,999	0,999	0,990
n	18	18	18	18	18	18	18
F	2740	4737	25421	13350	106704	137526	1924
LD (mgL ⁻¹)	0,146	0,227	0,081	0,113	0,143	0,069	0,132
LQ (mgL ⁻¹)	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Erro Relativo (%) *	4,38	4,98	1,81	1,33	0,72	0,42	10,6
C.V (%) *	5,6	0,25	0,14	0,07	0,85	0,38	0,20

*Cálculo utilizando concentrações nominais de 0,8 mg L⁻¹

Tabela 6. Parâmetros de mérito analítico do método obtidos através do cromatógrafo de íons ICS 5000 analítico.

	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	0,100 – 3,00	0,100 – 3,00	0,100 – 3,00	0,100 – 3,00	0,100 – 3,00
Curva Analítica	y = 1,34 (±0,02) [Na ⁺] + 0,25 (±0,03)	y = 0,70 (±0,02) [NH ₄ ⁺] + 0,19 (±0,03)	y = 0,83 (±0,01) [K ⁺] - 0,06 (±0,01)	y = 2,37 (±0,01) [Mg ²⁺] - 0,11 (±0,01)	y = 1,27 (±0,01) [Ca ²⁺] - 0,07 (±0,01)
Desvio Padrão da Curva (RSD)	0,09	0,01	0,02	0,02	0,02
R ²	0,996	0,983	0,999	0,999	0,999
n	21	21	21	21	21
F	5068	1241	38866	195507	52265
LD (mg L ⁻¹)	0,09	0,01	0,17	0,01	0,16
LQ (mg L ⁻¹)	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Erro Relativo (%)*	16,5	15,5	0,70	0,71	0,94
C.V (%)*	1,08	0,72	0,60	0,86	0,79

*Cálculo utilizando concentrações nominais de 0,8 mg L⁻¹

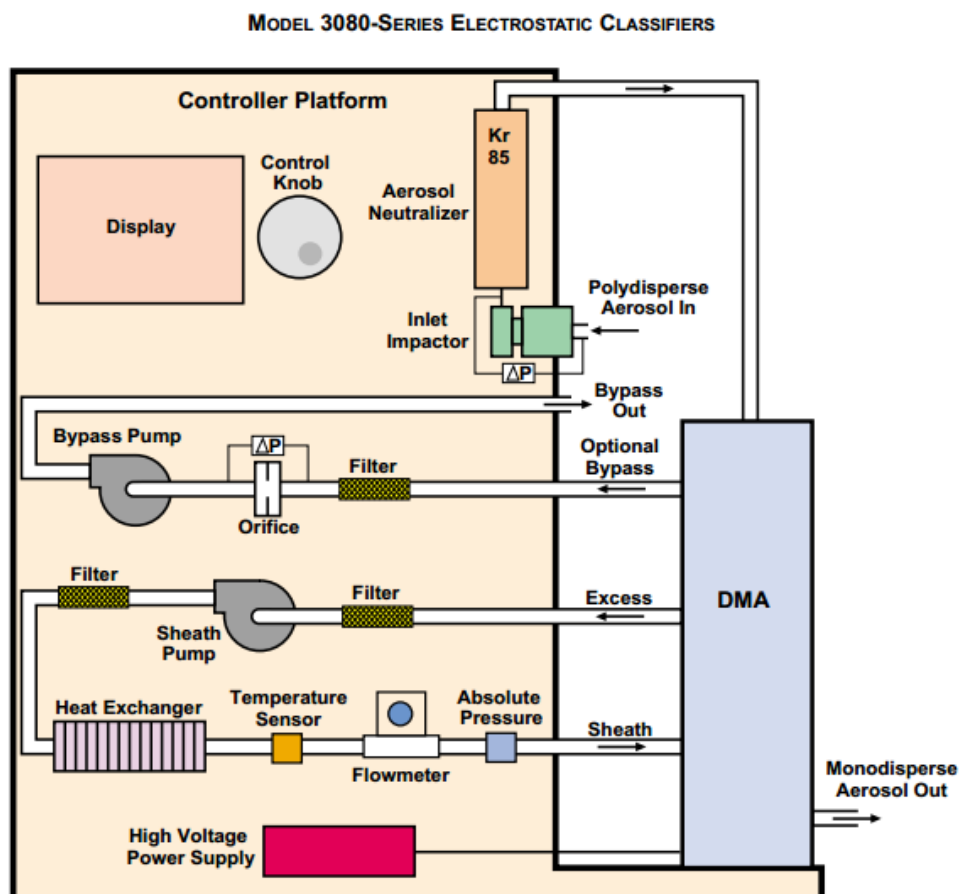
3.8 Distribuição numérica das partículas através do equipamento Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Para o monitoramento de distribuição da concentração em termos de número de partículas nanométricas por volume foi utilizado um classificador de tamanho de partículas por mobilidade elétrica (DMA – Differential Mobility Analyzer, TSI modelo 3080L), conectado a um contador de condensação de partículas (CPC, TSI modelo 3775), operando em configuração SMPS.

O princípio de funcionamento do equipamento pode ser descrito reduzidamente como: as partículas entram por aspiração do ar em modo polidispersivo no sistema onde sofrem um corte das partículas maiores que 10 μm . Na sequência passam por um sistema de secagem, a base de sílica, que reduz a umidade dessas partículas. A passagem do ar ocorre em tubo e por processo de difusão ocorre a secagem. Este sistema de secagem possui como vantagem não requerer ar seco e como desvantagem que a sílica impregnada com água precisa ser trocada com frequência.

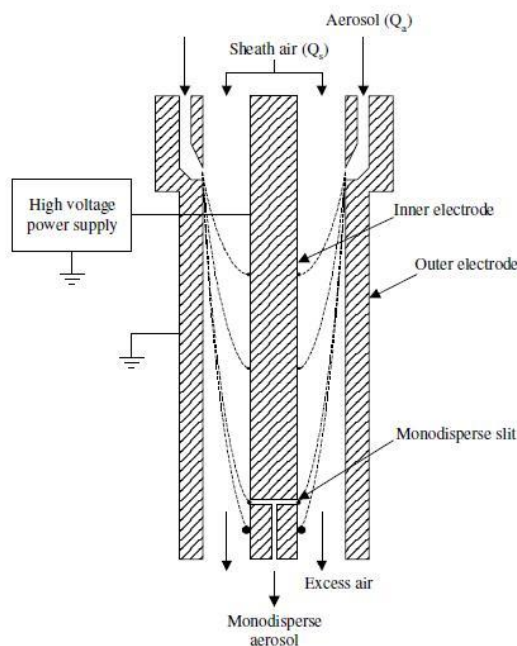
Em seguida a amostra de aerossol passa por um impactador, retirando as partículas maiores que o DMA não é capaz de distinguir e então são neutralizadas por uma fonte radiativa de Kr 85, levando à distribuição de cargas conhecidas. Em seguida, as partículas neutras e as carregadas entram no DMA, o qual as separa conforme a mobilidade elétrica de acordo com a tensão no DMA (Figura 12).

Figura 12. Esquema de funcionamento do DMA (TSI Modelo 3081L)



O DMA contém um cilindro interno carregado negativamente de modo que as partículas de carga negativa são repelidas e depositadas na parede do instrumento. As partículas neutras são levadas pelo vazão de ar. Aquelas de carga positiva movem-se rapidamente em direção ao cilindro. As partículas que possuem a trajetória correta para sair do DMA são aquelas que apresentam uma mobilidade elétrica e que é inversamente proporcional ao tamanho da partícula e proporcional a sua carga elétrica (Figura 13).

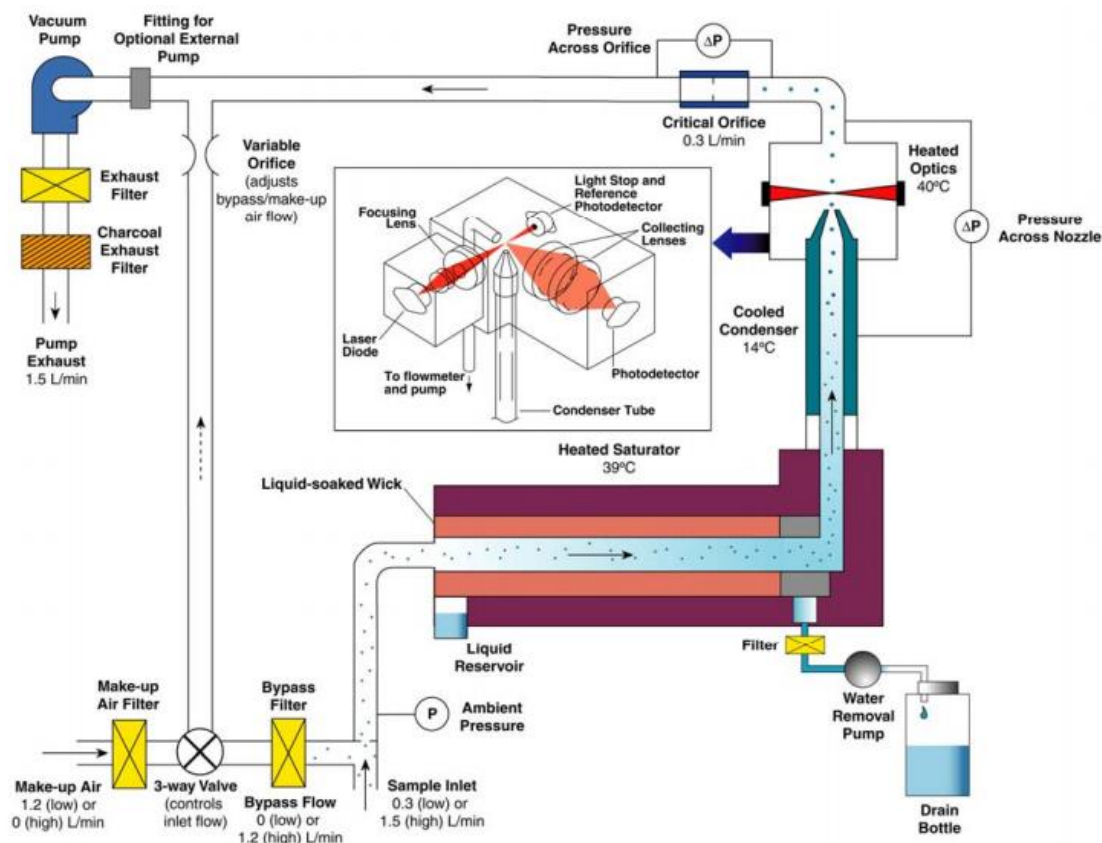
Figura 13. Esquema do sistema interno de um DMA (Differential Mobility Analyzer).



Depois de sair do DMA, as partículas entram num contador CPC (Condensation Particle Counter), que mede a concentração de aerossóis naquela determinada faixa de tamanho. Variando exponencialmente a carga do cilindro interno, é possível medir a completa distribuição de tamanho com alta fidedignidade.

O contador CPC mede o número total de partículas, cuja distribuição numérica de tamanho corresponde a partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que $1\mu\text{m}$. A medida óptica de partículas nanométricas é difícil de ser realizada, uma vez que os diâmetros podem ser inferiores ao comprimento de onda da luz utilizada. Para contornar esta situação, a amostra passa por uma câmara saturada com vapor de butanol ligeiramente aquecido, e na sequência a amostra é resfriada, fazendo com que o butanol se condense sobre as partículas independentemente da composição química. Dessa maneira, são geradas partículas suficientemente grandes para serem medidas pela técnica de espalhamento de luz. Ao passar pelo contador ótico, cada partícula individualmente gera um pulso luminoso, que é registrado pelo instrumento a cada segundo (Figura 14).

Figura 14. Fluxo esquemático do Contador Óptico de partículas (CPC), modelo 3775.



O SMPS consiste, portanto na junção dos dois equipamentos o DMA e o CPC. O sistema é controlado por meio de software, que registra e armazena a distribuição de tamanho obtida. As distribuições de partículas são registradas e armazenadas pelo SMPS no intervalo de diâmetro médio de partícula entre 14,6 – 615,3 nm, com medidas a cada 10 minutos.

Em nossos experimentos, inicialmente no período de agosto 2011-novembro 2012 não foi utilizado o sistema de secagem prévia das partículas com sílica gel antes da entrada destas no DMA. Porém no período de maio 2014 até setembro 2015 as partículas passaram pelo sistema de secagem com sílica mantendo a umidade inferior a 40 %.

Na discussão que se segue, o termo “nucleação” se refere às partículas menores que 25 nm, “Aitken” se refere às partículas no intervalo de diâmetro (25 - 101,8 nm) e o termo “Acumulação” se refere às partículas de diâmetro maiores (101,9-615,3 nm).

3.9 Parâmetros das nuvens

Na região onde foram feitas as amostragens próximas ao solo, buscou-se conhecer possíveis efeitos do aerossol na formação de nuvens. Foram analisados dois parâmetros relacionados as nuvens sendo eles: o raio efetivo da gota da nuvem (r_e) e profundidade óptica da nuvem (τ). Estes dados foram obtidos a partir do sensor MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectrometer) instrumento presente a bordo dos satélites TERRA e AQUA de responsabilidade da NASA. Os arquivos de dados gerados por este instrumento são armazenados em banco contendo dados on-line, acessível em <http://ladsweb.nascom.nasa.gov>. O produto usado do satélite AQUA foi MYD03-Geolocation – 1km e MYD06_L2 – Level 2 cloud files associado com o geolocation files. Os dados de r_e e τ foram armazenados com 1km^2 pixel de resolução em uma área de cobertura de 47 km^2 escolhido por ser representativo da área de trabalho.

A passagem do satélite AQUA sobre a região do estudo ocorre entre 16h20 min-17h45 min UTC. Hora local corresponde a UTC-3. Os dados iniciais de r_e e τ foram reprocessados usando o MODIS Swath Reprojection Tool, a fim de reduzir os conjuntos de dados originais para subconjuntos correspondentes à área geográfica de interesse, definida como um retângulo descrito pela latitude/longitude: coordenada superior esquerda -21,0S; -49,0W e coordenadas inferior direita -22,75 S; -47,25W.

Após o reprocessamento, os dados foram acessados usando HDFView e transferidos para planilha no excel para posterior análise. Os valores médios, máximo, mínimo de r_e e τ foram calculados para a área de estudo para cada passagem do satélite (durante o dia cobertura de nuvens). Os pixels que estavam sem nuvens, ou continham valores negativos foram excluídos numericamente dos cálculos de r_e e τ , mas foram usados para estimar o percentual de cobertura de nuvens no horário da passagem do satélite.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do projeto serão apresentados em três sessões específicas sendo na primeira parte a caracterização das fontes da região, distribuição das partículas e a composição química ao longo do período estudado; na segunda parte como essas partículas participam dos processos de nucleação e qual a relação com as propriedades das nuvens e na terceira parte quais as alterações na concentração da composição iônica frente as mudanças nos processos de mecanização da colheita da cana-de-açúcar.

4.1 Parte I. Avaliação dos processos de nucleação e crescimento dos aerossóis na região de Araraquara-SP.

4.1.1 Condições meteorológicas

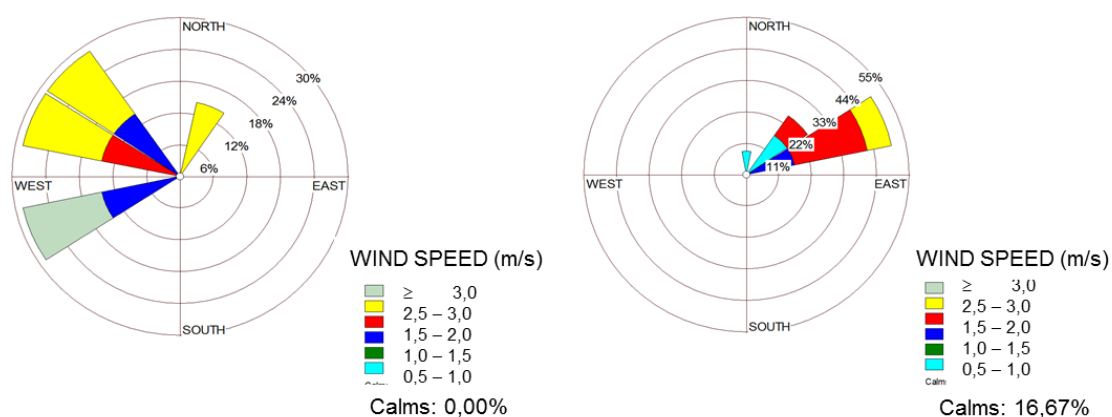
O local de amostragem no campus de Araraquara da Universidade Estadual Paulista está situado aproximadamente 1 Km a oeste do limite urbano da cidade de Araraquara, definida por uma rodovia que vai do noroeste ao sudeste (Figura 15). As massas de ar que chegam ao local passam tipicamente sobre plantações de cana-de-açúcar e pastagens bem como áreas urbanas e rodovias.

Figura 15. Localização do local de amostragem e principais fontes



O sítio de amostragem recebe ventos provenientes de área rural ou da rodovia além de transportar também produtos provenientes de emissões características da área urbana. No período noturno os ventos são de baixa velocidade ($1,8 \text{ m s}^{-1}$) e variam ao longo do ângulo de chegada de $30\text{-}80^\circ$ indicando como principal fonte a rodovia e a área urbana. Durante o dia a direção do vento é mais variada e a velocidade do vento é usualmente maior ($2,3 \text{ m s}^{-1}$), como pode ser observado nos dados apresentado na Figura 16, um exemplo de rosa dos ventos para o período diurno a) e noturno b).

Figura 16. Rosa dos ventos indicando a predominância dos ventos em 25/08/2014.



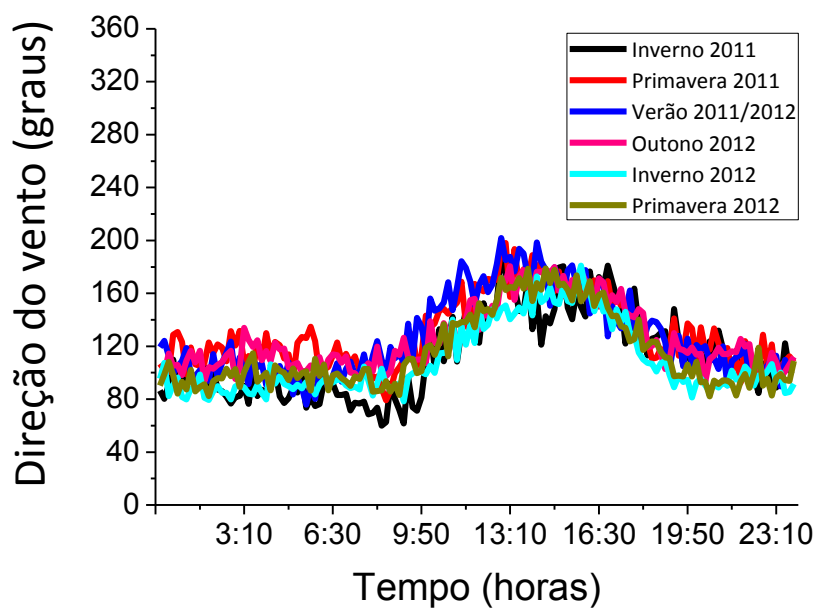
a) Diurno (10 às 17 hs)

b) Noturno (20 às 6 hs)

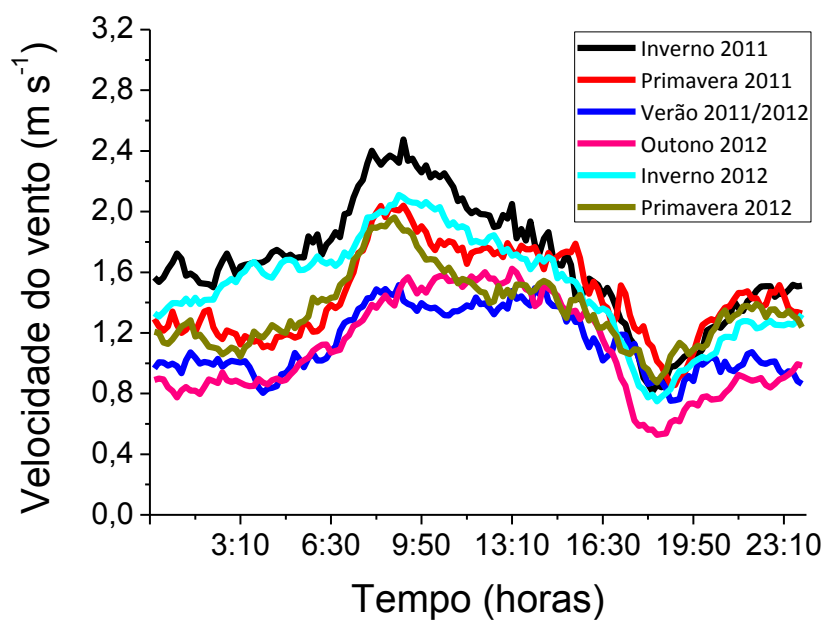
O clima e a meteorologia da região em estudo caracteriza-se por duas fortes diferenças sazonais. Os verões apresentam temperaturas elevadas (temperatura média de 29,6°C), com frequência de chuvas regulares (média 234,3 mm) e maior intensidade de radiação solar. No inverno, as temperaturas são mais baixas (média de 26,1°C), a precipitação é baixa (média de 30,5 mm) e baixa umidade relativa do ar ao longo do dia podendo cair abaixo de 20%. No caso das estações intermediárias, o outono é geralmente mais seco do que a primavera (precipitação média 50,1 e 154,4 mm respectivamente).

No presente trabalho, foram observadas tendências diurnas consistentes com relação a direção do vento para todas as estações, embora a velocidade do vento fosse maior no inverno e na primavera (Figura 17 a) e b)). As tendências diurnas em média para radiação solar foram semelhantes para todas as estações, com exceção do outono de 2012 (Figura 17 c)). A umidade relativa média foi menor no período de inverno especialmente em 2011 atingindo o mínimo de 6,7% em setembro de 2011 (Figura 17 d)).

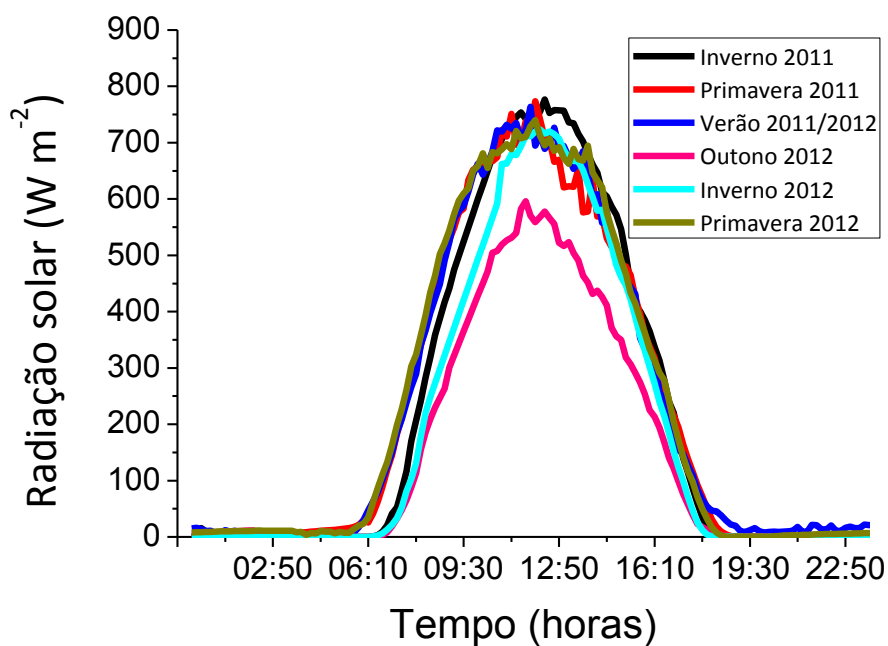
Figura 17. Condições meteorológicas para as diferentes estações estudadas no período de agosto 2011- novembro 2012.



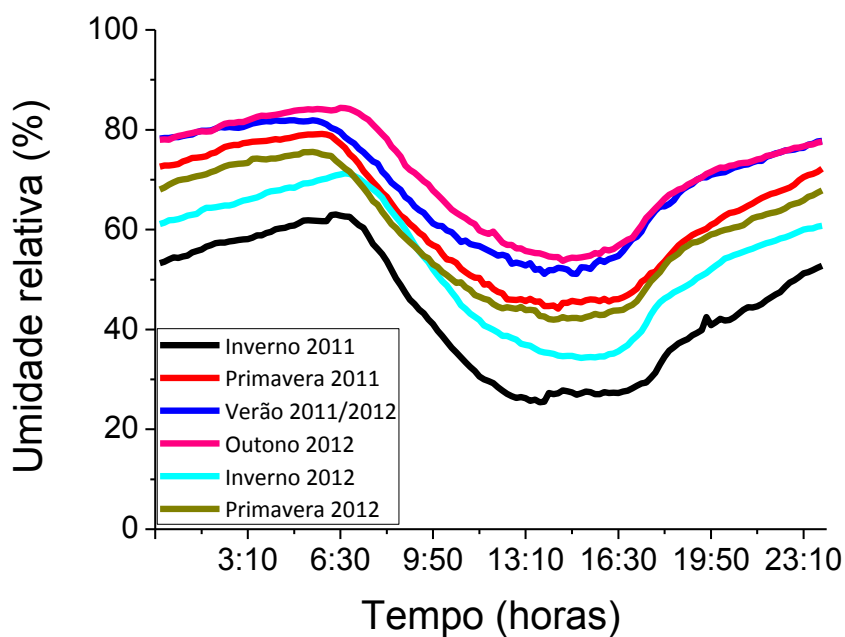
a)



b)



c)



d)

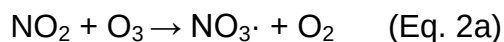
Em relação aos gases monitorados continuamente, foi observado que o ozônio apresentou maior concentração no inverno de 2011, período de intensa radiação solar e baixa umidade relativa, já o outono de 2012 foi a estação que apresentou a menor média de ozônio acompanhado da menor média de intensidade solar e maior umidade relativa (Figura 18). A presença de maior concentração de ozônio no inverno de 2011 quando comparado com as demais

estações veio precedida também de maior concentração de NO₂, uma vez que o NO₂ é o precursor na geração de O₃ (Eqs. 1a e 1b).



As concentrações de NO_x são claramente associadas a emissões antrópicas e também provenientes de processos naturais. Embora a fotólise de NO₂ seja a maior fonte de O₃ na região, ozônio pode permanecer por tempo relativamente longo, na alta troposfera onde seu consumo é menor, e ser transportado a favor do vento e ser injetado na baixa troposfera nas horas noturnas. Importante também ressaltar que a concentração de ozônio gerada na região é forte indicativo da presença de compostos orgânicos voláteis (COVs) que são diretamente responsáveis pela concentração de NO₂, resultado de reações fotoquímicas.

Na ausência de luz, os processos fotoquímicos cessam. Reações envolvendo espécies radicais assumem forte papel na química atmosférica. A combinação do O₃ com NO₂ leva a formação de radical nitrato que possui concentração significativa para desempenhar seu papel somente durante à noite, já que em presença de luz solar, o radical com a absorção de luz no visível sofre foto dissociação (Eq. 2a) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1999).



O radical NO₃· passa a ser responsável pela oxidação dos COVs presentes na atmosfera ou gerar ácido nítrico, segundo as reações:

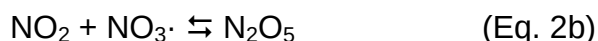
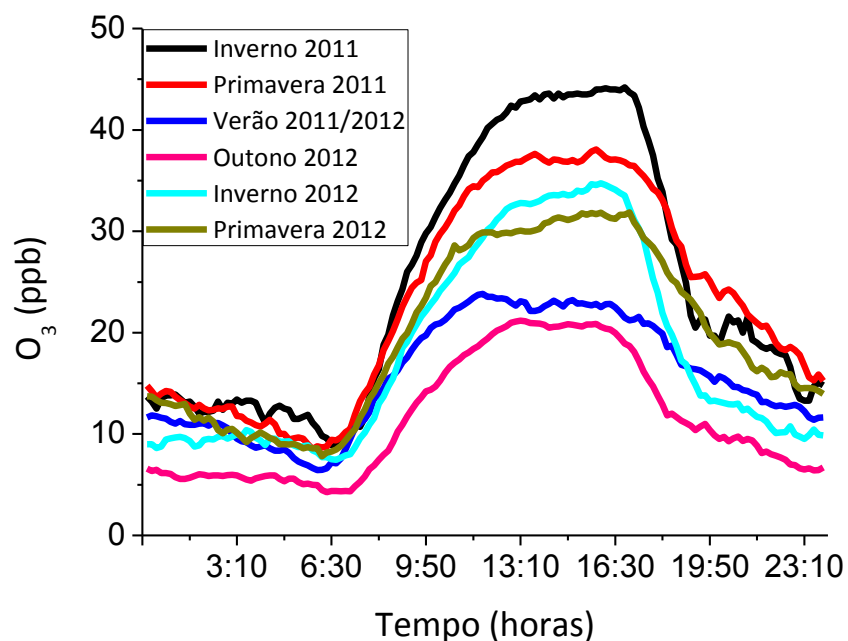
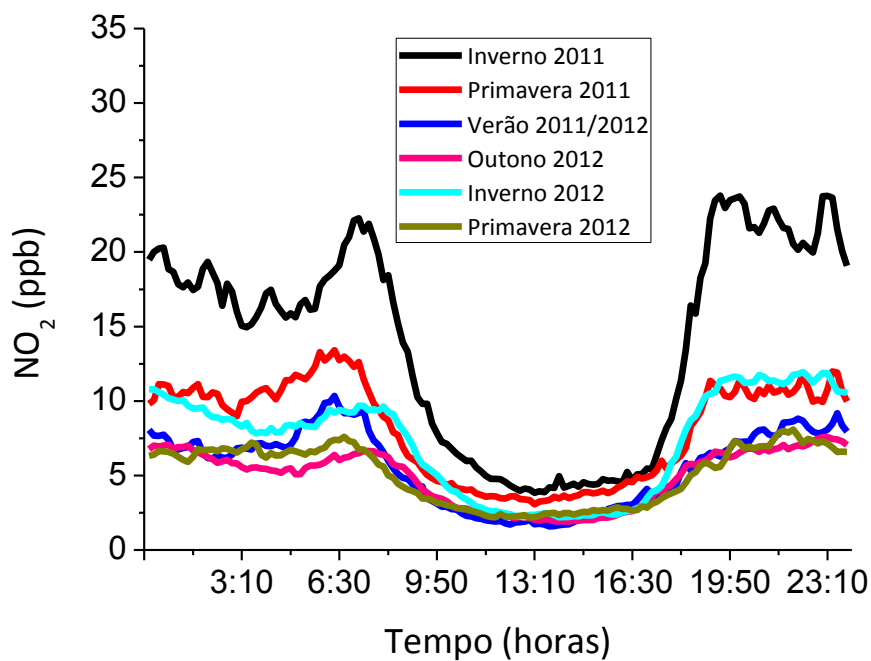


Figura 18. Concentração média em períodos de 10 minutos durante as estações entre agosto de 2011 – novembro 2012, a) Ozônio e b) Dióxido de nitrogênio.



a)



b)

As condições climáticas, boas estradas e centro de consumo, tornam a região propícia para o agronegócio ligado ao cultivo da cana-de-açúcar para produção de açúcar e etanol biocombustível. Isto porque as condições

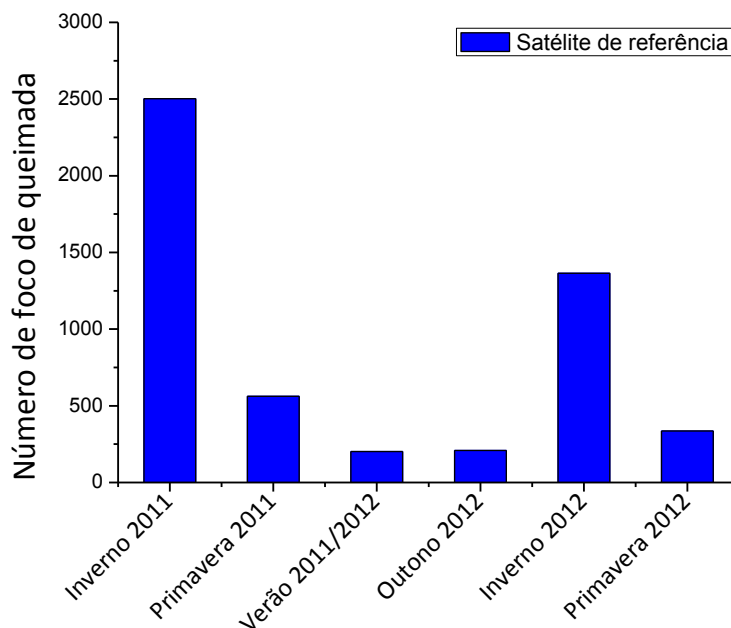
climáticas, garantem alta produtividade a este tipo de cultura agrícola, o produto é de fácil escoamento pelas rodovias que passam pela região e o consumo regional é intenso.

No caso da cana-de-açúcar, o período das chuvas (verão) favorece a formação e o crescimento das plantas e é quando a maioria das aplicações de fertilizantes são feitas. O excesso de nutrientes nitrogenados favorece os microorganismos que transformam as espécies de nitrogênio no solo e isto aumenta as emissões de compostos gasosos reduzidos e oxidados de nitrogênio (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008). A cana-de-açúcar madura é colhida entre abril e novembro, usando métodos mecanizados e manuais (período de safra). A prática da colheita manual com a queima resulta em emissões para a atmosfera de grandes quantidades de gases e partículas provenientes da queima de biomassa, enquanto que a colheita mecanizada é responsável pela emissão de gases e partículas características de motores à diesel. Ambos os métodos de colheita são associados com emissões diretas de partículas resultantes de processos de ressuspensão do solo (ROCHA et al., 2003, ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004).

Como o processo de colheita coincide com a ausência de chuvas, insolação intermitente e consequente baixa umidade do ar isto favorece o aumento da concentração de gases como NO_2 e ozônio. O vento, o processo mecânico do corte e grande movimento de veículos e máquinas sobre o solo seco favorece a emissão de partículas primárias.

Durante o período de estudo, o inverno de 2011 apresentou como característica ser muito seco com baixo volume de chuvas e elevado número de focos de queimada comparado com o inverno de 2012 (Figura 19). Estas condições resultaram em diferenças na concentração média do número de partículas em todas as faixas de tamanho. Possivelmente isto resultou nas mudanças que ocorreram nos processos de formação e crescimento de partículas nos respectivos anos. As variações sazonais observadas, não se repetem devido a variações diversas entre diferentes anos.

Figura 19. Número de focos de queimada em todo o estado de SP nos anos de 2011 e 2012.



4.1.2 Distribuições numéricas do aerossol

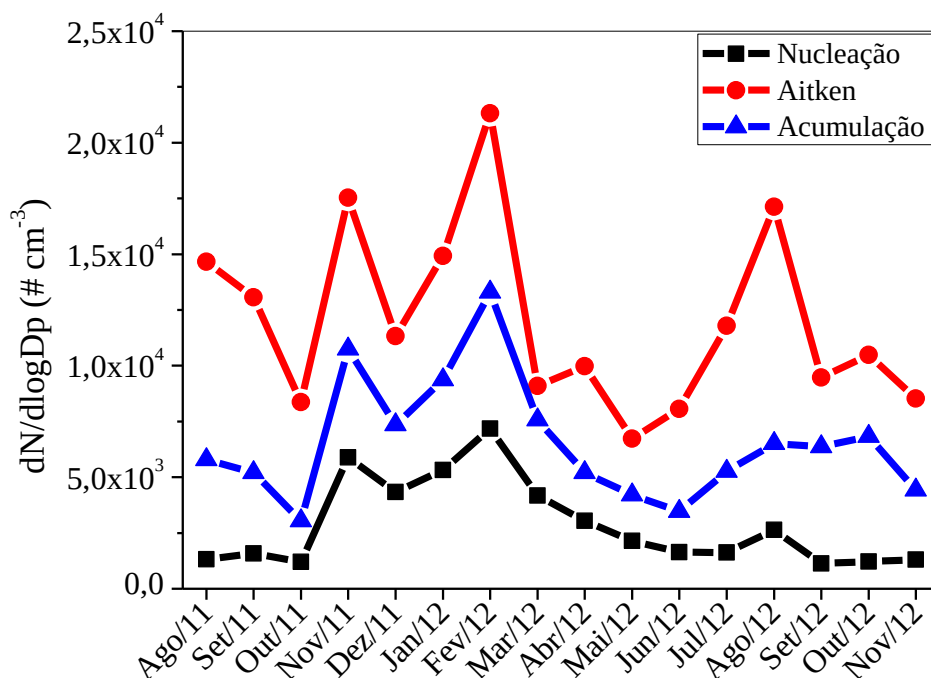
As distribuições numéricas das partículas foram monitoradas ao longo do período de agosto de 2011 até novembro de 2012. Neste período como não dispúnhamos do sistema de secagem com sílica, na entrada do DMA, as partículas entravam no sistema com a umidade ambiente. As partículas foram monitoradas de acordo com sua distribuição numérica e segregadas em três intervalos de tamanho para melhor discussão dos resultados, uma vez que esses intervalos de partículas representam diferentes processos que atuam na sua formação, crescimento e composição.

Durante o período de medidas a concentração numérica total de partículas na moda de nucleação (14,6-25nm) variou de $1,71$ a $5,18 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, moda de Aitken (25-100nm) entre $8,42 \times 10^{-2}$ a $3,17 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, e a moda de acumulação (100-615nm) de $2,60 \times 10^{-1}$ a $6,67 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$. Observa-se que as partículas na moda de Aitken apresentam a maior variação entre elas.

A concentração média mensal do aerossol nas três frações de tamanho está apresentada na Figura 20. A concentração numérica de partículas do modo de nucleação aumentou no verão, atingindo o máximo em fevereiro de 2012. Isso sugere que as condições durante do verão favoreceram a nucleação homogênea de novas partículas. A moda de acumulação apresenta picos no final da primavera seguido do verão (máximo em fevereiro) e no inverno (segundo maior pico entre agosto e outubro 2012). A primeira destas pode ser

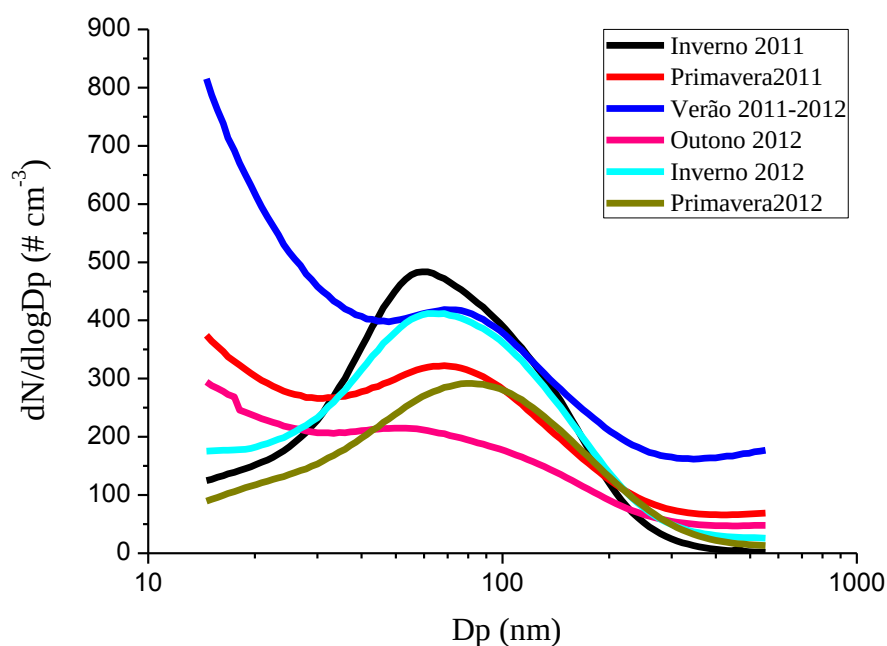
explicado por crescimento higroscópico no verão como reportado previamente (SILVA et al., 2013), e o segundo por maior formação de partículas devido a reações heterogêneas no inverno. A tendência sazonal da concentração numéricas das partículas da moda de Aitken são menos claras, embora tenha evidência de picos de concentração em ambos verão e inverno.

Figura 20. Concentração numérica média de aerossol nas modas de nucleação, Aitken, acumulação no período de agosto 2011- novembro 2012.



A média de distribuição numérica de aerossol determinada para a primavera de 2011 e verão de 2011/2012 e outono de 2012 mostra que o número de partículas no intervalo de tamanho de nucleação excede as partículas do modo de Aitken e acumulação. Em contraste durante o período de inverno o oposto é observado com o modo de Aitken predominando (Figura 21). O processo de nucleação e crescimento de partícula variou ao longo do ano, com o modo de nucleação e Aitken sendo favorecido no período úmido (verão) e seco (queima de biomassa) respectivamente. As condições atmosféricas durante o verão possivelmente favoreçam a formação de novas partículas. Observa-se que as partículas da moda de nucleação diminuem durante os períodos intermediários (primavera e outono). No inverno grande parte dos processos dominantes são de crescimento das partículas pré-existent.

Figura 21. Média da distribuição numérica das partículas de acordo com a estação.

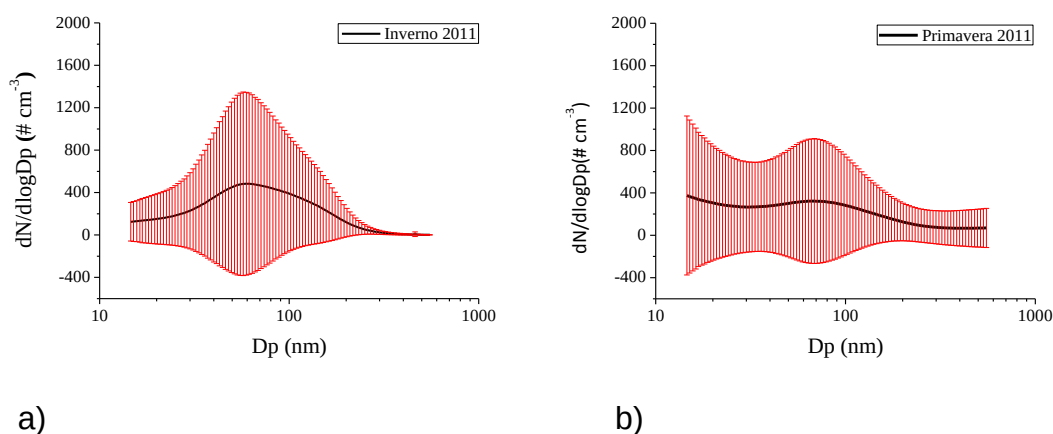


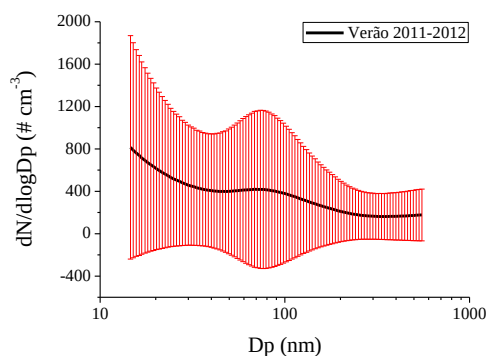
Uma análise mais detalhada pôde ser feita avaliando as médias isoladas de cada estação com seu respectivo desvio padrão (Figura 22). Uma consideração importante é que as estações do ano devem ser entendidas como dois períodos do ano com processos favorecidos de nucleação ou crescimento de aerossóis (inverno e verão) e que a passagem de um comportamento para o outro é um processo contínuo que ocorre no período intermediário caracterizado como outono e primavera (Figura 22 b), d) e f)). (Como pode ser observado na Figura 22 a) e e). Nos meses de inverno os processos de nucleação são menores e o resultado é a formação de um número pequeno de núcleos de partículas. Deve-se observar que este é o momento quando ocorre o maior estresse hídrico e maior atividade de todos os processos relacionados à safra da cana e produção de açúcar e álcool combustível, que resulta em maior quantidade de aerossóis primários emitidos para a atmosfera. Ao mesmo tempo são intensas as emissões de gases reativos como HNO_3 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , e ácidos orgânicos (ALLEN, ROCHA, CARDOSO, 2004; ROCHA, ALLEN, CARDOSO, 2005; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008; ROCHA G. et al., 2003). O que era esperado seria uma alta taxa de nucleação, o que de fato não ocorre. Acreditamos que a menor taxa de nucleação, foi resultado da presença de alta concentração desses aerossóis primários que foram capazes de absorver de forma eficaz as

espécies de fase gasosa reativa contribuindo para o crescimento dessas partículas, porém que resultou em menor concentração destes e assim não disponíveis para a formação de novas partículas. Este mecanismo é capaz de explicar a predominância do modo de Aitken na distribuição de tamanho de número de aerossol na estação seca (queima de cana-de-açúcar), uma vez que este modo é conhecido por resultar de processos de condensação de gases e vapores (KULMALA; PIRJOLA; MÄKELÄ, 2000).

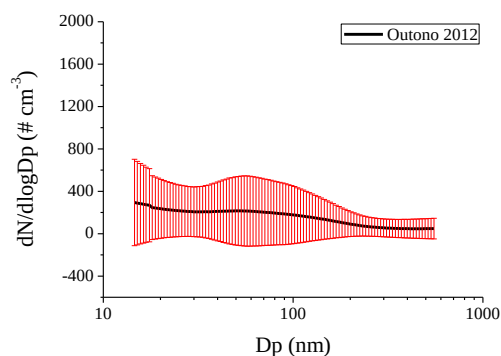
No verão o comportamento das espécies nucleadoras é oposto, e dessa forma o processo de nucleação é favorecido (Figura 22 c)). Um grande número de núcleos de partículas, em média 5 vezes maior é formado nos meses de verão. A menor quantidade de aerossóis primários permitiu a nucleação de novas partículas secundárias devido às reações em fase gasosa, porque era menor o número de partículas primárias e assim não havia uma área de superfície de aerossóis existentes disponíveis para absorção de gases e vapores. A umidade da atmosfera no período diurno possivelmente favorece a nucleação de novas partículas e estabiliza os novos núcleos formados. É fato conhecido que $\text{NH}_4\text{X}_{(\text{s})}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$ e Cl^-) requer umidade de 61,8 e 80,0 % respectivamente para estabilizar na forma de partícula (SEINFELD; PANDIS, 1998). Estas condições ocorrem durante os dias de verão, mas não no inverno. Este mecanismo ajuda a explicar por que uma atmosfera rica em precursores de processos de nucleação são absorvidos e estabilizados por partículas maiores e não resultam em novos núcleos.

Figura 22. Distribuição média das partículas com seu respectivo desvio padrão durante as estações.

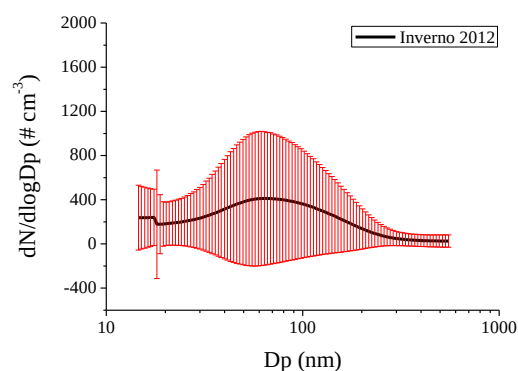




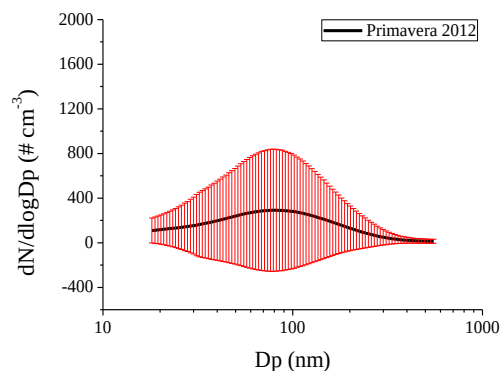
c)



d)



e)



f)

Uma consideração importante é que a região de estudo caracteriza-se por períodos bem distintos com maior umidade (verão) e seco (inverno), e as emissões provenientes da queima de biomassa, principalmente ocorrerem durante o período seco. As emissões biogênicas são muito mais elevadas durante o verão favorecidas pelo calor e umidade do solo. Emissões provenientes de fontes de transporte, industriais, urbanas e estradas permanecem constantes ao longo do ano. Todas estas fontes podem contribuir para a emissão de partículas primárias e a formação de espécies de aerossol inorgânico secundário, tais como sulfato, nitrato e amônio na região de estudo.

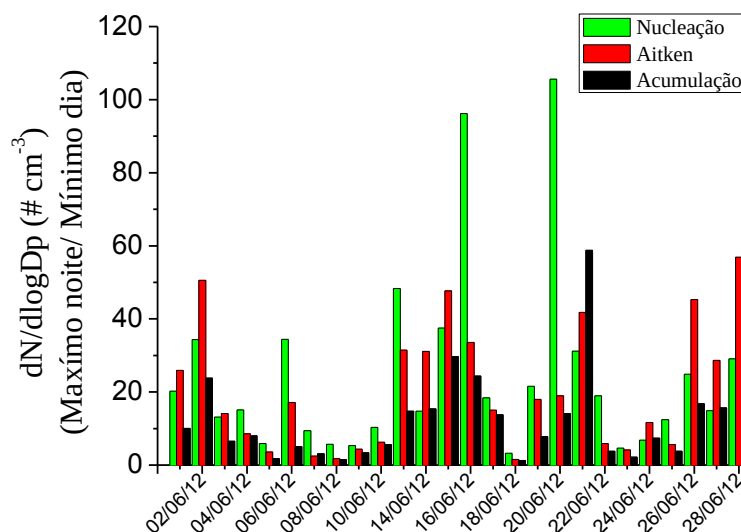
Estas condições sempre devem favorecer que os processos de nucleação ocorram com maior intensidade no verão. Acreditamos que mesmo com a diminuição da queima da biomassa da cana, as partículas primárias serão sempre emitidas em menor número no inverno. O aumento de atividades antrópicas pode favorecer ainda mais os processos de nucleação no verão. Impossível de prever possíveis consequências ambientais para o fato.

4.1.3 Ciclo diurno na concentração de partículas

É interessante observar o comportamento das partículas em dias característicos de inverno. Elevada concentração média de partículas foi observada à noite em relação ao dia, especialmente no caso das partículas menores (Figura 23). Possível explicação inclui: (a) redução da camada limite planetária, levando a acúmulo de aerossóis dentro de um volume atmosférico menor; (b) aumento das emissões de queima de cana-de-açúcar, que normalmente ocorrem à noite, e (c) crescimento de aerossóis de tamanho menor para a faixa mensurável.

Trabalhos prévios demonstraram que variações diurnas na profundidade da camada limite planetária da região de estudo foram incapazes de explicar a magnitude das diferenças nas concentrações de aerossóis observados para o período diurno e noturno (SILVA et al., 2013). A possibilidade de que as tendências diurnas observadas estejam associadas com emissões de queimada foram investigados utilizando dados relativos a períodos com ou sem evidência de grandes incêndios. Durante o período de 3-4 junho 2012 não foram detectados focos de incêndio na região. A razão entre o máximo à noite e mínimo dia da concentração numérica de aerossol no início do mês foi equivalente e em alguns dias inferior a valores comparados com o resto do mês de junho, quando incêndios foram frequentemente detectados (Figura 23). Isto sugere que aerossóis recém-emitidos pela queima de biomassa não são os únicos responsáveis pelas tendências diurnas observadas, mas que essas variações diurnas provavelmente sejam provenientes de crescimento higroscópico de partículas existentes dentro da faixa de tamanho antes não detectada pelo equipamento e que por crescimento passa ser detectável, como reportado previamente por SILVA et al., (2013).

Figura 23. Razão entre máximo à noite e mínimo dia da concentração numérica de aerossol no mês de junho de 2012.



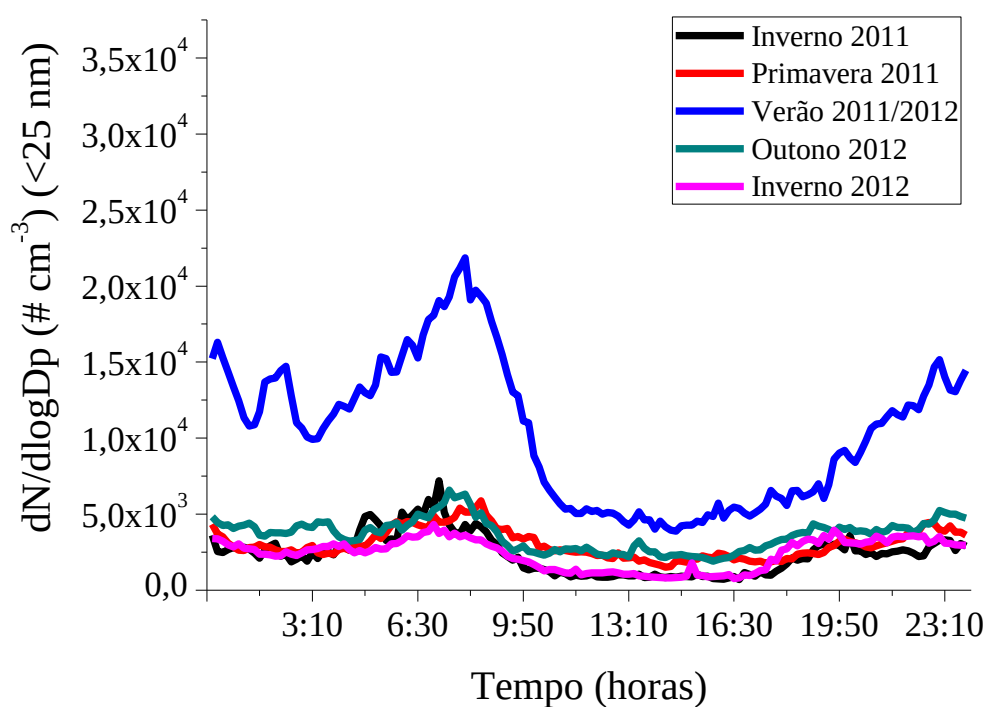
Avaliando-se a média da concentração numérica total de aerossol ao longo do dia em todas as estações é possível apresentar algumas considerações importantes (Figura 24). A moda de Aitken apresentou maior concentração média quando comparado com as modas de nucleação e acumulação. Elevada concentração média numérica de partículas são obtidas para as modas de nucleação, Aitken e acumulação (ao longo de 24 horas) para o período do verão. A maior variabilidade em concentração numérica foi observada para a moda de Aitken, seguido pelas partículas da moda de acumulação e nucleação. No entanto tendências diurnas geralmente semelhantes foram encontradas para todos os tamanhos de partículas em todas as estações.

O ciclo diurno com variações mais acentuadas no número de partículas no inverno pode estar associado às flutuações na umidade. O mês de junho apresentou um volume de chuva de 134 mm que foram distribuídos em os dias 06-07 (30 mm) e 21-22 (104 mm) períodos que coincidem com as menores razões. Ainda o maior número de eventos que ocorre no inverno pode ser atribuído também ao maior número de fontes que em combinação com menor umidade favorece o crescimento das partículas. A presença de maior concentração de ozônio durante o inverno é favorecida pela disponibilidade de COV que é sempre observada no período.

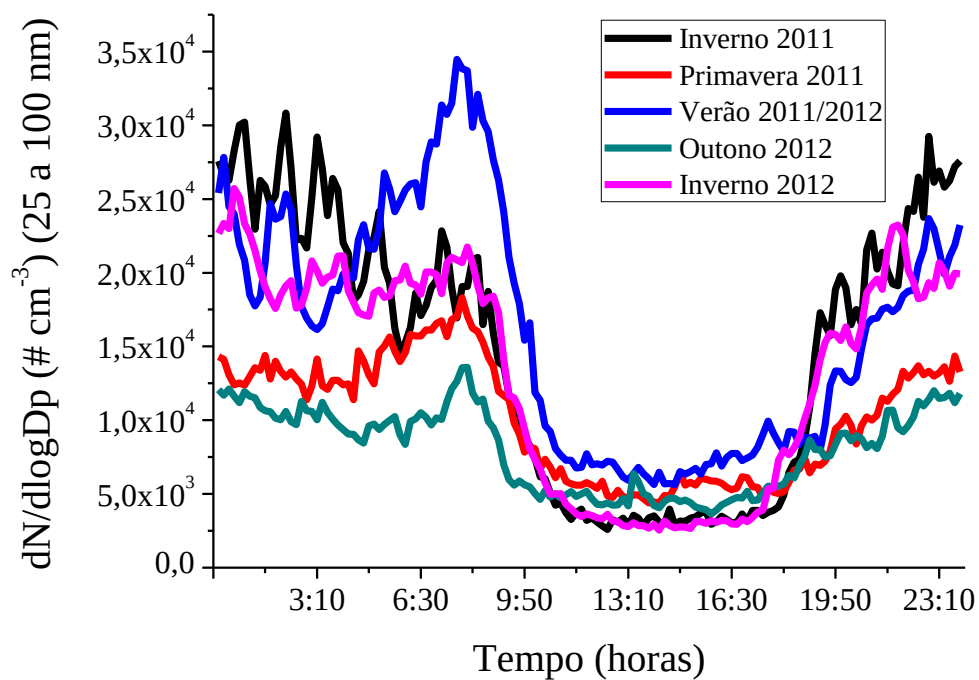
A oxidação de COVs diminui a pressão de vapor destes compostos orgânicos, o que favorece sua incorporação em partículas pré-existentes. O

ozônio favorece também a oxidação de NO_2 à HNO_3 e SO_2 à H_2SO_4 que devem ser incorporados a partículas em crescimento. Os processos fotoquímicos, responsáveis por estas reações ocorrem com grande intensidade ao amanhecer do dia e são responsáveis pelos picos observados após às 6h:30 min. Isto porque COVs acumulados durante a noite e misturas das camadas de ar resultante do aquecimento do solo pelo sol ricas em NO_2 são favoráveis a aumentar reações fotoquímicas. Ao longo do dia a menor umidade limita o crescimento das partículas e ventos favorecem a dispersão das partículas. Após o por do sol a umidade aumenta e os ventos são amenizados. Observa-se um crescimento do número de todas as partículas ao longo da noite.

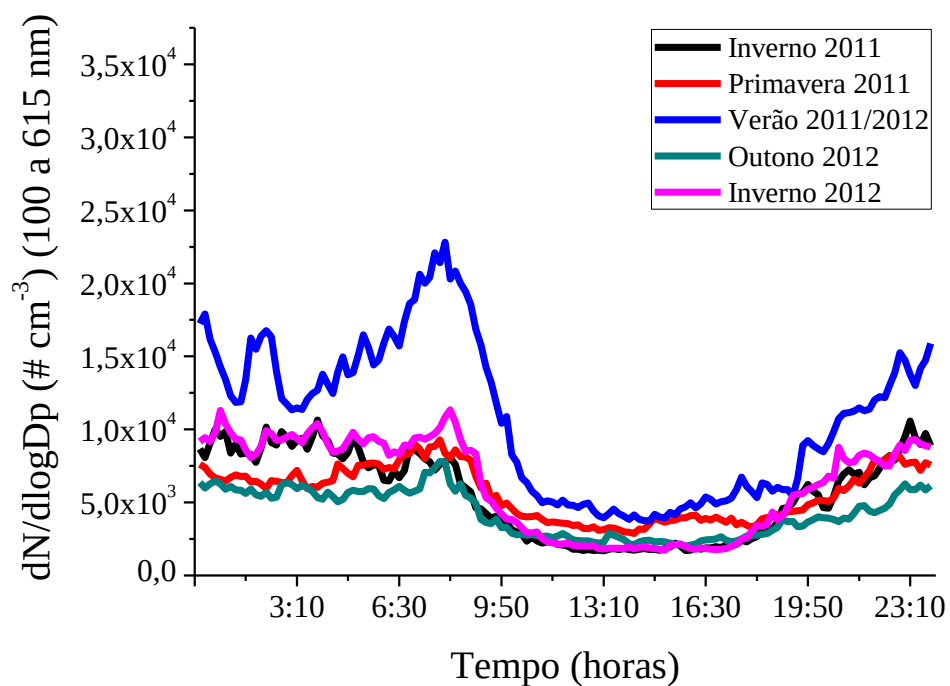
Figura 24. Variação ao longo de 24 horas da concentração numérica de aerossol de acordo com o tamanho de fração por estação: (a) moda de nucleação; (b) moda de Aitken; (c) moda de acumulação.



a) Moda de nucleação



b) Moda de Aitken



c) Moda de acumulação

É interessante comparar inverno com verão, com relação as partículas nas três faixas de tamanho estudadas aqui (Figura 25). Em uma primeira observação, existe uma semelhança espectral de comportamento das

partículas nas três modas durante o verão. Fato que não é observado no inverno. Isto mostra que os fatores que afetam a nucleação ou crescimento das partículas atuam de modo diferente em cada uma das faixas de tamanho no inverno.

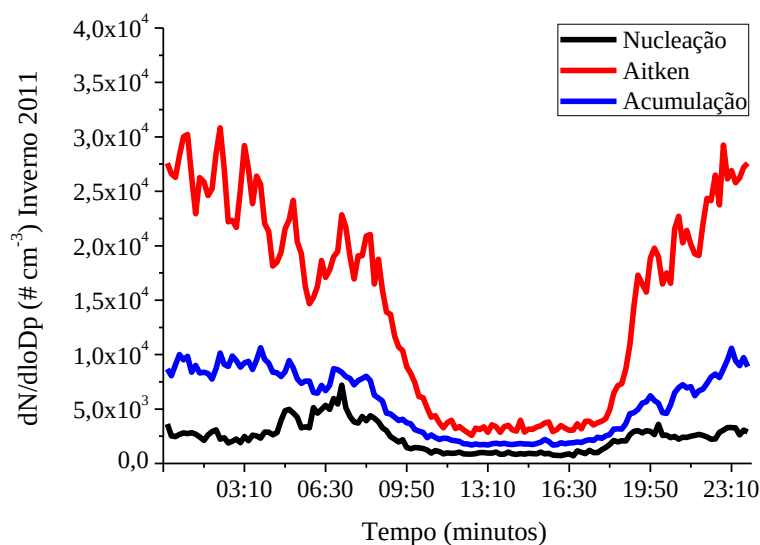
No inverno apesar da concentração de ozônio ser maior durante o dia, a baixa umidade do ar impede o crescimento de partículas por agregação de vapor de água. Após o por do sol, a umidade volta a aumentar e as partículas absorvem água e crescem rapidamente (Figura 25 a)). Além disto, depois do por do sol emissões provenientes da queima de biomassa são agregadas a atmosfera até próximo da meia noite. Como já descrito anteriormente, estas partículas absorvem espécies que poderiam participar de processos de nucleação. Após a meia noite a menor emissão noturna faz com que ocorra redução das partículas no modo de crescimento (Aitken e acumulação).

Com o raiar do sol, os radicais $\text{NO}_3\cdot$ voltam a formar NO_2 . A presença de COVs, em parte acumulado durante emissões noturnas, favorecem as reações fotoquímicas intensas até cerca de 9 horas.

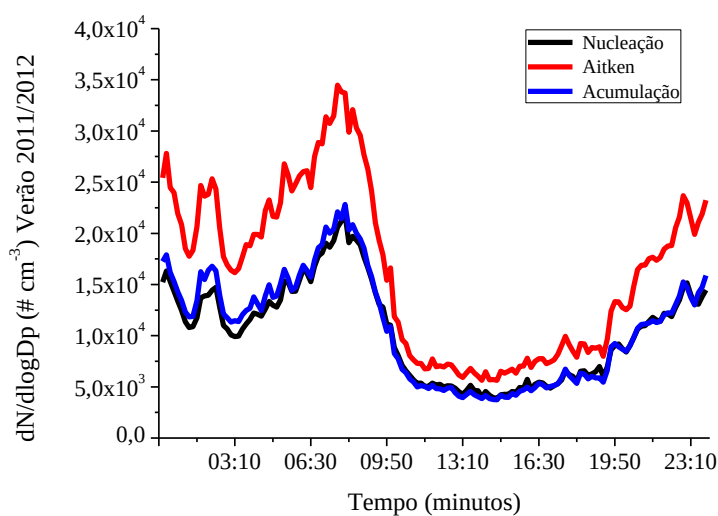
No verão, as emissões são maiores ao longo do dia. A ausência de grandes quantidades de partículas possibilita que ocorram processos de nucleação, seguido de crescimento para a moda de Aitken e acumulação. A umidade do ar alta afeta de maneira equivalente os processos de nucleação e crescimento das partículas.

Evidências maiores do processo de nucleação e crescimento das partículas, seguindo o modelo descrito aqui, podem ser observados em diferentes dias do inverno com condições ambientais diversas.

Figura 25. Variação da distribuição numérica das modas de nucleação, Aitken e acumulação durante: (a) inverno 2011; (b) verão 2011/2012.



a) Inverno de 2011

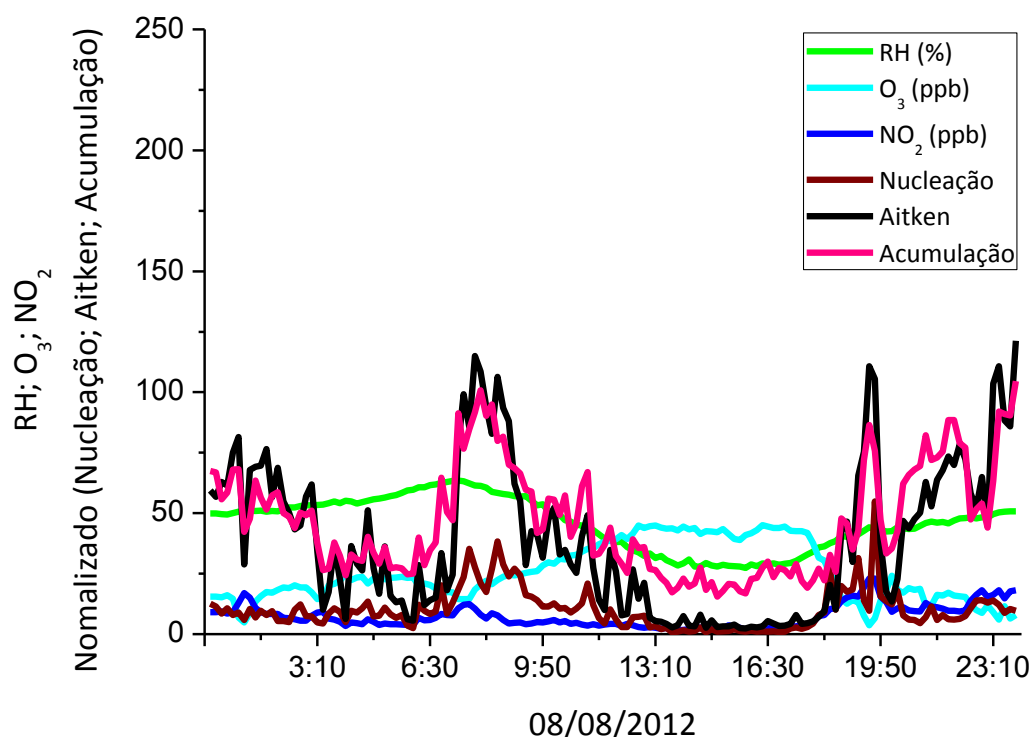


b) Verão 2011/2012

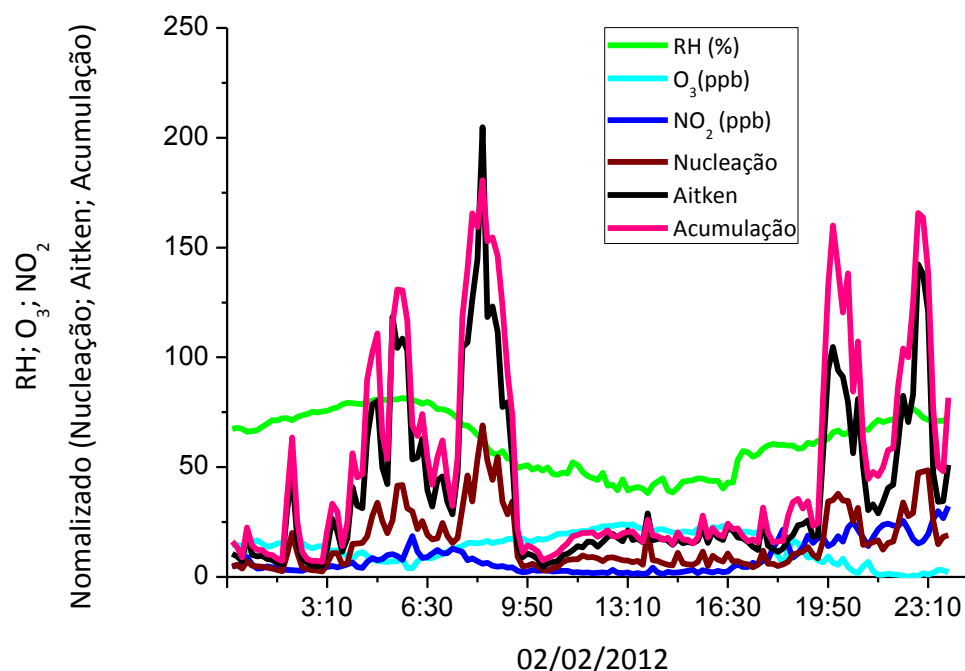
Avaliando-se um caso do inverno de 2012 (08/08/2012) quando foram registrados 3 focos de queima de biomassa, observa-se o efeito das fontes noturnas de partículas na atmosfera, pois os picos de concentração numérica das partículas não seguiram a tendência da UR e, portanto não foram causados por crescimento higroscópico de partículas existentes no intervalo de tamanho em umidade mais elevada (Figura 26). Uma característica interessante foi que embora as concentrações de NO_2 e número de partículas aparentam seguir tendências semelhantes, os picos observados para o número

de partícula e NO_2 são frequentemente síncrono, porém com um pico de NO_2 anterior ao pico de partícula de até dezenas de minutos. Em contraste, foi observada correlação inversa assíncrona entre NO_2 e O_3 , devido à titulação rápida de NO pelo O_3 . Estes resultados sugerem que os aerossóis e a fase gasosa de nitrogênio (NO_x) não foram necessariamente provenientes da mesma fonte. Sendo assim pode-se inferir que a formação de aerossóis secundários produzindo os picos observados de concentrações de partículas são provenientes de fontes diversas atuando na região. Dada a presença ubíqua de hidrocarbonetos biogênicos e antropogênicos voláteis (ou semivoláteis) na atmosfera da região de estudo (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004), um modelo plausível descrevendo as tendências observadas em concentrações de número de partículas é a formação de espécies condensáveis (tal como carbonilas, ácidos carboxílicos e compostos orgânicos nitrados) por reações entre os hidrocarbonetos e os radicais produzidos durante reações envolvendo ozônio (dia) e NO_x (noite).

Figura 26. Tendências diurnas de concentração de partículas (em três tamanhos de frações), NO_2 , O_3 e umidade relativa.



a) Inverno



b) Verão

Os dados ilustrados na Figura 26 indicam que os eventos de formação de partículas principalmente (mas não exclusivamente) ocorrem durante a noite, bem como ao amanhecer, quando ocorre o início das reações fotoquímicas (mostrado pelo aumento na concentração de ozônio) foi acompanhado por picos nas concentrações de partículas. Após os acontecimentos de madrugada, as concentrações de partículas diminuíam substancialmente, especialmente durante o verão, em condições atmosféricas mais limpas, indicando esgotamento dos principais compostos de gases precursores (COVs). Sob condições poluídas de inverno, houve perda quase completa das partículas da moda de nucleação e Aitken durante a tarde, enquanto houve uma persistência de aerossóis da moda de acumulação, que eram, portanto capazes de crescer por condensação de gás e agregação das partículas menores (Figura 26 a).

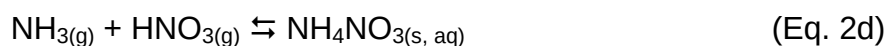
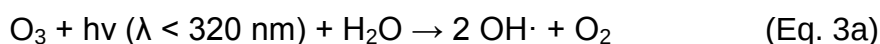
Um ponto importante é que o ozônio não foi completamente eliminado a noite e foi, por conseguinte, disponível para participar em reações heterogêneas, bem como reações que levam a formação de radicais capazes de reagir com os COVs em fase gasosa. Durante o período de inverno, com intensos processos fotoquímicos diurnos, associado com as emissões de queima de biomassa, os níveis de ozônio foram muito superiores a aqueles

observados durante o verão e as concentrações de ozônio noturnas raramente diminuíram abaixo de 10 ppb.

As concentrações de NO₂ foram muito menores durante o dia, devido à produção de HNO₃ e O₃ fotoquímico (Eqs. 1a e 1b). Além disso, a mistura resultante da turbulência e expansão da camada limite causada por forte insolação durante o dia, atuam via processo de diluição das concentrações de componentes traços (gases e aerossóis) na região de estudo em valor aproximado de 60% (SILVA et al., 2013; URBAN et al., 2012).

4.1.4 Fatores antropogênicos e outros que afetam a distribuição de tamanho de partícula

Estudos feitos na região relataram que o nitrato e sulfato são componentes secundários importantes dos aerossóis presentes na região de estudo (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004; ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005), e que a queima da cana-de-açúcar é uma importante fonte de gases e partículas liberados para a atmosfera, que conduz à formação de espécies de fase gasosa secundária, tais como o NO₂ e O₃ (OPPENHEIMER et al., 2004; GARCIA; ALLEN; CARDOSO, 2010). Além disso, a utilização de fertilizantes na agricultura aumenta as emissões de compostos de nitrogênio do solo, principalmente sob a forma de óxido nítrico e de amônio (ALLEN et al., 2010). Reações envolvendo compostos de nitrogênio e de enxofre em fase gasosa exercem um importante papel na formação de partículas na região de estudo. Durante o dia, a produção do radical hidroxila e a sua reação com NO₂ resulta na formação de ácido nítrico (Eqs 3a e 3b), enquanto que à noite, a produção de ácido nítrico é iniciada pela reação heterogênea entre o NO₂ e o O₃ em partículas aquosas (Eqs. 2a 2c). Reações em fase gasosa envolvendo HNO₃ e amônia, em seguida proporcionam uma fonte de novas partículas (Eq. 3).

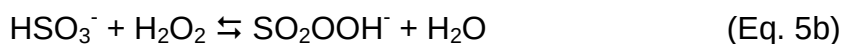


Reações em fase gasosa de SO₂ levam a formação de ácido sulfúrico condensado durante o dia (Eqs. 4a-4c), enquanto as reações de fase aquosa predominam durante a noite (Eqs. 5a-5c). O ácido sulfúrico produzido nestas reações pode então reagir com amônia, principalmente na fase aquosa (Eq. 6) (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Fase gasosa:



Fase aquosa:



Fase gasosa e fase aquosa:



Os baixos pontos de deliquescência dos sais de nitratos e sulfatos formados nestas reações resultam em rápido crescimento higroscópico de aerossóis contendo espécies solúveis secundárias (SILVA et al., 2013). As distribuições numéricas de tamanho dos aerossóis diferem de acordo com a estação refletindo o fato de que os processos de nucleação foram relativamente mais importantes no verão, enquanto o crescimento das partículas foi mais importante no inverno. No inverno, houve queima mais intensa de biomassa e, portanto aumento das emissões de gases, tais como NO_x, SO₂ e NH₃ (especialmente à noite, quando os incêndios são iniciados), bem como aerossóis primários (de combustão e ressuspensão de solo) (ROCHA, G., 2003; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008; ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004). Dessa forma a nucleação homogênea das novas partículas foi inibida no inverno, devido à maior área de superfície de aerossóis pré-existentis disponíveis para a absorção de gases reativos ou vapores condensáveis.

De acordo com o modelo proposto, durante o dia a elevada insolação e a presença de NO_x e de compostos orgânicos voláteis (COV) que acumularam

durante a noite na atmosfera resultaram em reações fotoquímicas que conduzem à produção de ozônio. Condições similares favoreceram a formação de novas partículas durante o verão, quando o crescimento abundante da vegetação resulta em alta emissão biogênica de compostos orgânicos (precursores do aerossol). A concentração de espécies orgânicas afeta a eficiência de processos de nucleação e também influência no equilíbrio entre a nucleação e o crescimento das partículas existentes (O'HALLORAN et al., 2009), como pode ser constatado nas diferenças sazonais observadas no presente trabalho.

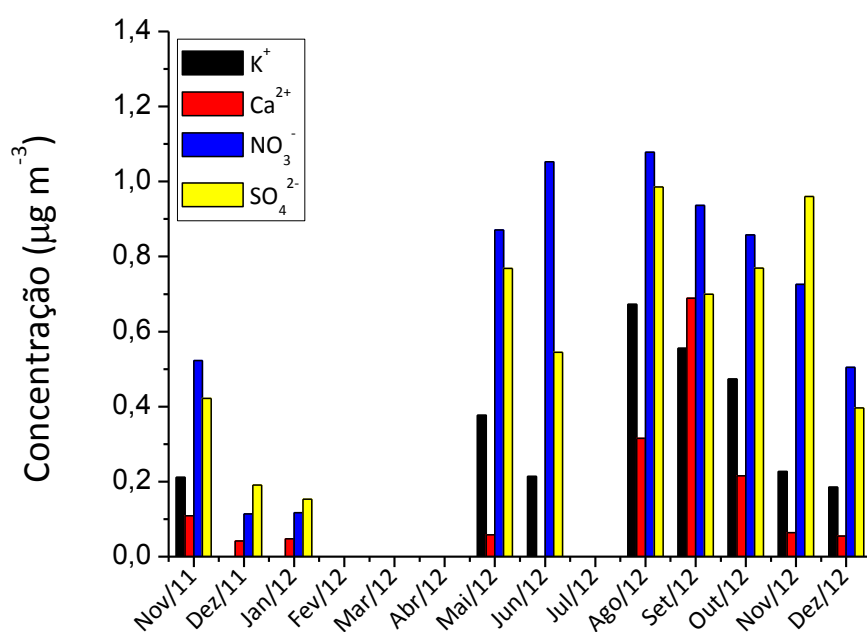
Na estação úmida de verão, altas emissões de amônia podem ser atribuídas à adição de fertilizantes nitrogenados a solos úmidos (MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008). A amônia liberada a partir do solo pode, portanto reagir com o ácido nítrico e outras espécies ácidas para formar sais condensáveis, por conseguinte proporcionar uma fonte de novas partículas durante o dia. A noite quando a umidade relativa aumenta pode ser observado tanto a nucleação e crescimento de partículas com intensidades semelhantes.

Na estação seca, apenas um pequeno processo diurno de nucleação foi observado e a formação de aerossóis foi dominada por crescimento de partículas existentes. Isto pode ser explicado pelas maiores quantidades de aerossóis pré-existentes de todos os tamanhos, o que favoreceu a incorporação dos compostos de fase gasosa na superfície destas partículas, fato que resulta em baixas concentrações de gases disponíveis para a nucleação de novas partículas. Como resultado das elevadas emissões de óxidos de nitrogênio durante a noite, principalmente a partir da queima de biomassa, assim como a partir de veículos é esperado uma produção substancial de ácido nítrico, formado via hidrólise heterogênea de N_2O_5 iniciada por radicais de NO_3 (Eqs. 2a-2c) (VREKOUSSIS et al., 2006). As espécies químicas, NO_3 , N_2O_5 e HNO_3 , formadas na ausência de luz podem adicionar grupos nitro a compostos orgânicos ou formar sais de nitrato. Estes aerossóis contendo nitratos podem crescer em tamanho, como resultado da absorção de água e a condensação de compostos orgânicos semi-voláteis derivados da mesma fonte (NØJGAARD et al., 2012).

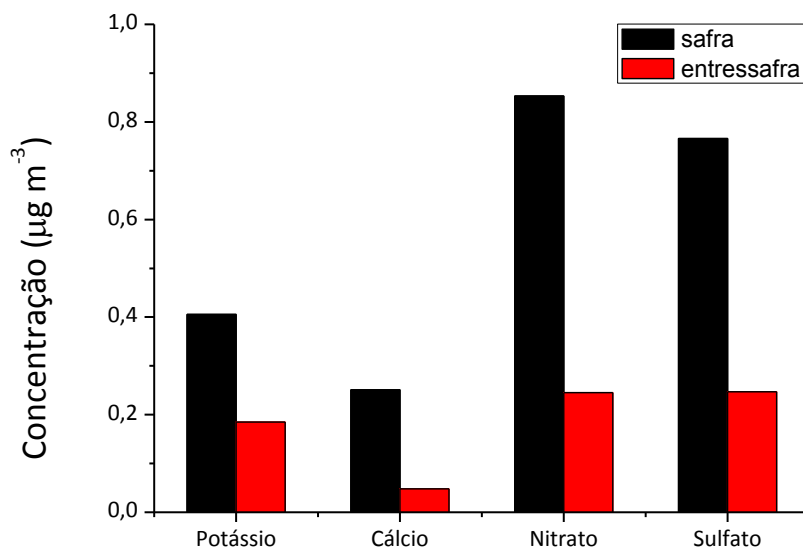
4.1.5 Análise química dos íons solúveis

O modelo proposto aqui resultaria em aerossóis contendo SO_4^{2-} e NO_3^- . Com este objetivo foram coletados os aerossóis com diâmetro médio $\leq 0,49 \mu\text{m}$. As concentrações de espécies iônicas solúveis analisadas nos aerossóis coletados estão apresentadas na Tabela 7, cujo valor já está subtraído o valor do branco de campo. Os íons fluoreto, acetato, formiato, nitrito, fosfato e o magnésio ficaram todos abaixo dos seus respectivos limites de detecção, não sendo apresentados na Tabela. Pode ser observado as concentrações de K^+ e Ca^{2+} (emissões primárias provenientes da queima de biomassa e ressuspensão do solo, respectivamente), NO_3^- e SO_4^{2-} (produtos de reações secundárias) foram maiores durante o período de queima da cana-de-açúcar que coincide com o período seco (Figura 27 a) e b)).

Figura 27. Concentração dos íons potássio, cálcio, nitrato e sulfato em partículas com diâmetro médio $< 0,49 \mu\text{m}$. a) média mensal; b) média do período da safra e entressafra.



a)



b)

Os valores destes íons presentes na composição do aerossol mostram como o aerossol está enriquecido de íons provenientes de reações secundárias e de emissões diretas.

Dados obtidos em estudos anteriores para a região de Araraquara demonstraram que os níveis de sais de potássio em aerossóis aumentaram consideravelmente no período seco, especialmente em partículas menores que $1\mu\text{m}$ (ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005). Os sais de potássio são conhecidos por atuarem como centros ativos para o crescimento de aerossol, mesmo em regiões distantes de queima de biomassa recente, tais como áreas remotas da Amazônia, resultando no crescimento das partículas à custa de partículas de nucleação (PÖHLKER et al., 2012). É, portanto provável que processos semelhantes ocorram no presente caso o que contribuiu para a remoção de espécies ácidas voláteis que poderiam ter participado na nucleação do aerossol.

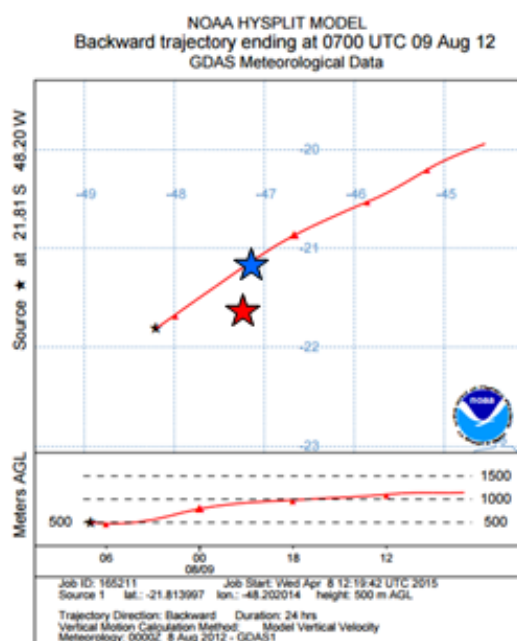
Os valores destes íons presentes na composição do aerossol mostram como o aerossol está enriquecido de íons provenientes de reações secundárias e de emissões diretas.

Tabela 7. Concentração dos íons em material particulado amostrados via coletor de grande volume no período de agosto 2011-novembro 2012, analisados em cromatógrafo ICS5000 (ânions) e DX 120 (cátions).

	Sódio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Amônio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Potássio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Cálcio ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Cloreto ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$)
21/11/2011(17:40-17:00)	0,0847	< LD	0,188	0,109	0,0309	0,300	0,369
31/11/2011 (18:00-18:00)	0,295	< LD	0,235	< LD	0,115	0,745	0,475
07/12/2011(18:00-18:00)	0,0706	< LD	< LD	0,0418	0,032	0,114	0,190
18/01/2012(19:00-19:00)	0,0642	< LD	< LD	0,0479	< LD	0,117	0,153
29/05/2012(19:00-07:00)	0,347	< LD	0,324	< LD	0,0663	0,431	0,793
30/05/2012(07:00-19:00)	0,505	< LD	0,407	< LD	0,0544	1,33	0,768
30/05/2012(19:00-07:00)	0,221	< LD	0,342	< LD	0,0895	0,622	0,867
31/05/2012(07:10-19:00)	0,314	< LD	0,435	< LD	< LD	1,61	0,929
31/05/2012(19:10-07:00)	0,235	< LD	< LD	0,0582	< LD	0,363	0,483
01/06/2012(07:10-19:00)	0,271	< LD	0,214	< LD	0,103	1,05	0,544
08/08/2012(10:30-10:30)	0,268	0,075	1,07	0,456	0,197	1,47	1,32
29/08/2012(16:40-17:00)	0,132	< LD	0,271	0,175	0,0752	0,688	0,648
18/09/2012(09:00-09:00)	0,134	< LD	0,619	0,462	0,149	1,32	0,927
10/09/2012(17:30-17:30)	0,231	0,101	0,713	< LD	0,0375	1,22	1,04
19/09/2012(10:00-09:30)	0,285	1,11	0,647	0,908	0,479	1,21	0,893
20/09/2012(10:20-10:00)	0,169	< LD	0,243	< LD	0,0508	0,578	0,435
21/09/2012(10:50-10:30)	0,208	< LD	< LD	< LD	0,0444	0,2	0,192
02/10/2012(10:00-22:00)	0,153	0,147	0,356	0,0793	0,104	1,11	0,827
03/10/2012(16:00-16:00)	0,237	0,103	0,802	0,392	< LD	1,17	1,11
15/10/2012(15:00-15:00)	0,265	< LD	0,444	0,175	0,0345	0,891	0,875
16/10/2012(18:00-18:00)	0,124	< LD	< LD	< LD	0,027	0,242	0,228
25/10/2012(09:40-09:40)	0,339	< LD	0,285	< LD	< LD	0,872	0,722
05/11/2012(09:20-08:30)	0,230	< LD	0,217	0,0507	0,128	0,862	0,887
08/11/2012(11:00-11:00)	0,181	< LD	0,182	< LD	0,0079	0,366	0,708
21/11/2012(18:00-18:00)	0,335	0,0794	0,223	0,0765	< LD	0,669	1,36
28/11/2012(09:00-09:00)	0,243	0,116	0,279	0,0655	< LD	1,01	0,881
11/12/2012(09:30-09:30)	0,255	< LD	0,185	0,055	0,155	0,504	0,396

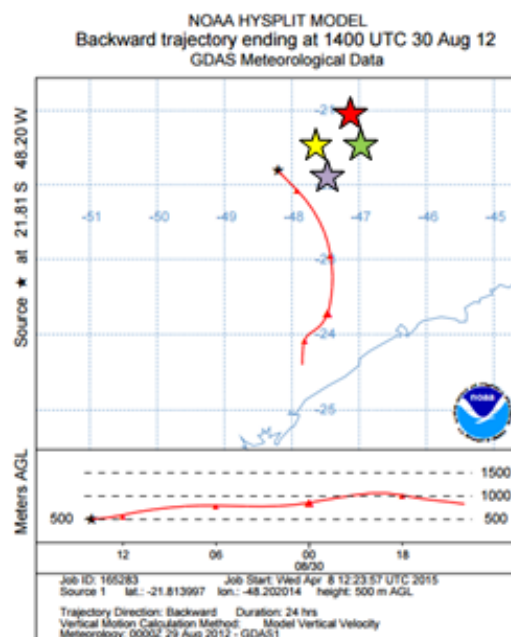
A influência das queimadas de cana-de-açúcar sobre as concentrações das principais espécies K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} no aerossol (fração de tamanho $> 0,49 \mu m$) podem ser evidenciadas utilizando as concentrações medidas em dois momentos diferentes em agosto de 2012. No primeiro dia (08-09/08/2012), ocorreram 7 focos de queimada detectados nos municípios de Porto Ferreira e São Simão, a 100 Km de Araraquara com o vento em direção nordeste (Figura 28 a) e c)) Em contraste, nos dias 29-30/08/2012, não foram detectados focos de queimada próximo que pudessem ser transportados pelas massas de ar provenientes da direção sul (Figura 28 b) e d)). A concentração de K^+ medido no dia influenciado pela queima de biomassa era de cerca de quatro vezes maior em comparação com o dia que não sofreu impacto da queimada, enquanto que as concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} eram cerca de 2 vezes maior no dia impactado (Figura 29).

Figura 28. Trajetórias de massa de ar e rosa dos ventos para os dias: a) quando o local de amostragem recebia influência de foco de queimada (08-09/08/2012), b) quando focos de queimada não foram detectados (29-30/08/2012), c) rosa dos ventos (08-09/08/2012), d) rosa dos ventos (29-30/08/2012).



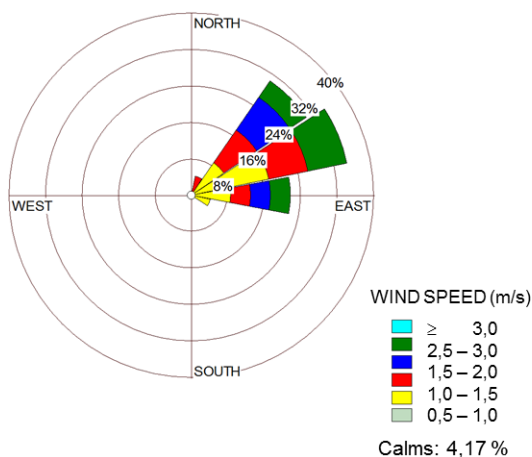
★ São Simão
★ Porto Ferreira

a)

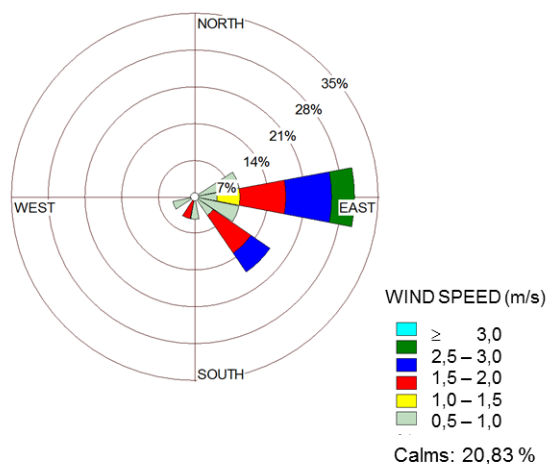


★ São Simão ★ Descalvado
★ Pirassununga ★ Porto Ferreira

b)

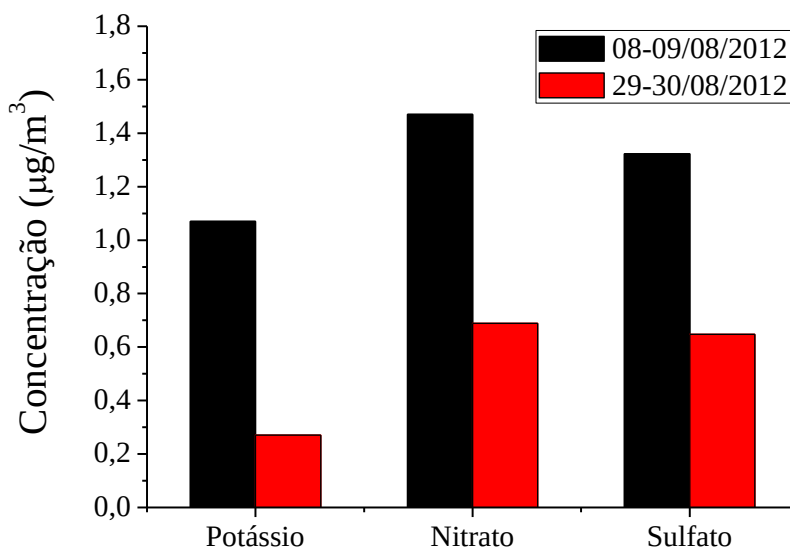


c)



d)

Figura 29. Concentração de K^+ , NO_3^- , e SO_4^{2-} em dia sob influência de focos de queimada (08-09/08/2012), e quando a trajetória de massa de ar não passaram por focos de queimada (29-30/08/2012).



4.1.6 Influência da umidade relativa

A influência da umidade relativa sobre o processo de formação e crescimento de partículas pode ser ilustrado pelas distribuições numéricas de tamanho de partícula obtidas para dois períodos no mês de agosto de 2012 (Figura 30). Durante o primeiro período (05/08/2012, 20:50-05:00), a umidade relativa estava elevada, no intervalo de 69,6-89,4% e a concentração numérica das partículas era baixa. Durante este período o processo de nucleação é

acompanhado de processo de crescimento, na mesma ordem de grandeza do número de partículas (Figura 30 a). Em contraste durante o segundo período (08/08/2012 20:50-05:00), UR foi baixa e variada no intervalo de 43,6-59,8%, a concentração numérica das partículas foi elevada deslocando-se para a predominância de processos de crescimento de aerossóis, com pouca evidência da moda de nucleação estar acontecendo no período (Figura 30 b).

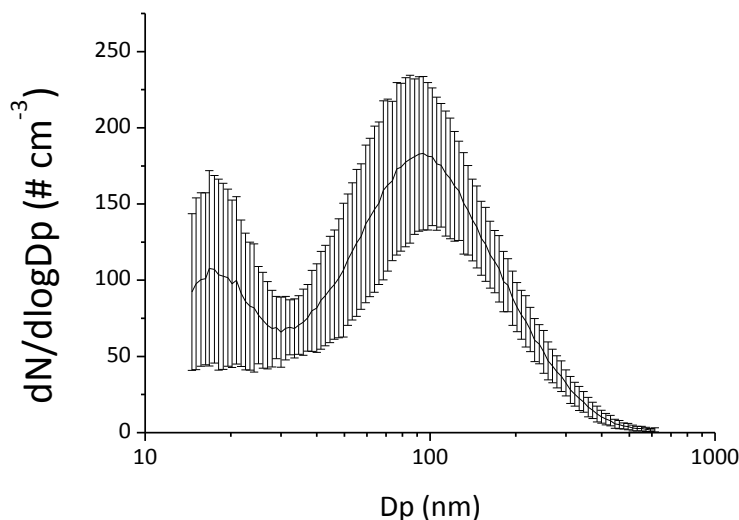
É improvável notar que a química do NO_2 contribui para a formação de partículas do modo de nucleação em 05/08/2012, uma vez que a nucleação homogênea envolvendo NO_2 em fase gasosa é conduzida por fotoquímica (Eqs. 1a-1b) (MIYAKAWA et al., 2007). À noite, os processos heterogêneos dentro dos aerossóis aquosos são os principais responsáveis para a formação de nitrato e sulfato na fase de aerossol (Eqs. 2a-2c, 5a-5c).

No entanto, tem sido relatado que a nucleação de novas partículas não se restringe ao dia, e podem ocorrer durante a noite sob baixas condições de condensação (LEE et al., 2008). RISSLER et al., (2006) observaram altas taxas de nucleação a noite, comparado com o dia, na Amazônia, onde há fortes emissões de COVs biogênicos. LEE et al., (2008) sugeriram a produção OH durante a noite a partir de reações de ozonólise com hidrocarbonetos é uma importante fonte para a formação de partículas a noite. Uma possível explicação para a nucleação de partículas aqui observadas durante a noite é a conversão de compostos orgânicos voláteis (semi) a formas menos voláteis, solúveis em água.

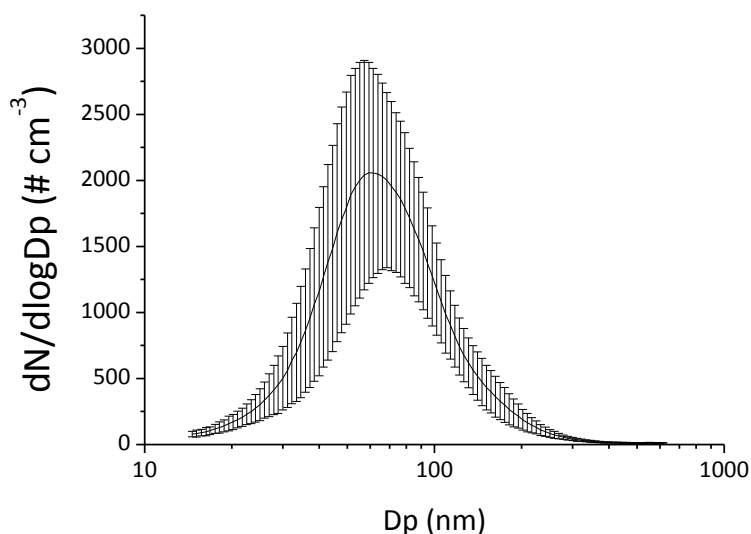
Brown et al., (2006) sugeriram que a presença de óxidos de nitrogênio e de enxofre em atmosfera poluída pode levar à produção de ácido sulfúrico a noite por reações que envolvem o radical NO_3 e SO_2 . Também foi proposto que os processos envolvendo fases aquosas heterogêneas pode ocorrer em partículas muito pequenas (LEE et al., 2008), permitindo o crescimento no intervalo de tamanho medido no presente trabalho.

A maior umidade favorece a incorporação de moléculas de água em espécies ácidas voláteis (HNO_3 , NO_2 e SO_2) e posterior incorporação de NH_3 para nucleação da partícula salina. Os dois dias (05/08) e (08/08) apresentaram concentrações de NO_2 (6,4 e 12,4 ppb) respectivamente. A transformação do gás NO_2 em partícula, (NO_3^-) na ausência de luz (eq 2a-c) depende de uma etapa (eq. 2c) em que a umidade do ar é fundamental para a incorporação da fase gasosa nas partículas existentes.

Figura 30. Distribuição numérica de tamanho de aerossol para o período (a) 05/08/2012 20:50-05:00 (modos de nucleação e condensação) com umidade relativa variando de 70-90% e (b) 08/08/2012 20:50-05:00 (modo de condensação somente) com umidade relativa variando de 43-60%.



a) 05/08/2012 (20:50-05:00)



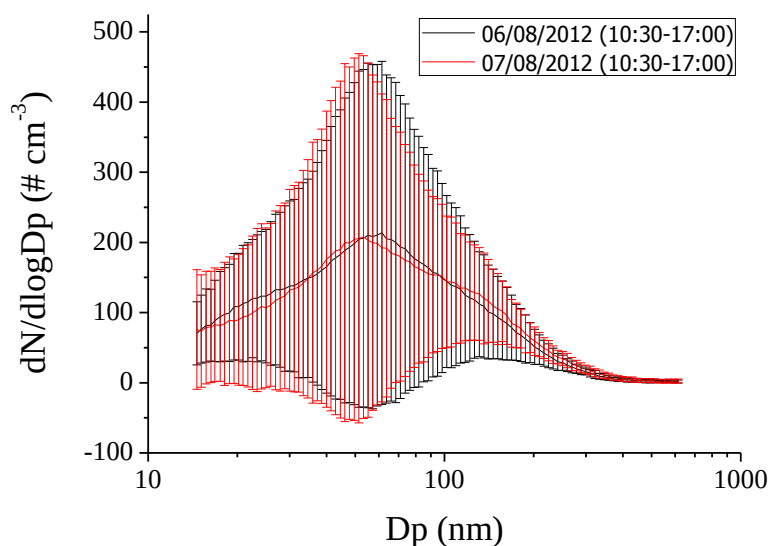
b) 08/08/2012 (20:50-05:00)

Pode-se concluir a partir da discussão acima, que uma baixa população de partículas existentes e ou a disponibilidade de vapor de água elevado favorece a formação de novas partículas via reações heterogêneas, e que as possíveis reações envolvidas inclui formação de ácido sulfúrico e ou conversão de COVs em compostos mais solúveis.

No inverno, durante o dia (quando UR estava abaixo de 27,3%) apenas se observou crescimento por condensação de aerossol, tal como ilustrado na

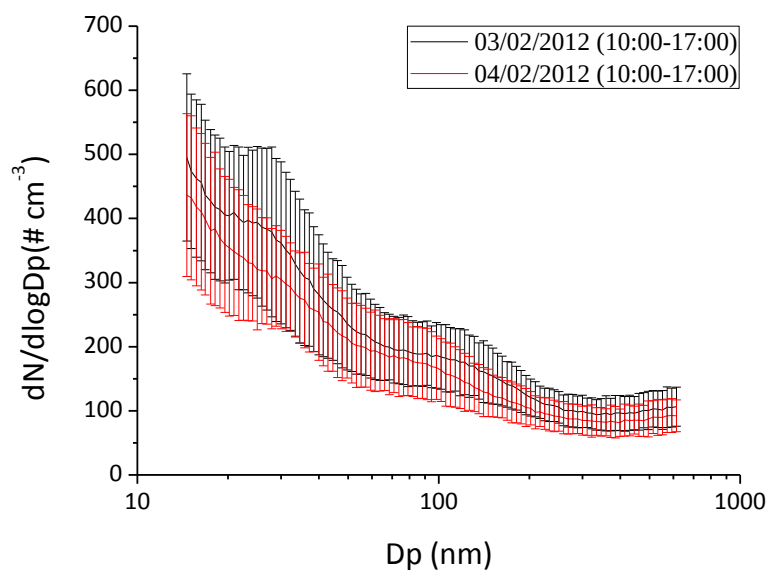
Figura 31 para dois dias em agosto de 2012 em que as condições ambientais foram similares.

Figura 31. Distribuição numérica de partícula durante dias de inverno (agosto 2012).

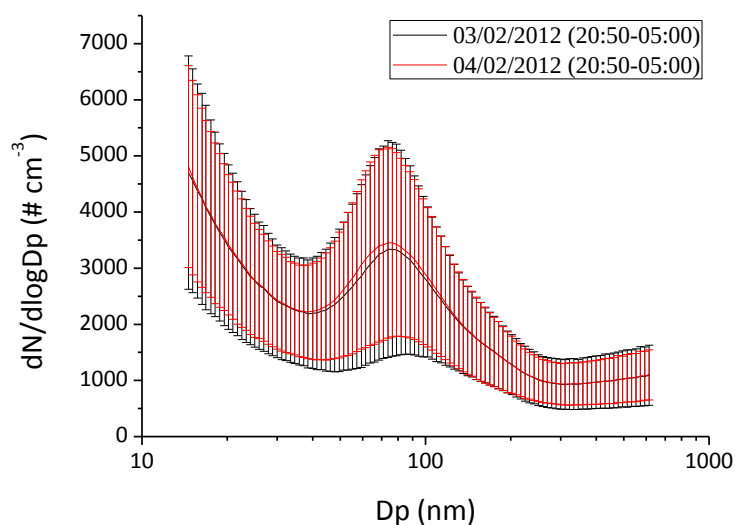


Durante o verão, as distribuições de concentração de tamanho de partícula com maior quantidade nas faixas de 15-40 nm foram indicativas de nucleação tanto durante a noite (UR > 47,2%) e durante o dia (UR>25,7%). O pico em cerca de 80nm mostra que os processos de condensação foram mais intensos durante a noite do que durante o dia. Aparentemente o processo de nucleação é acompanhado de crescimento da partícula por incorporação de água. Um exemplo de distribuição diurna de tamanho de partícula obtida em fevereiro de 2012 encontram-se ilustrados na Figura 32.

Figura 32. Distribuição numérica de tamanho de aerossol típico diurno e noturno durante o verão (fevereiro 2012).



a) Período diurno em fevereiro 2012.



b) Período noturno em fevereiro 2012.

4.1.7 Conclusão

Os resultados apresentados nesta etapa do trabalho permitem a construção de proposta de um modelo plausível para explicar as tendências variáveis observadas nas concentrações numérica das partículas ao longo do ano. A presença de vapor de água na atmosfera é importante para que ocorram reações de nucleação. Isto sugere que o processo de nucleação é

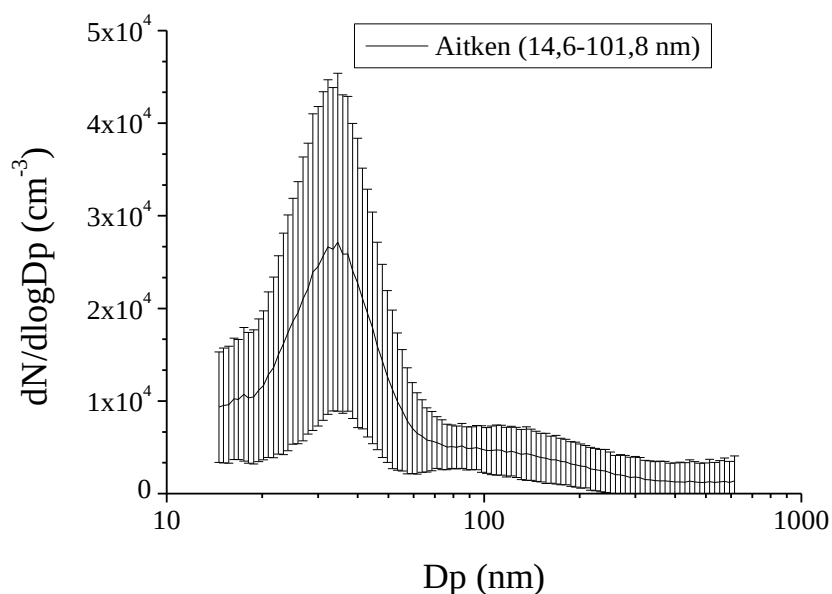
favorecido quando ocorre em fase heterogênea. A formação de um núcleo envolto de água parece ser importante para a estabilidade inicial. Posteriormente esta partícula pode receber mais material ou mesmo sofrer coagulação. A formação de espécies condensáveis é resultado de reações entre os hidrocarbonetos e os radicais produzidos durante as reações envolvendo ozônio e NO_x . De acordo com este modelo, ao raiar do dia, elevado aquecimento do solo e da atmosfera em conjunto com uma atmosfera rica em NO_x e de compostos orgânicos voláteis (COV) acumulados a noite resultam em reações fotoquímicas com a produção de ozônio. Estas condições favoreceram a formação de novas partículas durante o verão, associado a uma população relativamente pequena de partículas pré-existent. Em contraste, durante o inverno, a formação de aerossol envolveu especialmente processos de crescimento por condensação de partículas pré-existente ou absorção de vapor de gases reativos resultando na eliminação destas espécies em fase gasosa.

4.2 Parte II. Avaliação da relação entre as partículas e as propriedades das nuvens

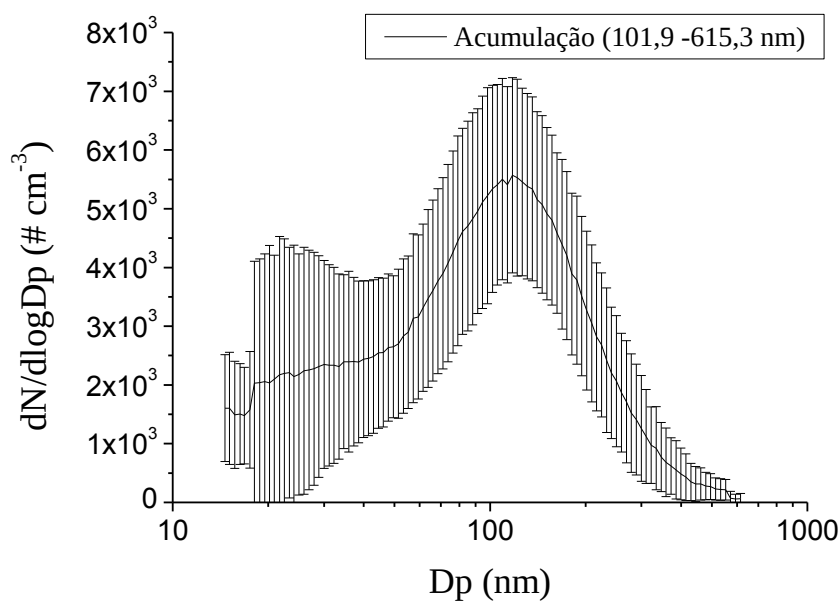
4.2.1 Concentração numérica de aerossol

Concentração numérica das partículas para o período de agosto 2011-novembro 2012 foram segregados em função da presença do modo de Aitken e acumulação (Figura 33 a) e b)), uma vez que estas condições foram consideradas por representarem diferentes propriedades físicas e químicas dos aerossóis relacionados a nucleação de nuvens. Comumente supõe-se que a moda de Aitken compreende partículas formadas recentemente, e que a moda de acumulação contém partículas com tempo de vida mais longo, que experimentaram crescimento e transformações químicas (NØJGAARD et al 2012). Cada amostra de aerossol (definido como média do perfil de tamanho de distribuição obtido durante a passagem do satélite Aqua) foi associada com uma região de origem marcada pela massa de ar.

Figura 33. Média da concentração numérica das partículas e desvio padrão para (a) Moda de Aitken (n=7) e (b) Moda de Acumulação (n=25).



a) Moda de Aitken (n=7)



b) Moda de acumulação (n=25)

4.2.2 Identificação das possíveis fontes de contribuição de aerossol

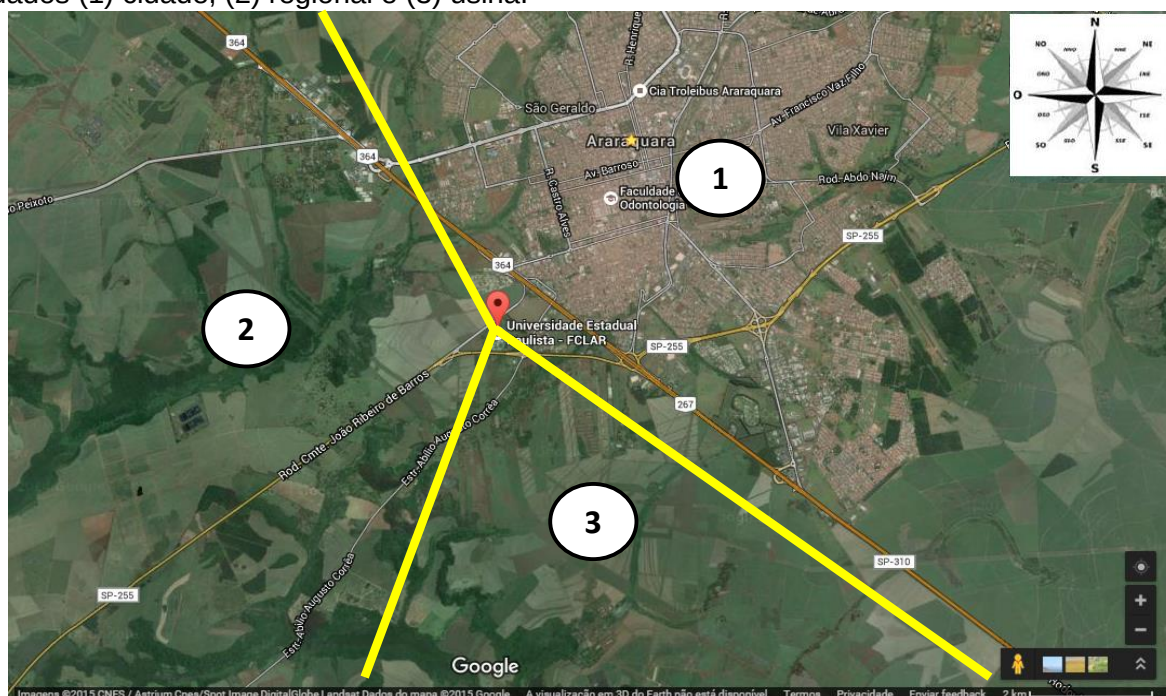
As trajetórias de massas de ar que chegam ao ponto de amostragem quando traçadas para o período diurno e noturno não apresentaram grandes mudanças ao longo dos dias analisados; indicando que a contribuição se deve

preferencialmente a fontes locais e urbanas no período da noite quando a direção do vento muda trazendo ar que recebeu componentes das maiores fontes de emissão (Figura 34).

A análise dos dados sobre a direção do vento indicam as possíveis fontes que mais contribuem para aerossol no local de amostragem. Os ventos são predominantes do sentido leste para oeste principalmente no período noturno.

Avaliando a concentração numérica e a distribuição de tamanho das partículas em função da direção do vento para o mês de outubro de 2011, foi possível caracterizar os aerossóis em termos de três categorias de fontes: (1) aerossol produzido através de atividades locais, incluindo da área urbana, indústrias (especialmente o processamento de laranjas) e rodovias; (2) aerossol regional, afetado pelas emissões em larga escala envelhecidas por processos fotoquímicos, e transporte à longa distância; (3) emissões de uma usina de açúcar e álcool localizada na área rural a cerca de 5,5 km do local de amostragem.

Figura 34. Contribuição das três principais fontes de aerossol no local de coleta dos dados (1) cidade, (2) regional e (3) usina.

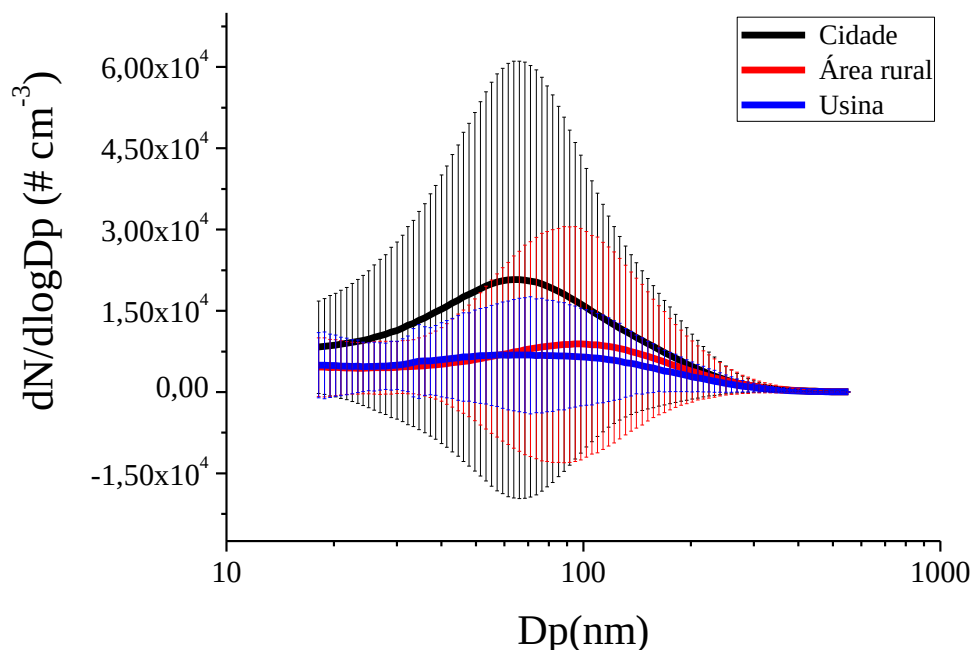


Latitude: -21,814010, longitude: -48,201903

Fonte: Satélite Google

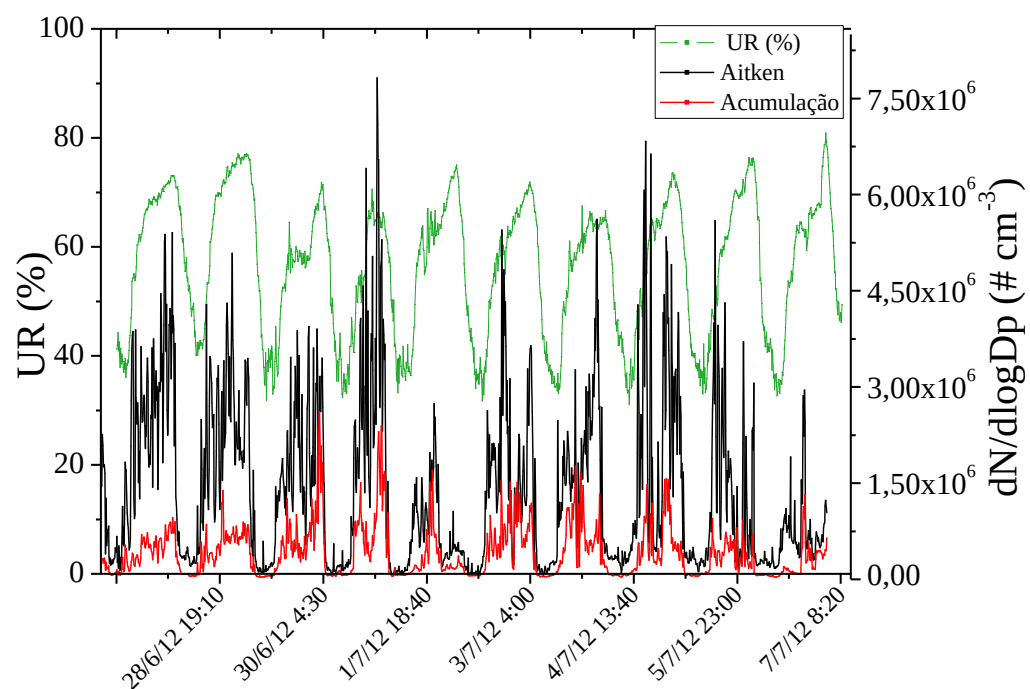
A distribuição numérica das partículas proveniente da área urbana se mostraram 43% maiores em número em relação à área rural para o período de outubro de 2011 (Figura 35).

Figura 35. Distribuição numérica de partículas em outubro 2011, de acordo com as fontes de emissão no sítio de amostragem.

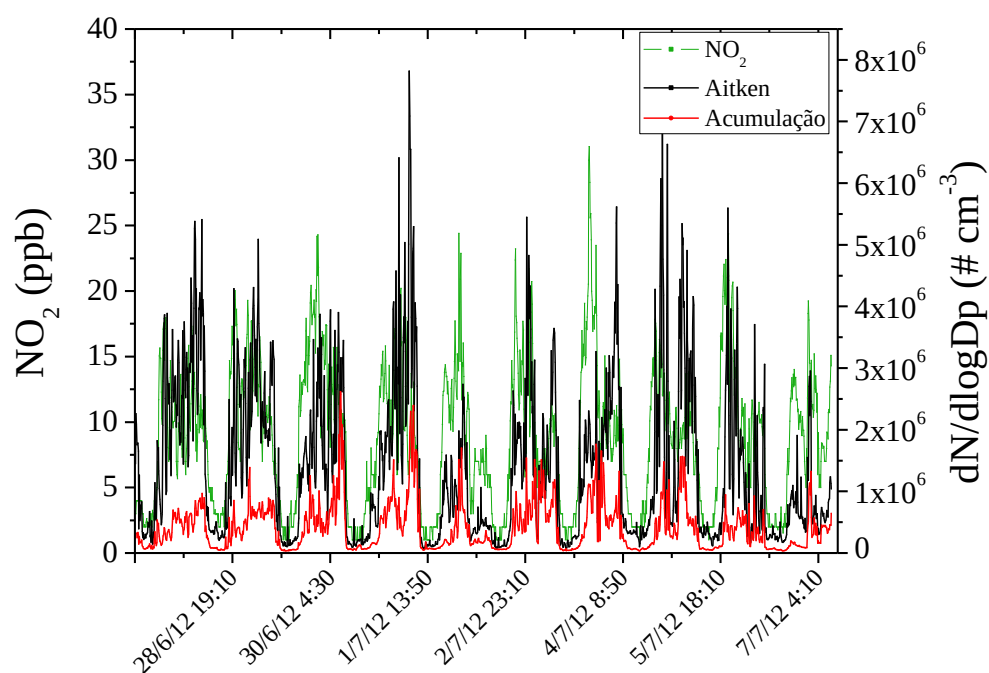


Durante a noite quando a umidade relativa é maior e a direção do vento se mantém entre 30-80° as partículas apresentam aumento acentuado da concentração na moda de Aitken que pode ser devido (a) influência de massas de ar poluídas oriundas da área urbana ou (b) devido ao crescimento de partículas menores resultante do aumento da umidade relativa do ar, antes não detectadas pelo equipamento (Figura 36 a)). Além das condições meteorológicas foi observado que a composição química da atmosfera também é importante na formação e crescimento das partículas. O aumento da concentração de dióxido de nitrogênio resulta no aumento da concentração numérica das partículas para ambos as modas de AT e AC (Figura 36 b)). Como já discutimos anteriormente o NO_2 pode oxidar COVs e produzir compostos menos voláteis a mais fáceis de se condensar ou podem formar $\text{HNO}_{3(v)}$ que pode participar tanto da formação quanto do crescimento de partículas. Que favorece de acordo com as condições de umidade a geração de partículas secundárias originadas possivelmente da neutralização do ácido nítrico.

Figura 36. Variação da distribuição das partículas da moda de Aitken e acumulação com a) umidade relativa, b) concentração de NO_2 .



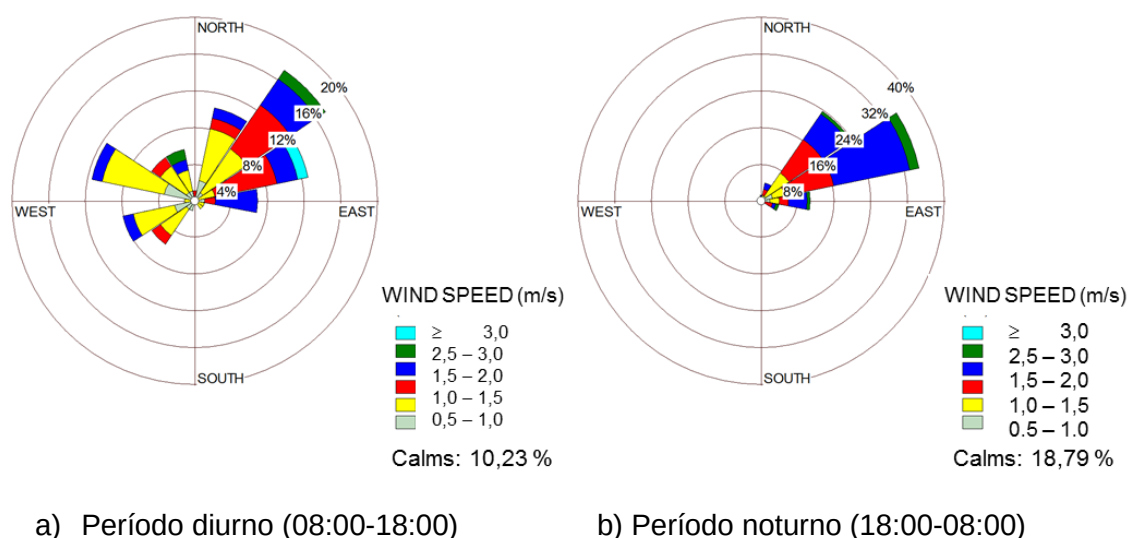
a)



b)

No período diurno a direção do vento se mantém entre $10-110^\circ$ e $200-330^\circ$ que corresponde à direção de massas de ar proveniente da cidade e área rural respectivamente, e observa-se redução na concentração das partículas significativamente mesmo considerando que neste período se tem a maior intensidade de radiação solar que propicia reações fotoquímicas (Figura 37).

Figura 37. Direção e velocidade do vento: a) período diurno (08:00-18:00) e b) período noturno (18:00-08:00)



4.2.3 Influência dos aerossóis nas propriedades físicas das nuvens

A relação entre a concentração numérica de aerossol e o tamanho da gota da nuvem (r_e) e a profundidade óptica da nuvem (τ) foi avaliada para cada ocasião com cobertura de nuvens na região no período de passagem dos satélites Aqua. Concentração numérica das partículas de aerossol foi calculada como a média de cinco medidas (uma medida a cada 10 minutos, durante o período total de 50 minutos), centrado no período de passagem do satélite. Valores de r_e para nuvens detectadas durante agosto 2011-novembro 2012 mostraram variação entre 0,92 μm e 100 μm (limite superior) (Tabela 1), com uma média de 16,19 μm entre os valores das médias mensais.

A relação entre o r_e e a concentração numérica de aerossol foi investigada por considerar os períodos durante os quais a distribuição de tamanho de aerossol mostrou que (i) uma clara moda na faixa de tamanho de Aitken, sem qualquer moda significativa no intervalo de tamanho faixa de acumulação ($n=7$), e (ii) uma moda bem definida na faixa de tamanho de acumulação, mas nenhuma moda de Aitken significativa ($n=25$). Estas duas condições são denominadas como AT (moda de Aitken) e AC (moda de Acumulação), foram consideradas por representar a presença de massas de ar não poluídas, contendo material para a nucleação de novas partículas, ou massas de ar poluídas contendo apreciáveis quantidades de aerossóis secundários, respectivamente.

Tabela 1. Raio efetivo (r_e) e profundidade óptica da nuvem (τ) da gota no topo da nuvem medidos durante a passagem do satélite AQUA sobre a região de estudo em Agosto 2011- Novembro 2012.

Mês	Observações	r_e (μm)		τ	
		Média	DP	Média	DP
ago/11	13	19,54	7,27	15,87	8,78
set/11	7	15,77	3,08	9,27	6,97
out/11	27	15,47	1,81	18,21	11,85
nov/11	26	14,34	1,44	9,99	9,52
dez/11	26	17,15	1,51	16,37	15,25
jan/12	26	18,39	1,34	13,36	12,17
fev/12	24	16,81	2,18	12,44	10,77
mar/12	26	16,10	4,70	12,17	9,06
abr/12	24	16,31	4,00	16,80	11,43
mai/12	17	16,39	4,59	12,89	11,32
jun/12	22	17,39	4,52	21,36	11,39
jul/12	7	13,89	4,35	19,17	15,48
ago/12	9	11,97	3,38	14,49	11,36
set/12	13	16,17	3,28	16,86	7,70
out/12	23	16,69	4,96	9,50	8,42
nov/12	26	16,63	4,36	13,46	13,77

*DP=Desvio padrão

Em condições de Aitken, correlação positiva foi obtida entre r_e e a concentração numérica das partículas (Tabela 2). A concentração numérica de aerossóis na nuvem de ar intersticial apresenta uma grande moda no intervalo de 20-100 nm de tamanho, enquanto os aerossóis abaixo da nuvem mostram uma moda adicional, no intervalo de 100-500 nm, resultante do processamento interno na nuvem de partículas inicialmente presentes na menor moda (HOPPEL et al., 1994). Neste caso, durante os períodos de AT, a moda de tamanho de partículas maiores estava ausente, o que indica que houve tempo suficiente para qualquer transformação significativa no processamento de nuvens de aerossóis e suportar a ideia de que as massas de ar predominantes eram relativamente não poluídas, sem qualquer produção significativa de partículas da moda de acumulação.

Em condições de acumulação, correlação negativa foi obtida entre r_e e a concentração numérica de partículas na maioria das frações (Tabela 2), o que indica que r_e diminui com o aumento da população de aerossol. Este efeito tem sido documentado na literatura em aerossóis na presença de queima de biomassa na região da Amazônia (ANDREAE et al., 2004; VESTIN et al., 2007) e podem levar a supressão de precipitação. Para períodos em que a cobertura de nuvens foi $> 20\%$ ($n=17$), correlações significativas foram obtidas entre r_e e concentração numérica de aerossol nas faixas de tamanho 42,9-55,2 nm ($r = -0,565$ $p = 0,145$); 57,3-73,7 nm ($r = -0,769$ $p = 0,026$), 76,4-98,2 nm ($r = -0,780$ $p = 0,022$) e 101,8-131 nm ($r = -0,793$ $p = 0,019$). Maior consistência na relação de nuvens-aerossol durante períodos de mais extensa cobertura de nuvens pode ser explicada por uma menor influência de nuvens efêmeras ou anômalas (como nuvens pirogênicas, ou nuvens formadas localmente perto de corpos de água) nuvens convectivas x estratiformes.

Tabela 2. Coeficientes de Pearson (r) e valores- p para correlação entre r_e e concentração numérica de aerossol para a moda de Aitken e acumulação Agosto 2011 - Novembro 2012.

Tamanho de fração do aerossol (nm)	Aitken ($n=7$)		Acumulação ($n=25$)	
	r	p	r	p
18,1 - 23,3	0,166	0,722	0,154	0,462
24,1 - 31,1	0,298	0,516	0,043	0,838
32,2 - 41,4	0,409	0,362	-0,212	0,308
42,9 - 55,2	0,567	0,184	-0,446	0,025
57,3 - 73,7	0,576	0,176	-0,471	0,018
76,4 - 98,2	0,417	0,352	-0,382	0,059
101,8 - 131	0,179	0,701	-0,278	0,179
135,8 - 174,7	0,222	0,632	-0,165	0,432
181,1 - 232,9	0,369	0,415	-0,104	0,621
241,4 - 310,6	0,393	0,383	-0,091	0,666
322 - 414,2	0,363	0,423	-0,095	0,651
429,4 - 552,3	0,331	0,468	-0,134	0,522

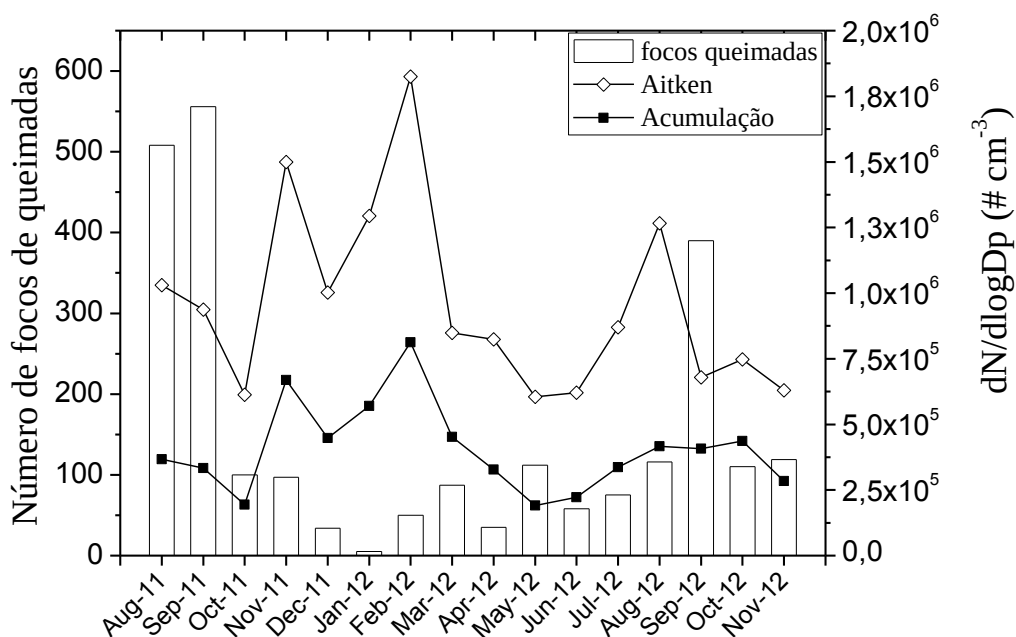
A possível razão para a diferença na relação nuvem/aerossol durante períodos de AT ou AC incluem mudanças na distribuição do tamanho de aerossol e composição química, bem como condições meteorológicas. Como mencionado acima, a ocorrência de eventos AT poderia ter sido associada com condições relativamente não poluída, uma vez que não havia nenhum desenvolvimento de uma moda de acumulação significativa na distribuição de tamanho.

Outra evidência para baixos níveis de aerossóis de poluição antropogênica foi obtida a partir de comparação das médias de concentração em massa de aerossol durante eventos de AT ou AC. A concentração em massa foi calculada a partir da distribuição de tamanho da concentração numérica, assumindo partículas esféricas com densidade de $1,2 \text{ g mL}^{-1}$. Uma justificativa detalhada para a utilização deste valor de densidade é fornecido em (SILVA et al., 2013). A média calculada da concentração de massa para aerossóis no intervalo medido pelo SMPS foi $0,63 \mu\text{g m}^{-3}$ e $27,2 \mu\text{g m}^{-3}$ durante períodos de AT e AC, respectivamente, o que indica a existência de condições atmosféricas limpas durante os eventos de AT.

Não houve associação clara entre a queima de biomassa (refletido pelo aumento no número de focos de incêndio) e a concentração numérica de partículas na faixa de tamanho de Aitken, enquanto o número de partículas da moda de acumulação geralmente acompanha a frequência de focos de incêndio durante os meses em que a queima de biomassa era praticada (abril-novembro). É importante ressaltar que neste período atividades no campo relacionadas à colheita e seu transporte são também intensificados. Muito embora, para ambas as modas de distribuição de partículas, as maiores concentrações numéricas foram obtidas durante o período do verão quando a queima de biomassa foi insignificante (Figura 38). Considerando todo o período, os coeficientes de correlação (r) de -0,13 e -0,14 foram obtidos entre focos de incêndio e o número de partículas nas faixas de tamanho de Aitken e Acumulação respectivamente ($n=16$), indicando que não há uma relação direta da distribuição de partículas com os focos de queimada. É possível que as condições mais limpas durante o verão favoreceram a formação de partículas no intervalo de Aitken, uma vez que as condições mais poluídas podem suprimir a formação de partículas pequenas, enquanto aumenta o crescimento e modifica a composição química das partículas no intervalo de tamanho de

acumulação (ALAM et al., 2003). Para ambas as modas de distribuição de tamanho de partículas, os picos observados durante os meses de verão podem ser explicados pelos níveis muito elevados de emissões biogênicas nesta época do ano.

Figura 38. Variação da moda de Aitken e acumulação de acordo com a intensidade dos focos de queimada



A relação observada entre profundidade óptica da nuvem (τ) e a concentração numérica de aerossol contrasta com as correlações obtidas para r_e , com condições AT resultando em correlações negativas entre τ e a concentração numérica de aerossol em todas as frações de tamanho (Tabela 3). Em condições de AC, correlação positiva foi obtida entre τ e número de partículas nas frações de tamanho < 74 nm. No geral, estes dados indicam aumento da profundidade óptica da nuvem sob condições caracterizadas pela presença de partículas da moda de acumulação.

Tabela 3. Coeficiente de Pearson (r) e valores- p para correlação entre profundidade óptica da nuvem (τ) e concentração numérica de aerossol para a moda de Aitken e acumulação durante Agosto 2011-Novembro 2012.

	Aitken (n=7)		Acumulação (n=25)	
Tamanho de fração do aerossol (nm)	r	p	r	p
18,1-23,3	-0,224	0,630	0,686	0,000
24,1-31,1	-0,345	0,449	0,639	0,001
32,2-41,4	-0,460	0,299	0,548	0,005
42,9-55,2	-0,502	0,251	0,500	0,011
57,3-73,7	-0,536	0,215	0,414	0,040
76,4-98,2	-0,391	0,386	0,234	0,259
101,8-131	-0,169	0,717	0,035	0,867
135,8-174,7	-0,147	0,752	-0,207	0,321
181,1-232,9	-0,187	0,688	-0,220	0,291
241,4-310,6	-0,203	0,663	-0,158	0,451
322-414,2	-0,222	0,632	-0,103	0,623
429,4-552,3	-0,251	0,587	-0,082	0,697

4.2.4 Influência da umidade na concentração numérica de aerossol e r_e

Durante os períodos de AT a concentração numérica de aerossol em todo intervalo de tamanho mostrou uma correlação positiva com a umidade relativa (Tabela 4), o que pode ser explicado pelo crescimento higroscópico das partículas na faixa de tamanho detectável durante os períodos de elevada umidade (durante a noite, por exemplo), tal como descrito por SILVA et al., 2013. Sabe-se também que o aumento do teor de água no aerossol favorece as reações de fase aquosa que produzem nitratos, sulfatos e compostos orgânicos solúveis (LAMB et al., 1987; PATHAK et al., 2011), que podem resultar em aumento da higroscopicidade e proporcionar um efeito de crescimento das partículas.

Durante os períodos de AC a umidade relativa mostrou correlação positiva com a concentração numérica das partículas em frações de tamanho maiores (acima de 552,3 nm). Isto pode ser explicado por (i) rápido crescimento de partículas da moda de nucleação dentro do menor intervalo de tamanho

detectável, e (ii) as taxas de coalescência de partículas maiores em umidade elevada que excederam a taxa à qual as partículas foram transferidas para as frações de maior tamanho de crescimento higroscópico.

Para todos os períodos, ambos r_e e τ foram positivamente correlacionados com umidade relativa (Tabela 4), refletindo a influência da umidade relativa sobre formação e desenvolvimento de nuvens, independente do tipo de aerossol presente (SPORRE et al., 2012).

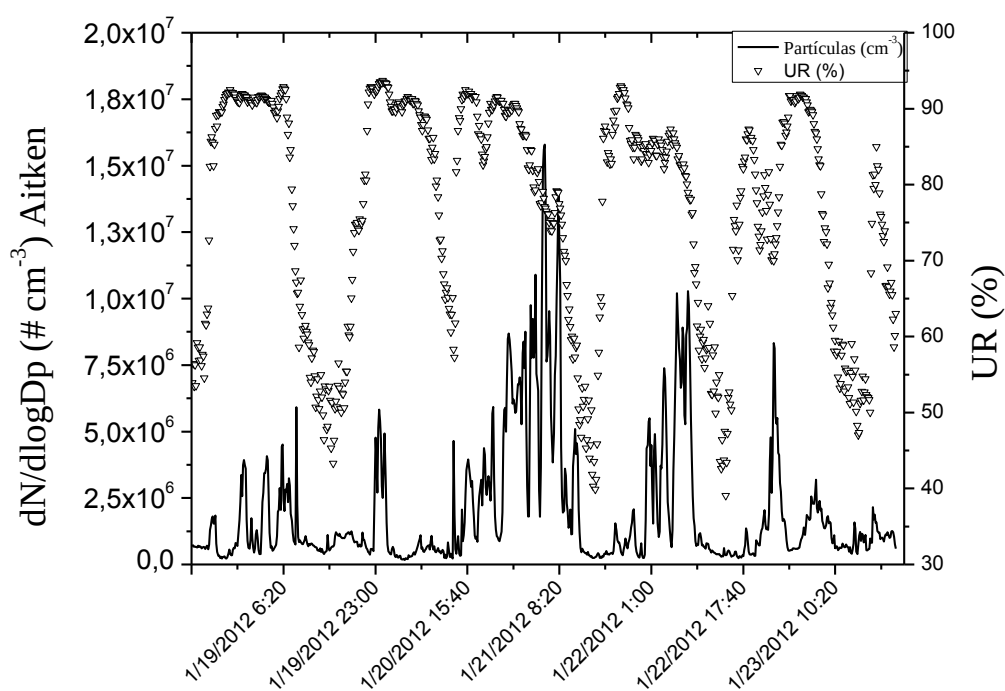
Tabela 4. Coeficiente de Pearson (r) e nível de significância (p) para correlações entre RH, r_e , τ e partículas (cm^{-3}) para a moda de Aitken e acumulação durante Agosto 2011-Novembro 2012.

Parâmetros correlacionados com UR	Aitken (n=7)		Acumulação (n=25)	
	r	p	r	p
r_e	0,796	0,032	0,508	0,010
τ	0,248	0,592	0,452	0,023
18,1-23,3	0,467	0,291	0,748	0,000
24,1-31,1	0,550	0,201	0,646	0,000
32,2-41,4	0,545	0,206	0,409	0,042
42,9-55,2	0,387	0,392	0,178	0,394
57,3-73,7	0,257	0,577	0,005	0,981
76,4-98,2	0,455	0,305	-0,079	0,706
101,8-131	0,452	0,308	-0,201	0,335
135,8-174,7	0,545	0,205	-0,306	0,137
181,1-232,9	0,681	0,092	-0,282	0,172
241,4-310,6	0,684	0,090	-0,248	0,233
322-414,2	0,636	0,124	-0,243	0,242
429,4-552,3	0,593	0,161	-0,305	0,138

A habilidade do aerossol de atuar como potencial núcleo de condensação de nuvem foi estudado buscando correlacionar o fenômeno com sua capacidade de crescimento higroscópico. Já foi relatado por (SILVA et al., 2013), na região de estudo, os aerossóis possuem um ciclo diário de crescimento higroscópico (durante a noite) e a subsequente perda de água por evaporação (durante o dia).

Os padrões de crescimento higroscópico das partículas mostraram diferenças que sugerem possivelmente mudanças na composição química, já que não é possível fazer associação apenas com a UR. Por exemplo, durante a noite de 19-20/01/2012, houve um aumento da UR de 43% para 92%, antes que qualquer aumento significativo na concentração numérica das partículas ocorresse. Com UR > 80%, o número total de partículas medido (no intervalo de tamanho de 14,6 - 100nm) aumentou de $6,75 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$ para um pico a $5,82 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, o que representa um aumento de 8,6 vezes (Figura 39). Em contraste, na noite de 21-22/01/2012 a concentração numérica seguido da mudança na umidade relativa, aumentou de $2,48 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$ para um pico de $1,02 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$, representando um aumento de 41 vezes, quando a umidade relativa passou de 43% para 85%.

Figura 39. Relação entre a umidade relativa e a concentração total numérica para a moda de Aitken.



A higroscopicidade de aerossóis é determinada pela sua composição de material solúvel considerando não apenas a composição qualitativa como a quantitativa. Por exemplo, os aerossóis que contêm sulfatos, nitratos e compostos orgânicos solúveis respondem muito rapidamente as mudanças de umidade relativa (ZHANG et al., 1993). Aerossóis de óleos carbonáceos emitidos durante combustão incompleta, bem como ressuspensão de partículas de solo, são usualmente ineficientes na absorção de água, mas posteriormente

com o envelhecimento do aerossol ocorre um aumento de sua higroscopicidade após a transformação de gases reativos e consequente aumento da fração de componentes solúveis em água (XIONG, J. et al., 1998 e SAXENA et al., 1995). Nesta região de estudo, há grande variação espacial e temporal nas concentrações de gases traço (ROCHA, G. et al., 2003, MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008) bem como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos presente em aerossóis (VASCONCELLOS et al., 2010) o que deve refletir-se nas propriedades das partículas modificadas produzidas durante o transporte atmosférico.

Queima de biomassa resulta em um aumento de aerossóis de potássio em relação ao amônio (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004). A diferença na composição química deve afetar diretamente a razão de crescimento do aerossol, pois os sais de sulfato de potássio e nitrato retém vapor de água de forma menos eficaz que os correspondentes sais de amônio (HAYNES, 2013). Assim, é provável que as taxas de crescimento de aerossóis sejam menores em massas de ar afetadas por queimadas.

4.2.5 Conclusão

Como resultado, foi possível combinar as medições de aerossóis terrestres com parâmetros de nuvem remotamente detectados a fim de obter informações sobre a influência de diferentes tipos de aerossóis sobre a estrutura das nuvens. As alterações na distribuição de tamanho de aerossóis submicrométricos foram usadas para fornecer uma indicação da influência dos aerossóis sobre as propriedades das nuvens durante condições poluídas ou relativamente limpas, que foram associadas com modas dominantes nos intervalos de acumulação e Aitken respectivamente. Durante condições poluídas, com aerossóis secundários derivados de queima de biomassa, emissões urbanas e de transporte rodoviário, houve uma relação inversa entre a concentração numérica de aerossóis e o raio efetivo das gotículas de nuvens.

Os dados avaliados por meio de correlações apresentaram elevados valores de p , não sendo possível inferir a influência dos aerossóis da região nos processos de formação das gotas de nuvens. Estudos futuros utilizando outros parâmetros de nuvens e outras ferramentas estatística contribuirão certamente para a melhor interpretação dos dados.

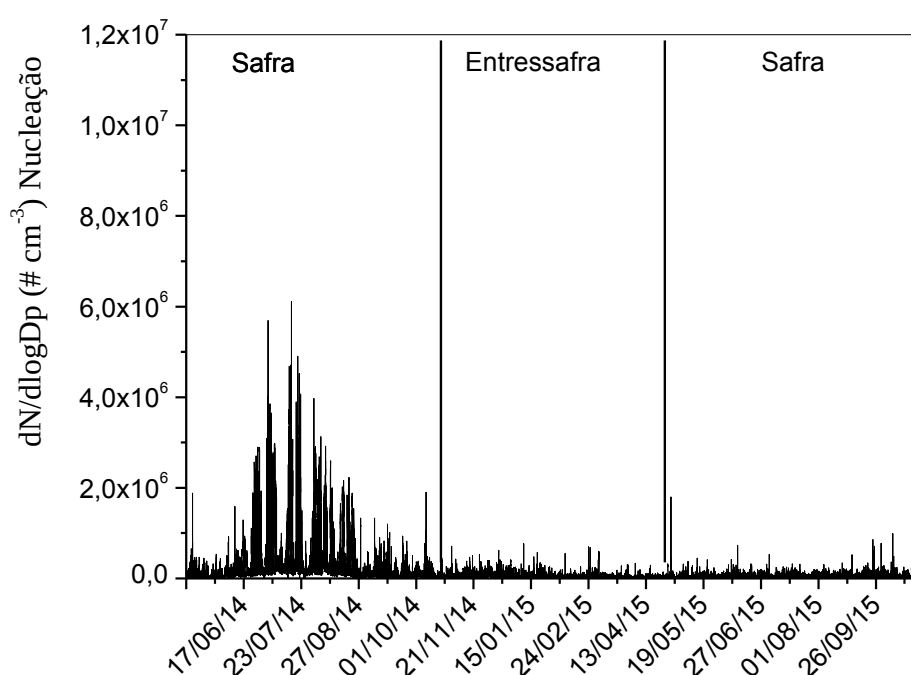
4.3 Parte III. Análise do período de maio 2014 a outubro 2015

4.3.1 Medidas SMPS (secando partículas) entre maio 2014 - outubro 2015

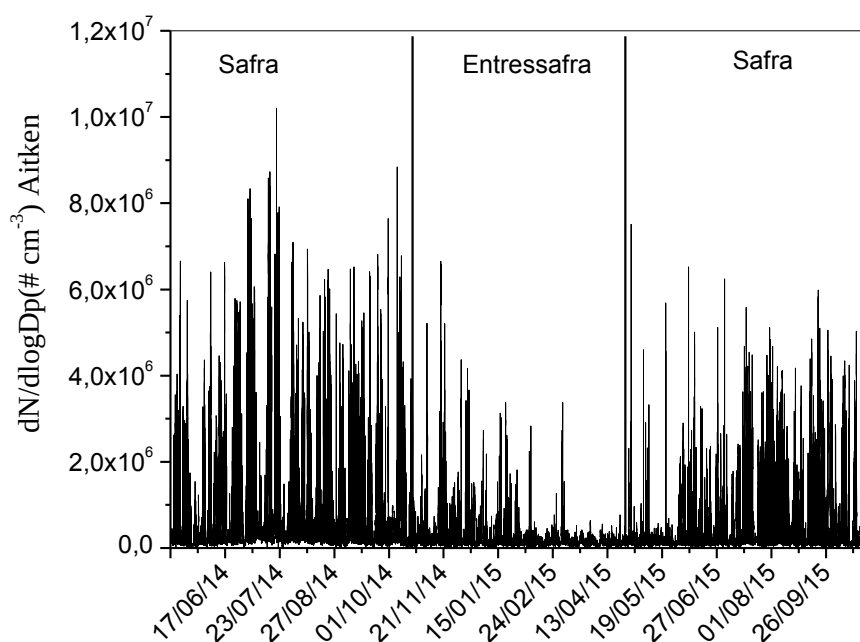
O monitoramento da distribuição de partículas foi feito utilizando sistema de secagem com cilindro de sílica que reduz a umidade em até 40%. Foi avaliada a distribuição de partículas em termos de número para o período de maio de 2014 até outubro 2015. Neste período as partículas foram também analisadas em três intervalos de tamanho diferente, sendo nucleação (<25nm) (Figura 40 a)), Aitken (25-100nm) (Figura 40 b)) e acumulação (100-615 nm) (Figura 40 c)). A moda de Aitken apresentou maior concentração quando comparada com nucleação e acumulação. A moda de nucleação apresentou maior concentração no inverno de 2014 e as modas de Aitken e acumulação apresentaram menor concentração no verão 2014-2015.

O período de safra concentrou maior número de partículas principalmente em 2014 quando ainda eram frequentes os focos de queimada. As condições favoreceram os processos de nucleação somente na safra de 2014. Já para a moda de Aitken e acumulação na safra de 2015 apresentou redução na concentração de partículas, porém ainda foi significativa em relação à entressafra.

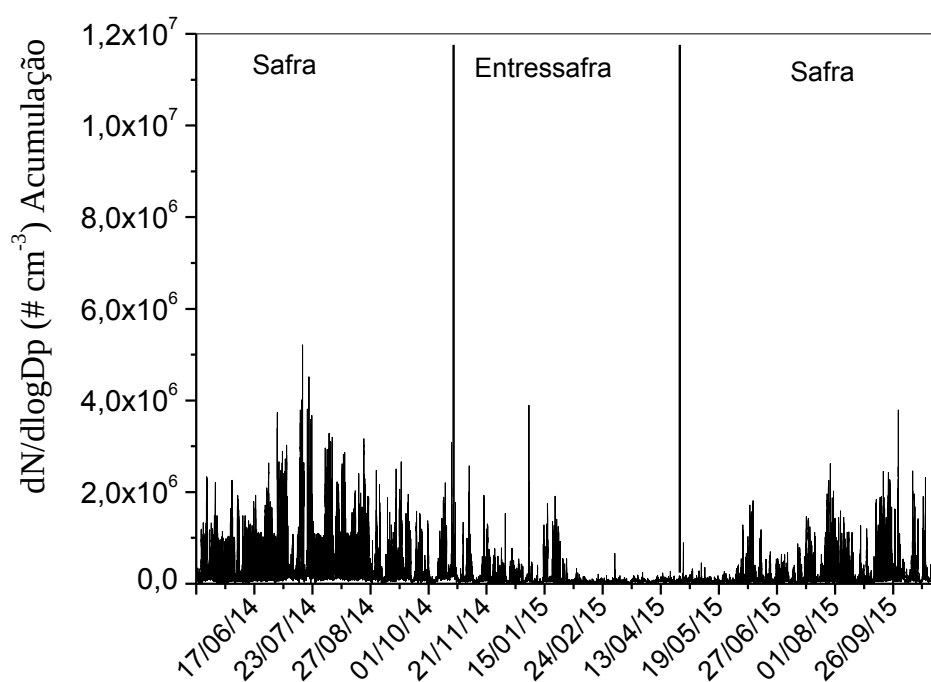
Figura 40. Distribuição numérica de partículas utilizando o sistema de secagem na moda de: a) nucleação, b) Aitken, c) acumulação.



a)



b)

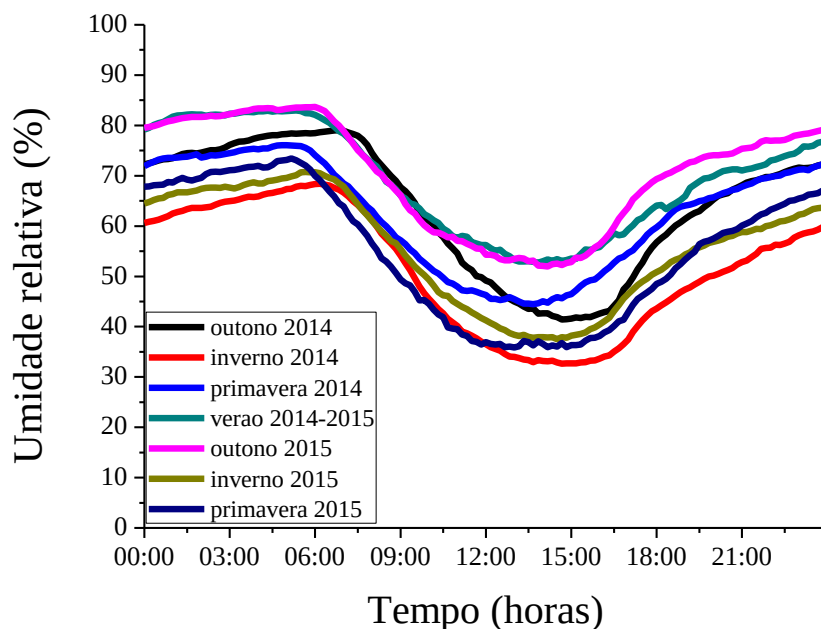


c)

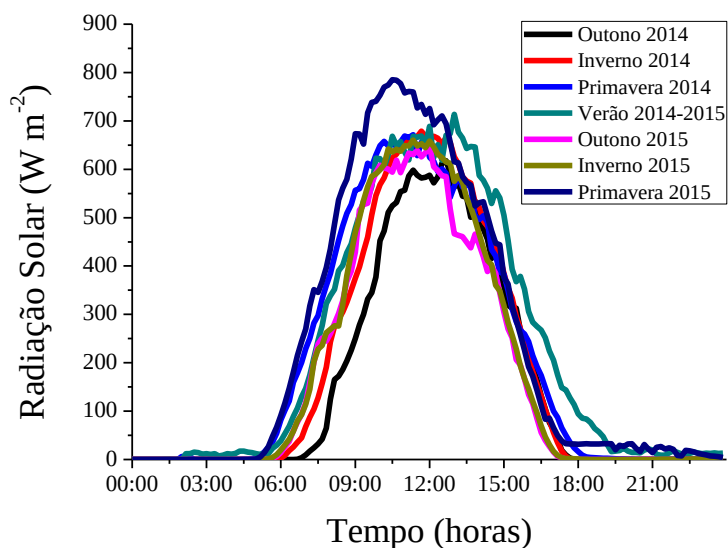
As condições meteorológicas do inverno se caracterizam por baixa umidade relativa, como no inverno de 2014 que foi à estação com a menor média de umidade relativa e a estação que apresentou também elevada radiação solar (Figura 41). Essa baixa umidade relativa durante o dia não favorece os processos de nucleação, porém à noite com o aumento da

umidade (> 60%) já é suficiente para a deliquescência de alguns sais como NH_4NO_3 (61,8%), NH_4HSO_4 (40,0%) e NaHSO_4 (52,0%), favorecendo os processos de nucleação (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Figura 41. Parâmetros meteorológicos para as estações no período de maio 2014 a outubro 2015. a) umidade relativa e b) radiação solar.



a)

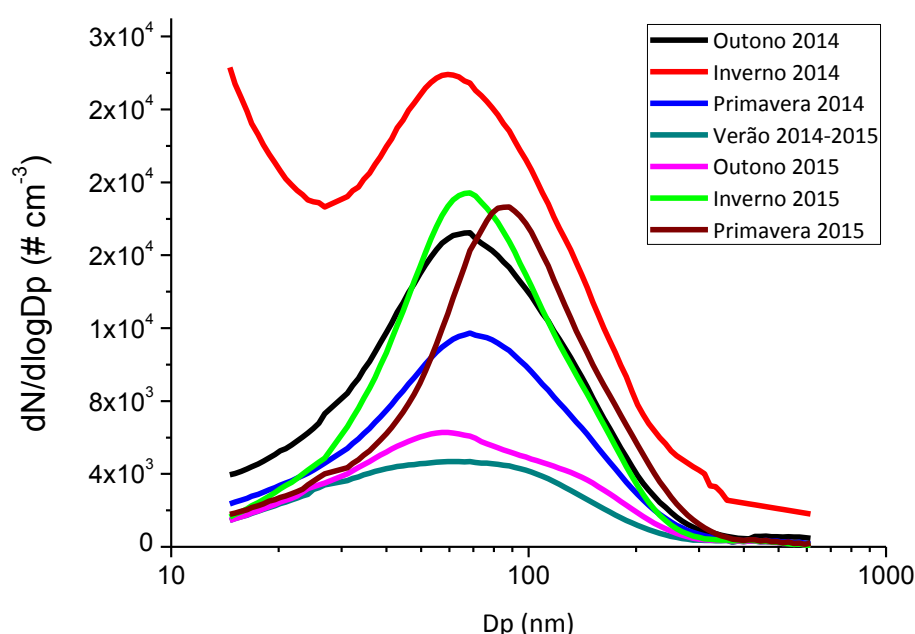


b)

Avaliando-se as médias das distribuições numéricas de partículas de acordo com as estações temos para o inverno de 2014 a evidência da moda de nucleação seguida de crescimento o que não ocorre nas demais estações que apresentam apenas crescimento (Figura 42).

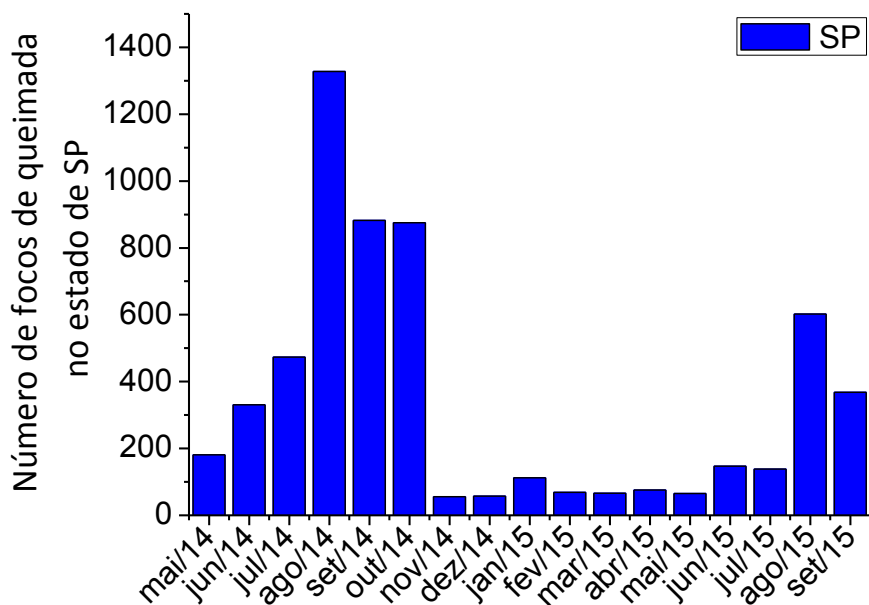
A presença da moda de nucleação na safra de 2014 seguido de crescimento pode estar associado ao aumento de higroscopicidade atribuído a elevada concentração de H_2SO_4 que pode diretamente contribuir para reações de nucleação e influenciar a higroscopicidade da partícula através da condensação (O'HALLORAN, et al., 2009; HÄMERI et al., 2001; EHN et al., 2007), no caso essa fonte de H_2SO_4 é proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar associada a maior disponibilidade de material na atmosfera (ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005).

Figura 42. Distribuição numérica das partículas de acordo com as estações.



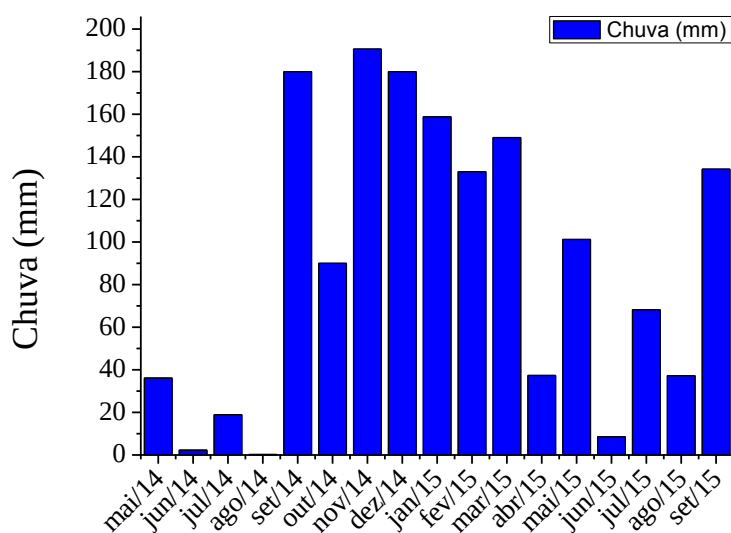
O inverno de 2014 foi o período que apresentou a maior concentração de partículas. Que coincide com o período de safra com elevado número de focos de queimada (Figura 43) e também de baixo volume de chuvas e umidade relativa, contribuindo para o aumento na concentração das partículas na atmosfera. De acordo com a distribuição de chuvas se observa um aumento no período de novembro 2014 em diante quando as chuvas começam a apresentar níveis mais elevados, que coincide justamente com a redução na concentração de partículas (Figura 44).

Figura 43. Número de focos de queimada no estado de São Paulo, no período de 2014 – 2015.



(Fonte: INSTITUTO...,2016).

Figura 44. Distribuição mensal de chuvas no período de agosto 2014 a setembro 2015.

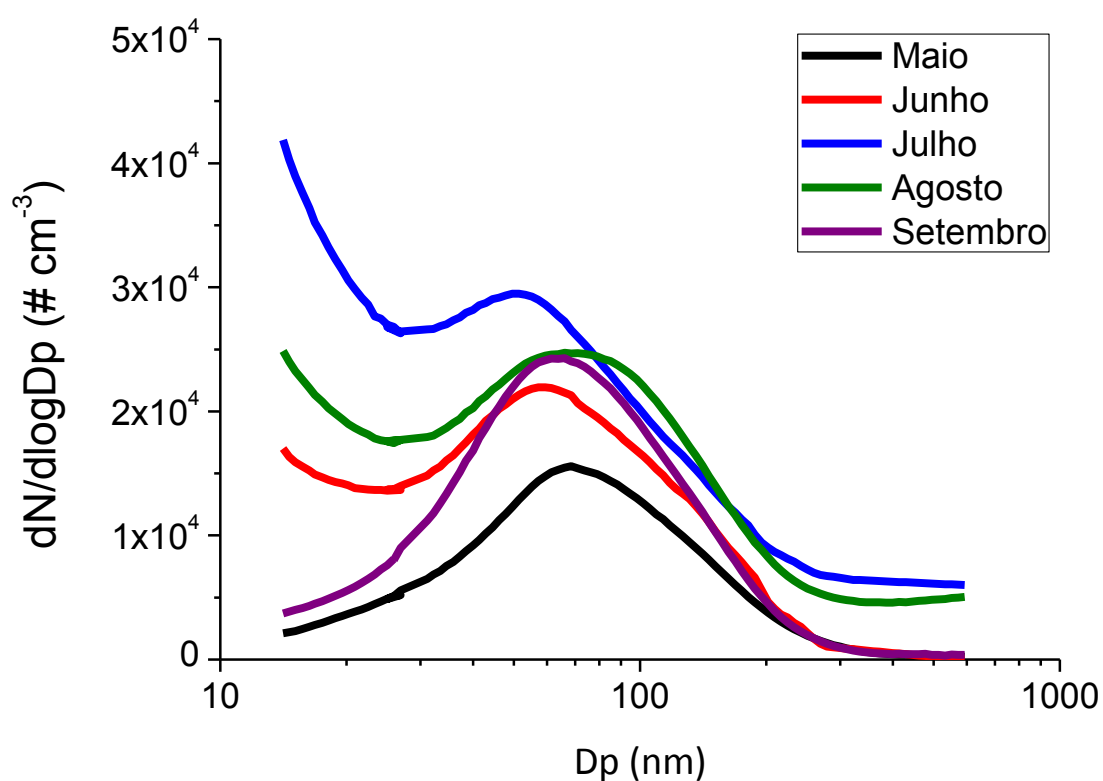


O inverno de 2014 apresentou maior concentração de partículas na moda de nucleação quando comparado com as demais estações e essa concentração também foi elevada para a moda de Aitken e acumulação.

Considerando-se que essa distribuição se difere das demais estações ela foi avaliada de forma particular.

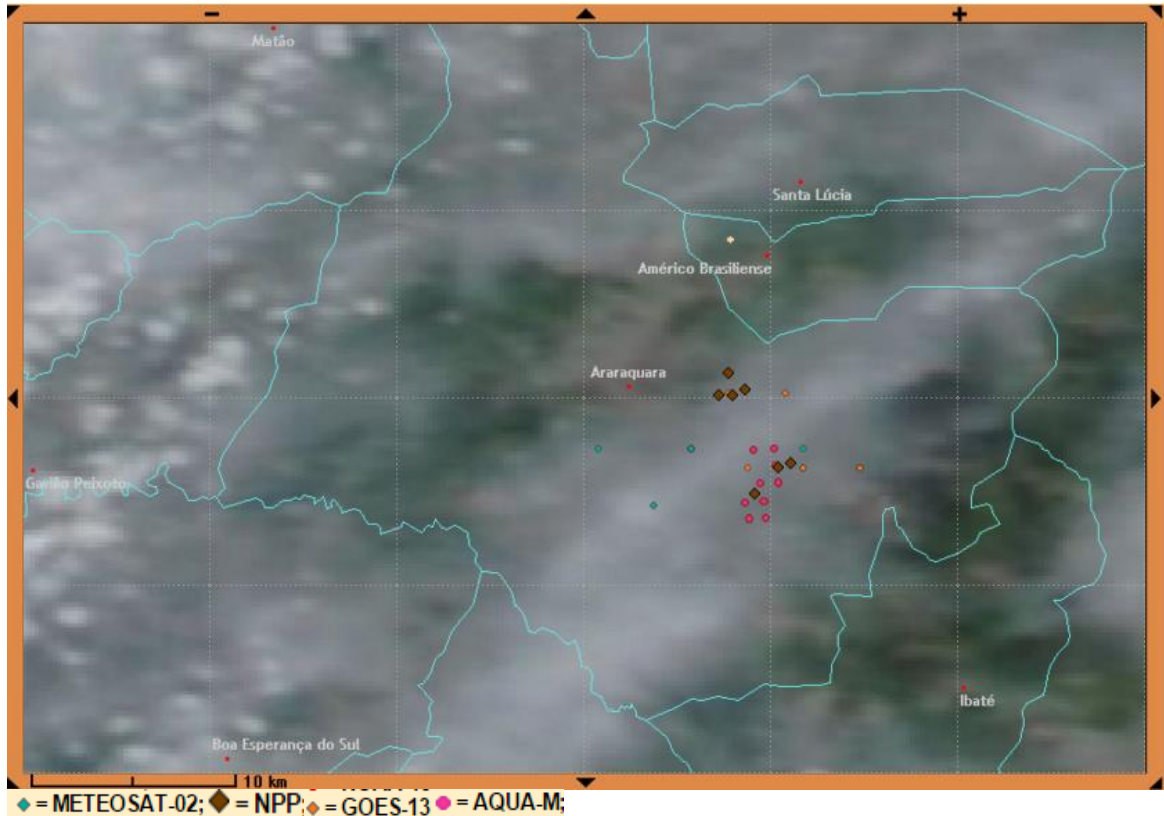
Na distribuição das partículas dos meses que compõem o inverno de 2014 temos o mesmo perfil nos meses de junho, julho e agosto de 2014, já em maio e setembro os processos de nucleação são menores predominando apenas as etapas de crescimento das partículas (Figura 45). Em maio o número de queimadas foi menor que nos demais meses consequentemente menor quantidade de material para nuclear e em setembro apesar do número de queimadas ser elevado a precipitação acumulada atingiu 180 mm reduzindo a quantidade de material disponível para nuclear.

Figura 45. Distribuição numérica das partículas durante os meses do inverno de 2014.



Nesse período também são intensos os focos de queimada principalmente em agosto de 2014 (Figura 43). Em relação ao número de focos de queimada detectados no estado de São Paulo foram totalizados 144 focos dos quais 31 foram em Araraquara em 10/08/2014 de acordo com os dados disponíveis de todos os satélites (Figura 46).

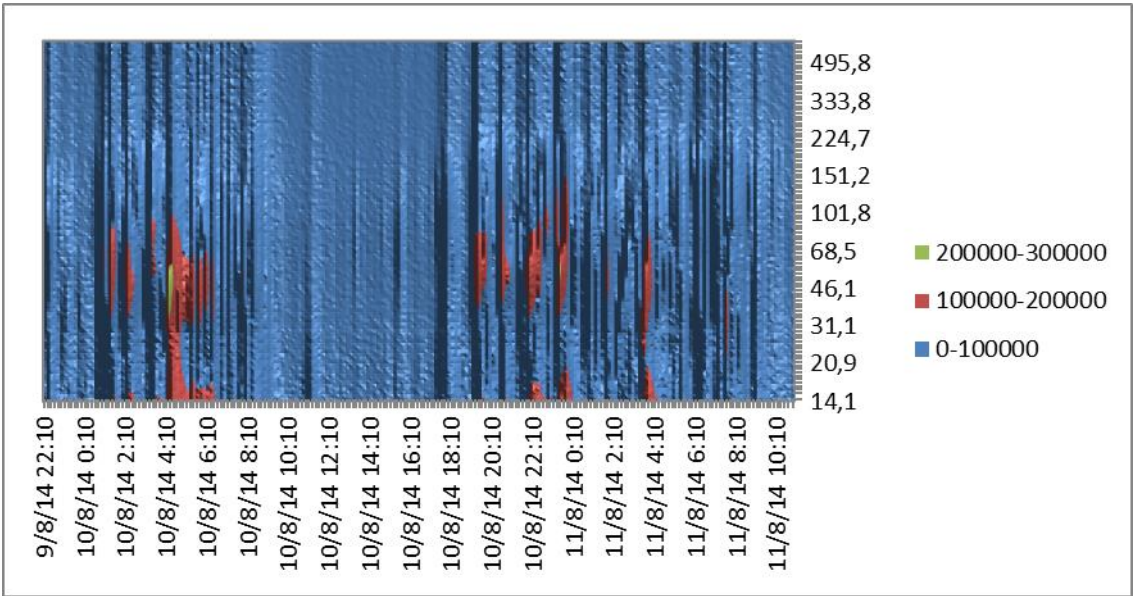
Figura 46. Localização dos focos de queimada em 10/08/2014 na cidade de Araraquara-SP.



Fonte: INSTITUTO..., 2016.

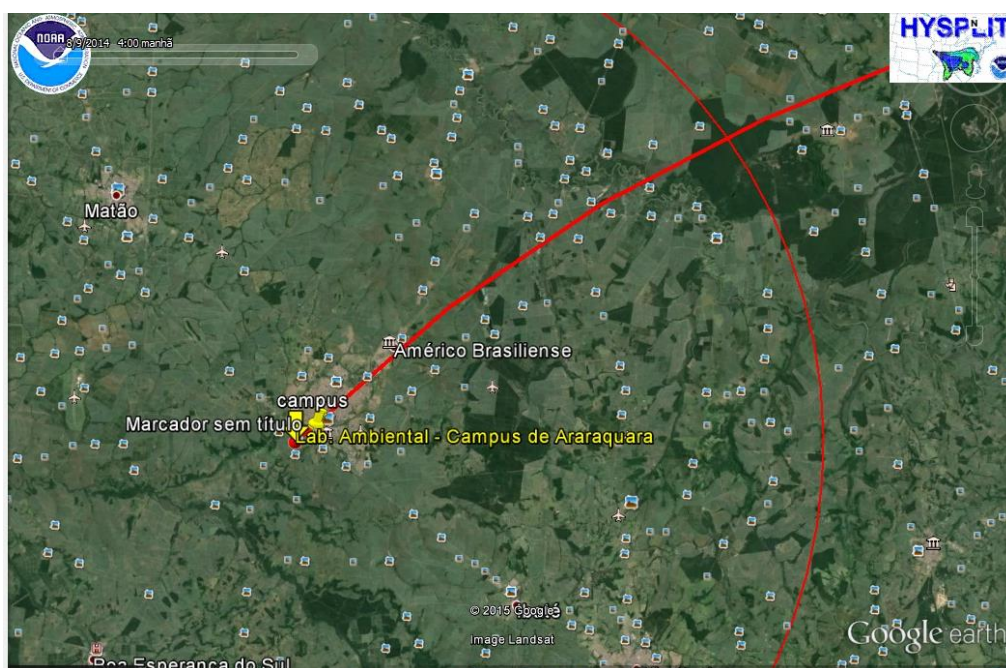
Em 10/08/2014 a distribuição média de partículas apresentou elevada concentração na moda de nucleação e Aitken (Figura 47). Sendo aerossóis recém formados passando por processo de crescimento.

Figura 47. Distribuição numérica de partículas em 10/08/2014.



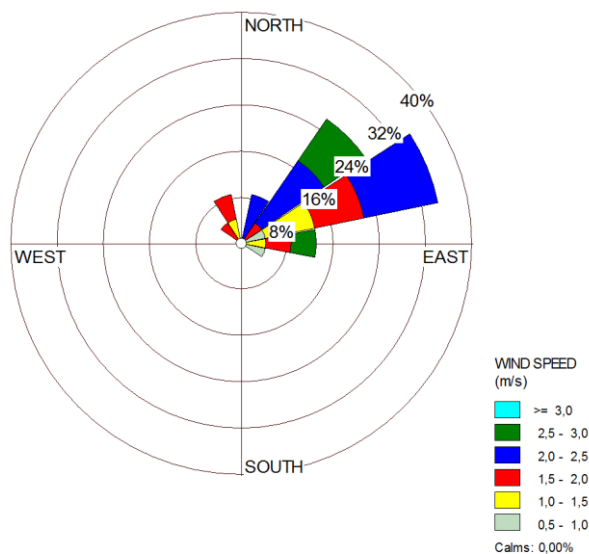
Nesta data de 10/08/2014 às queimadas foram detectadas em dois períodos, na madrugada e no período da tarde. Na madrugada ocorreu uma queimada em Américo brasiliense (SP) que de acordo com a trajetória de massa de ar chegou ao campus (Figura 48). O aumento na distribuição de partículas (Figura 47) pode ser, portanto proveniente dessa queimada.

Figura 48. Trajetória de massa de ar em 10/08/2014 às 03:00.



A direção do vento foi predominante da cidade para o ponto de amostragem variando de 30-110 graus o que favoreceu o transporte do aerossol da queimada de Américo Brasiliense (Figura 49).

Figura 49. Rosa dos ventos em 10/08/2014.



A queimada do período da tarde (Figura 50), não chegou ao campus pela trajetória de massa de ar. Pela direção do vento, o transporte também não foi favorável, pois o vento deveria estar a pelo menos 180 graus porem ele se manteve constante ao longo do dia entre 30-110 graus. Outros pontos de queimada também foram detectados na cidade de forma que a cidade no fim da tarde estava coberta por pluma, essa grande quantidade de aerossol dissipado na atmosfera foi observado na distribuição de partículas (Figura 47) no período da noite.

Figura 50. Queimada de 10/08/2014 às 15:00 horas próximo a rodovia Washington Luís, Km 267, SP - 310.



A distribuição das partículas estão associadas aos diferentes processos de formação e crescimento que dependem de um conjunto de fatores como a composição química, condições meteorológicas e fontes de emissão que em conjunto contribuem para os eventos observados nas distribuições de partículas que predominantes principalmente no período noturno quando se tem maior disponibilidade de material e umidade suficiente para que ocorram os processos.

4.3.2 Composição dos íons em 2014-2015

Em paralelo as medidas de distribuição de partículas foi avaliado a composição em termos dos íons por meio de um amostrador MOUDI, que segrega as partículas em doze intervalos de tamanhos. Nesse amostrador a vazão utilizada na coleta está diretamente associada com os cortes de distribuição que fez necessário o monitoramento da vazão durante a coleta. A vazão recomendada para o uso do MOUDI é de 30 L min^{-1} , porém a bomba disponível para a coleta atingia apenas vazão média de 22 L min^{-1} alterando assim o diâmetro de corte das partículas para diâmetros maiores.

As amostras de aerossol de diferentes épocas do ano contendo os íons foram analisadas o que conferiu uma variação na concentração média dos íons, que pode ser observado por meio dos valores de máximo e mínimo (Tabela 8 e 9).

Tabela 8. Concentração dos ânions (ng m⁻³) coletados via coletor MOUDI no período de agosto 2014 até setembro 2015 em coletas de 7 dias, analisados em cromatógrafo de íons ICS 2100.

Diâmetros		<21,5µm	11,9µm	6,68µm	3,82µm	2,15µm	1,19µm	0,670 µm	0,385µm	0,214µm	0,123µm	0,067µm	<0,067µm
Espécies													
HCOO ⁻	média	4,38	3,26	2,76	2,62	2,17	4,33	8,91	18,85	11,57	9,34	7,10	6,52
	max	50,9	42,4	47,9	38,5	42,4	45,3	33,0	81,1	36,7	47,2	123,5	50,1
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	12,2	19,7	11,2	8,64	7,89	10,4	10,6	18,8	11,7	15,1	24,5	11,7
Cl ⁻	média	6,93	6,44	21,1	32,2	13,2	5,38	1,60	6,46	0,47	0,07	9,36	0,66
	máx	29,5	18,1	57,4	89,3	62,4	50,3	15,7	37,0	7,50	1,24	24,1	16,7
	min	< LD	< LD	< LD	4,54	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	7,77	5,59	15,4	22,1	12,2	10,4	3,43	11,0	1,66	0,29	9,36	2,89
NO ₃ ⁻	média	24,2	35,1	112	227	131	66,1	33,9	75,2	16,3	10,4	5,60	16,4
	max	52,1	83,1	328	591	236	200	138	570	61,1	96,1	40,1	58,7
	min	7,65	9,16	24,0	31,9	17,5	7,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	12,6	17,1	69,5	133	61,1	45,7	38,3	119	16,8	18,5	8,79	13,8
PO ₄ ³⁻	média	3,53	4,02	8,11	13,4	9,72	9,66	7,01	22,2	1,12	3,90	1,49	2,65
	max	67,1	84,9	44,9	78,8	91,2	40,9	31,3	211,	12,3	132	40,4	51,2
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	12,42	14,80	9,40	13,40	16,67	12,41	9,08	46,15	2,95	22,73	7,10	9,87
SO ₄ ²⁻	média	2,38	5,02	26,2	56,1	54,9	134	310	568	146	36,0	0,97	37,0
	max	20,9	25,2	71,2	123	120	351	1049	1504	805	129,4	12,5	123
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	22,19	48,8	58,4	36,9	< LD	< LD	< LD
	SD	5,21	7,01	20,8	37,8	33,1	78,5	206	320	136	29,3	2,88	36,6
C ₂ O ₄ ²⁻	média	0,75	1,16	5,55	13,7	14,2	18,5	19,8	29,2	9,91	2,82	< LD	4,28
	max	6,36	9,29	19,1	39,1	41,2	53,3	71,0	82,0	68,1	37,1	< LD	70,8
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	1,77	2,56	5,90	10,0	10,1	10,1	13,4	18,9	13,0	7,29	< LD	12,5

Tabela 9. Concentração dos cátions (ng m^{-3}) coletados via coletor MOUDI no período de outubro 2014 até setembro 2015 em coletas de 7 dias, analisados em cromatógrafo de íons ICS 5000.

Diâmetros		<21,5 μm	11,9 μm	6,68 μm	3,82 μm	2,15 μm	1,19 μm	0,670 μm	0,385 μm	0,214 μm	0,123 μm	0,067 μm	<0,067 μm
Espécies													
Na⁺	média	23,6	27,9	38,4	60,6	56,5	50,5	34,4	31,4	29,9	27,9	28,8	28,2
	max	167	162	192	234	290	327	223	179	192	158	163	171
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	50,0	46,4	51,8	56,7	68,5	76,7	60,2	52,8	56,1	52,9	48,8	53,9
NH₄⁺	média	2,79	2,00	3,64	3,25	4,26	19,3	54,6	67,9	32,8	14,5	1,62	14,7
	max	14,7	12,2	11,1	11,6	15,1	69,1	140	161	119	32,9	8,61	66,3
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,87	< LD	< LD	< LD	4,29	< LD	< LD
	SD	3,72	3,43	3,44	3,82	3,83	13,3	31,5	54,6	23,1	7,28	2,81	12,85
K⁺	média	7,52	8,67	22,9	37,1	28,6	38,3	69,7	153	49,5	22,7	3,94	20,1
	max	19,2	19,1	41,7	66,5	62,3	92,6	183,2	445,5	191,1	164,4	27,1	106,5
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	7,05	10,98	23,77	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	5,34	5,61	10,8	16,7	14,7	26,0	53,1	129	49,5	35,5	6,80	22,3
Mg²⁺	média	0,56	3,09	10,8	18,4	15,0	13,4	5,33	1,30	0,11	0,14	0	0,28
	max	5,53	31,2	69,8	100	85,3	112	57,5	14,9	1,45	3,89	< LD	4,63
	min	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SD	1,46	6,15	12,4	17,9	19,2	22,5	13,0	3,57	0,35	0,68	0	0,89
Ca²⁺	média	42,0	48,1	73,9	79,8	56,8	48,8	37,3	30,5	18,4	25,6	25,0	44,4
	max	236	206	299	253	279	340	282	230	140	262	211	221
	min	6,56	10,5	12,8	15,4	9,57	8,10	5,97	4,73	< LD	< LD	< LD	4,90
	SD	49,7	51,9	63,8	58,5	68,0	68,4	61,0	42,1	26,0	52,0	51,4	56,2

Os filtros após amostragem apresentaram diferentes colorações variando de marrom, cinza ao preto, de acordo com as partículas de maiores diâmetros até os menores respectivamente. Essa coloração é um indicativo da fonte do material particulado que foi coletado em cada estágio de impactação.

Foram coletadas 34 amostras que foram divididas entre o período de safra da cana-de-açúcar (n=23) e entressafra (n=11). Apesar de o período de estudo compreender o processo de implementação da mecanização da colheita da cana-de-açúcar, muitos focos ainda foram detectados na região principalmente no inverno de 2014 (Figura 43), mas que diminuiu de forma significativa no inverno de 2015. O período de safra que atinge maior intensidade no inverno foi quando ocorreram os principais focos de queimada e emissões do solo e que consequentemente repercutiu em elevadas concentrações dos íons no período da safra para todos os íons (Figura 51).

Os íons se distribuíram nos diferentes tamanhos de partículas conferindo distribuições unimodal e bimodal. As distribuições em massa ocorreram em três diferentes modas, sendo: condensação (~0,1-0,5 μm), gota (~0,5-2 μm) e grossa (2-50 μm) (JOHN et al., 1990; SEINFELDS; PANDIS, 2006; GUO et al., 2010). Esses intervalos variam de acordo com a umidade do ar e fontes primárias ou secundárias de aerossol (KANG, et al. 2013). Podemos caracterizar estes íons como de origem secundária (SO_2) SO_4^{2-} ; (NO_2) NO_3^- ; COVs (Ox^{2-}) e NH_3 (NH_4^+) ou de fonte primária (K^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+).

De acordo com essas distribuições os íons puderam ser separados em diferentes grupos: (i) distribuição bimodal com maior pico nas partículas finas (0-0,067 e 0,38-0,67 μm) como Ox^{2-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ (ii) distribuição bimodal com maior pico nas partículas grossas (0,38-0,67 e 3,82-6,68 μm), como Cl^- , PO_4^{2-} , NO_3^- (iii) distribuição unimodal com pico em (3,82-6,68 μm), como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ (μm).

O fato de alguns íons terem apresentado comportamento de modas de distribuição semelhantes pode ser um indicativo que eles possuem mecanismos de formação semelhantes e estão associados à mesma fonte (KANG, et al., 2013). Por exemplo, o grupo (ii) contendo oxalato, sulfato, amônio e potássio que se concentraram preferencialmente nas partículas finas

pertencendo à moda de condensação apresentam fontes e características que permite estarem distribuídos no mesmo intervalo de tamanho.

Estes íons estão dessa forma associados ao processo de nucleação e crescimento inicial das partículas. Potássio mostrou a mesma distribuição em tamanho que o amônio, uma vez que estão associados ao uso em fertilizante e a emissão através de queimadas. Potássio além de estar associado à ressuspensão de solo também é utilizado como um traçador de queima de biomassa, por isso apresentou maior diferença do período de safra em relação à entressafra. Considerando o íon amônio essa diferença da safra em relação à entressafra foi muito pequena, uma vez que no período de entressafra se faz a fertilização na cultura contribuindo com elevada emissão de amônia que é convertida em amônio. Já no período de safra com o avanço do processo de mecanização a palha que antes era queimada passa a ser depositada no solo sendo que posteriormente sofre processos de decomposição fato que pode aumentar a emissão de amônia (Figura 51 g) e h)).

Amônio está relacionado à amônia e ao vapor de água da atmosfera porque amônia é possivelmente solubilizada na fase aquosa das partículas úmidas. A emissão biogênica ocorre principalmente no verão quando o solo está mais úmido e a temperatura mais alta. Isto favorece o aumento da concentração de amônia, que é o fator limitante para a produção de amônio (SEINFELD; PANDIS, 2006, KANG, et al., 2013, KOÇAK; KUBILAY; MIHALOPOULOS, 2004).

O nitrato de amônio foi o fertilizante mais utilizado até a década de 80, posteriormente seu uso foi reduzido devido ao controle de venda, a partir de então a ureia passou a ter maior participação nos processos de fertilização usando compostos nitrogenados.

O sulfato coexiste com amônio na fração fina na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou NH_4HSO_4 estes íons reduzem a umidade relativa de deliquescência, possibilitando a formação de aerossóis secundários através da absorção aquosa heterogênea de precursores gasosos em umidade moderada (WANG et al., 2012).

Nas amostras analisadas o sulfato apresentou maior concentração no período de safra e sua origem foram os processos de queima da palha de cana-de-açúcar. No período de entressafra fontes como indústria e tráfego de veículos contribuíram para a emissão de SO_2 . Na atmosfera o principal

mecanismo de formação de SO_4^{2-} secundário é a foto oxidação em fase gasosa do SO_2 para produção de partículas da moda de condensação (ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005, KANG et al., 2013) (Figura 51 e)). Na atmosfera a amônia é o principal gás básico responsável pela neutralização de H_2SO_4 . Os processos de emissão de SO_2 são principalmente resultantes da queima de combustíveis fósseis e biomassa.

Nitrato (Figura 51 c)) apresentou maior concentração nas partículas grossas principalmente no período de safra. O nitrato na moda grossa pode ter sido resultado da coleta de HNO_3 gasoso por partículas derivadas do solo contendo Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} . A presença de maior quantidade de aerossol primário no período mais seco, proveniente de emissões do solo aparentemente funciona como um “tampão”. Estas partículas de caráter básico, absorvem parte do vapor de ácido nítrico presente na atmosfera o que resulta em menor acidez da atmosfera. Estes resultados fortalecem o modelo previamente apresentado para justificar porque no inverno os processos de nucleação são minimizados e os de crescimento de partículas aumentados. O aerossol mais fino, formado por reações entre amônia e ácido nítrico geram o NH_4NO_3 .

A formação do sal está correlacionada com o efeito que a temperatura exerce sobre o equilíbrio termodinâmico entre as espécies, com ácido nítrico gasoso e amônia. Quando a temperatura é moderadamente alta o equilíbrio se desloca em favor da maior decomposição de nitrato de amônio, fato que acaba suprimindo a formação de nitrato fino. O aumento da temperatura resulta na formação de ácido nítrico e em paralelo aumenta a emissão de amônia (WANG et al., 2012).

O formiato e o oxalato são ânions derivados dos seus ácidos, o fórmico e oxálico. O ácido fórmico possui fontes biológicas e antrópicas. Porém parte significativa do ácido fórmico presente na atmosfera de regiões não remotas é de origem de reações fotoquímicas na atmosfera envolvendo o ozônio. Já o ácido oxálico não volátil é formado na atmosfera como resultado de reações fotoquímicas (KAÇAK, et al., 2004, ROCHA, G. 2003).

Isso porque o formiato pode posteriormente, de forma similar ao HNO_3 , passar para a forma de vapor como ácido fórmico como resultado de baixa umidade e temperatura mais elevada. Com isto o envelhecimento da partícula

associado ao seu crescimento resulta em menor quantidade de formiato. Já o oxalato por não formar uma fase volátil permanece no aerossol.

O íon cloreto na atmosfera possui como fonte o aerossol marinho quando associado ao sódio. Porém ele pode ser emitido por queima de biomassa e queima de combustíveis. É um dos componentes do solo e desta forma estar associado a emissões primárias.

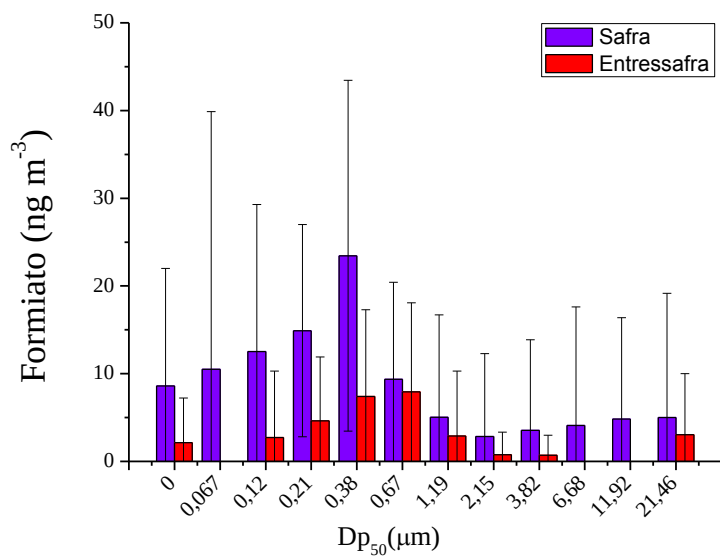
Cloreto (Figura 51 b)) apresentou distribuição bimodal sendo predominante nas partículas grossas. O cloreto apresentou apenas uma pequena diferença em relação ao período de safra e entressafra indicando que essa não é a principal fonte de cloreto. Porém sódio (Figura 51 g)) já apresenta maior concentração na época de queima. Ambos podem ser transportados por correntes de massa de ar marinha, transportando este íon para a região (ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005).

O fosfato presente na atmosfera é proveniente de aerossóis primários resultado de solo com fertilizantes e queima de biomassa. Fosfato (Figura 51 d)) apresentou distribuição bimodal sendo nas partículas finas maior concentração no período de safra indicando a contribuição da queimada nas partículas finas.

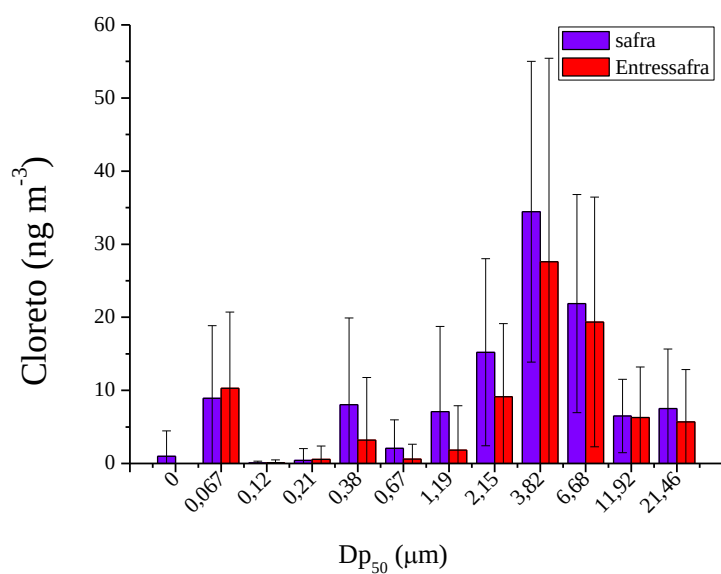
Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são constituintes do solo e podem chegar a atmosfera como resultado de emissões primárias resultante de vento. Porém, ambos os íons são componentes emitidos para atmosfera como resultado de queima de biomassa.

Cálcio (Figura 51 k)) apresentou elevada concentração principalmente na moda grossa mas também se distribuiu nos intervalos de partículas menores. Essa concentração foi significativamente maior no período de safra, onde provavelmente este já seja um efeito do processo de mecanização que contribuiu para maior ressuspensão de solo rico em cálcio. Magnésio (Figura 51 j)) esteve preferencialmente nas partículas grossas, sendo proveniente de ressuspensão de solo porém apresentou maior concentração na época de queima por conta da colheita mecanizada que aumenta a ressuspensão de partículas do solo.

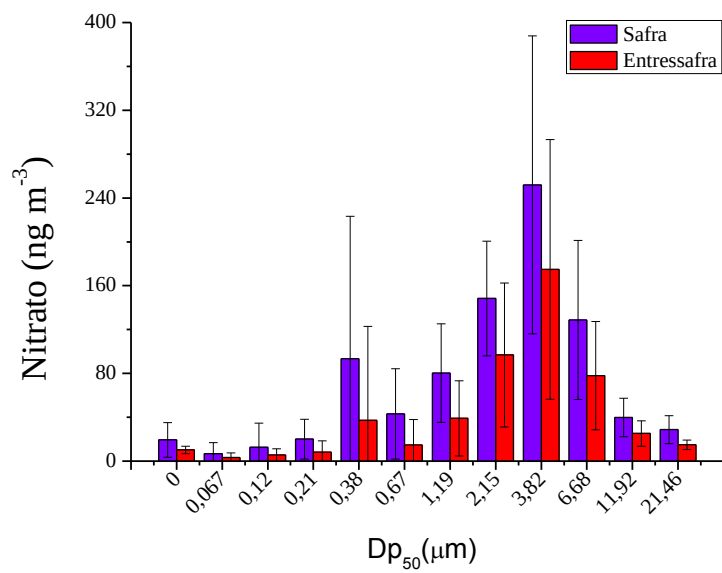
Figura 51. Concentração dos íons por intervalo de distribuição de partícula no período de safra (n=23) e entressafra (n=11) da cana-de-açúcar: (a) formiato, (b) cloreto, (c) nitrato, (d) fosfato, (e) sulfato, (f) oxalato, (g) sódio, (h) amônio, (i) potássio, (j) magnésio e (k) cálcio.



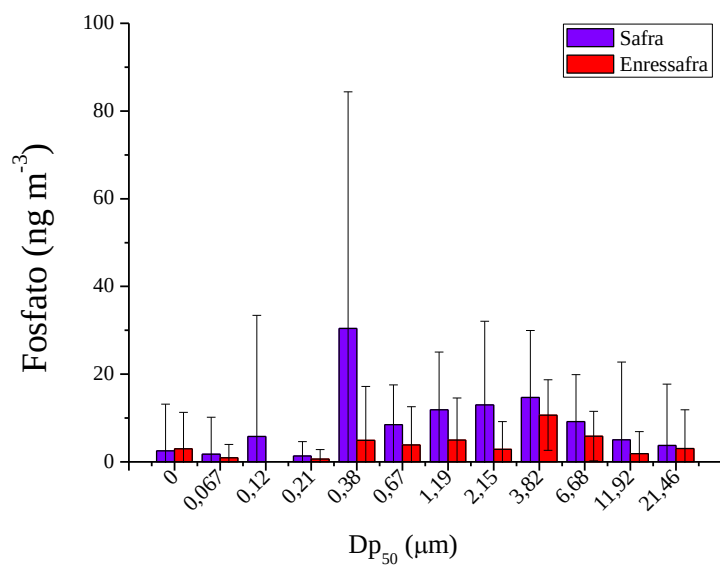
a)



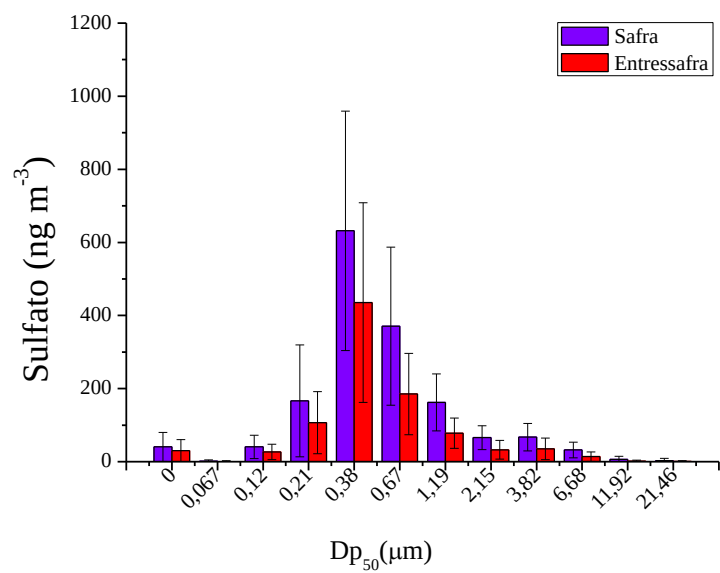
b)



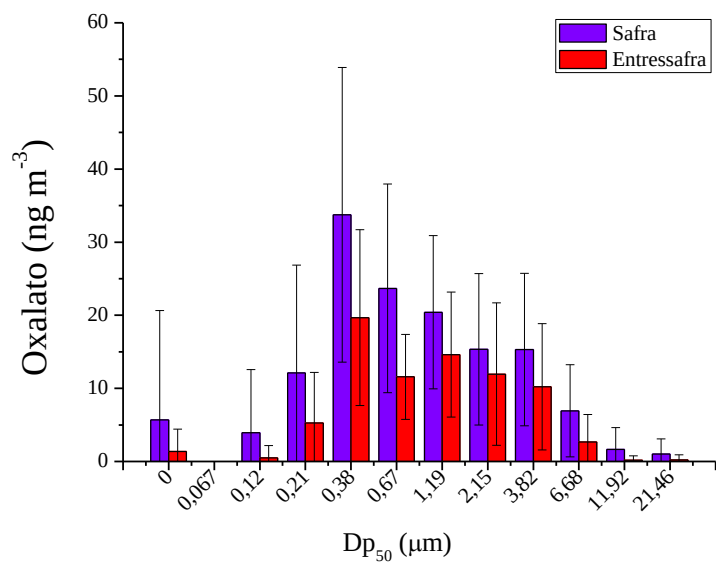
c)



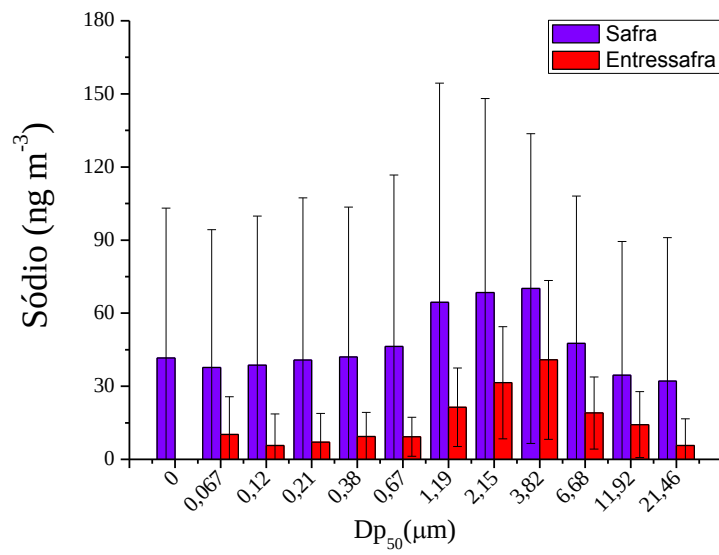
d)



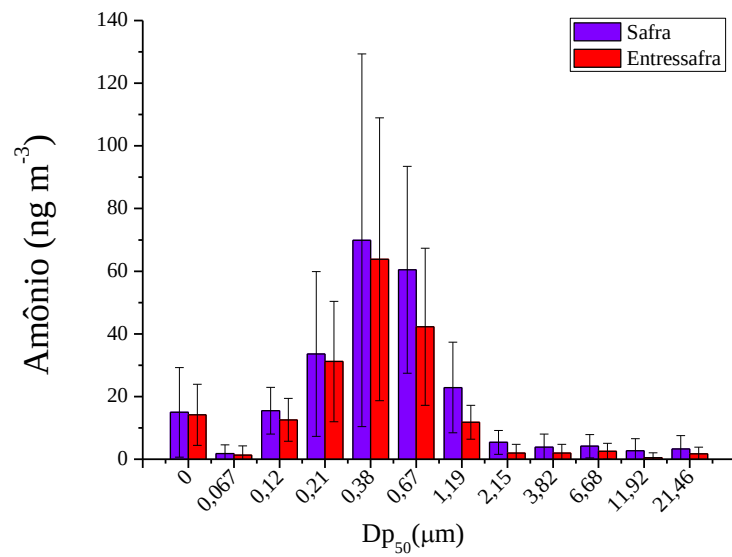
e)



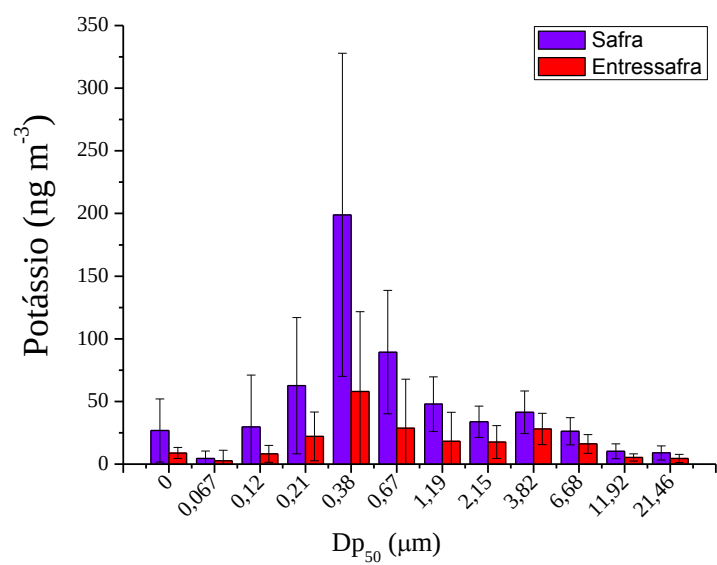
f)



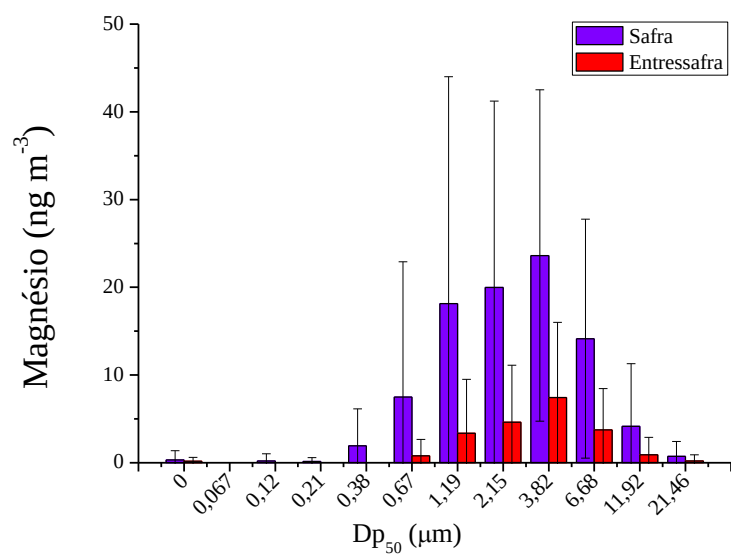
g)



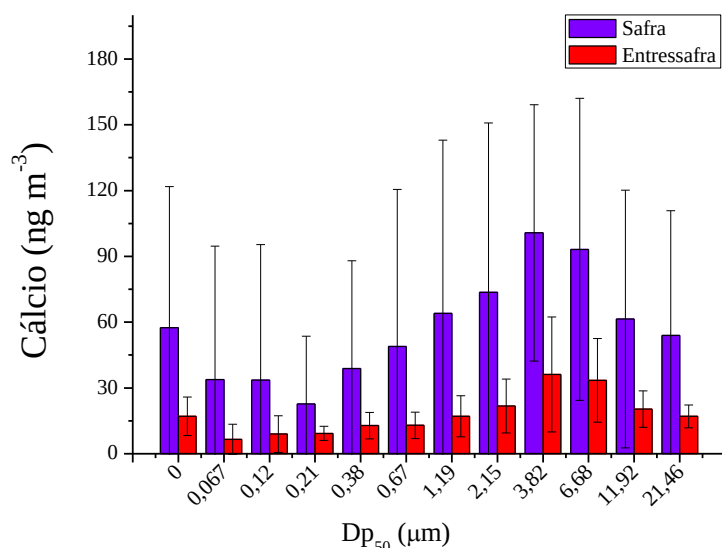
h)



i)



j)



k)

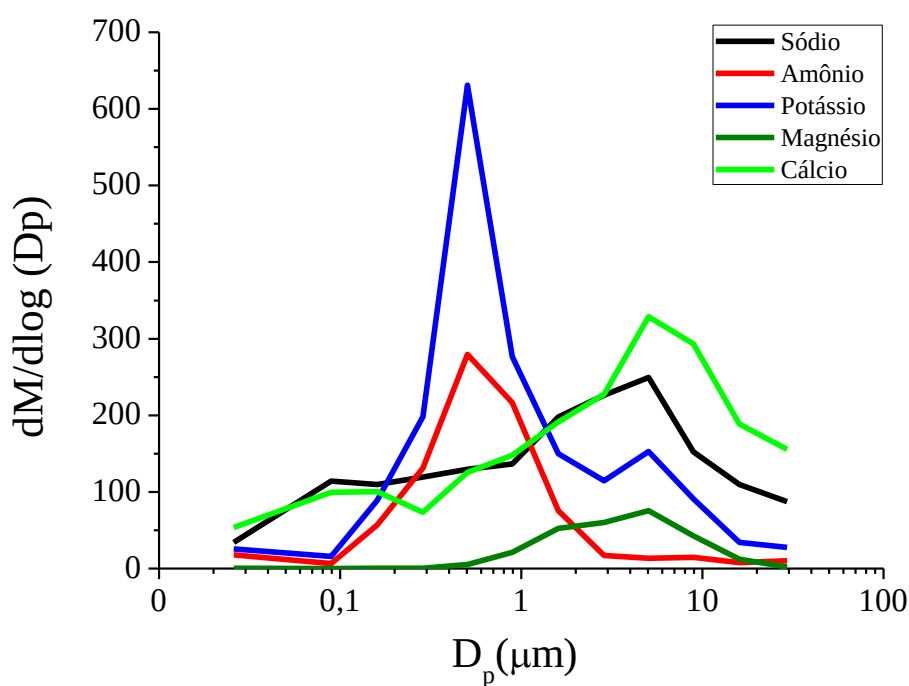
A composição química do aerossol depende da “história da partícula”. Aerossóis primários normalmente fazem parte das partículas mais grossas. Já os aerossóis mais finos são provenientes de reações que ocorrem na atmosfera. Essas reações podem ser de neutralização ou oxidação, seguidos de processos físicos como condensação e absorção de água. Desta forma a coleta por segregação de tamanho do aerossol e posterior determinação espécies podem contar um pouco da história do aerossol até aquele momento de coleta.

Os dados apresentados na distribuição mássica em diferentes diâmetros do aerossol mostrou que os íons sulfato, nitrato, amônio e potássio são os íons dominantes na fase estudada, sendo sulfato e potássio presente predominantemente na fração fina e nitrato na fração mais grossa (Figura 52 a) e b)).

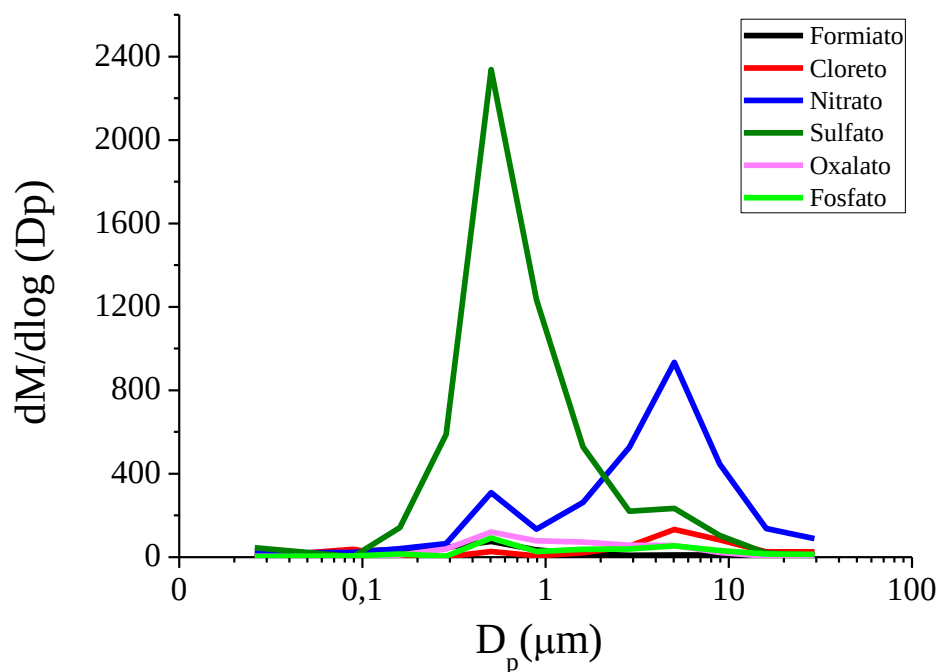
Como pode ser observado nos dados apresentados na Figura 52, o íon amônio está presente apenas nas partículas menores 2,0 μm . Como o meio ácido estabiliza o íon amônio, isto é um forte indicativo que estas partículas sejam básicas que favorecem o desprendimento do gás amônia. Os picos observados para o íon K^+ e NH_4^+ aproximadamente 0,7 μm mostra o papel relevante deste nos processos de nucleação e crescimento de partículas do aerossol atmosférico formado na região. Os picos quase coincidentes de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ entre 5 e 6 μm de diâmetro de partícula sugerem uma mesma origem, no caso o solo da região.

Íons de maior carga como cálcio e magnésio além de sódio e potássio predominaram nas partículas mais grossas indicando como fonte principal a ressuspensão de solo, onde no período de entressafra é feito o plantio e fertilização com o revolvimento do solo favorecendo a ressuspensão das partículas do solo uma vez que esses elementos são constituintes do solo. No período de safra com o avanço do processo de mecanização as colheitadeiras também atuam como dissipadoras dessas partículas de solo para a atmosfera. O pico na moda fina de Ca^{2+} pode ser indicativo que este é proveniente de emissões diretas como queima de biomassa (BEHERA, et al., 2015). Já o pico do íon Na^+ no aerossol mais fino pode ser um indicativo de aerossol marinho na atmosfera da região.

Figura 52. Curvas de tamanho de distribuição $dM/d\log(D_p)$ sendo a concentração em ng m^{-3} , $n=34$. (a) cátions e (b) ânions.



a) Cátions



b) Ânions

Com relação aos ânions formadores do aerossol (Figura 52 b)). Observa-se que o aerossol mais fino (1,0 μm) é mais rico em sulfato, mostrando o seu papel predominante na nucleação e crescimento de partículas. O pico do nitrato e o do cloreto nestes aerossóis mais finos, mostram que estes participam do processo. A presença dos picos de nitrato e cloreto no aerossol mais grosso, muito provavelmente é resultado da volatilização do meio ácido das partículas finas. Os ácidos voláteis de HCl e HNO_3 são absorvidos pelo aerossol mais grosso de origem primária.

Para confirmar a relação entre os íons estudados e suas fontes foram traçadas correlações de Pearson (r) (Tabela 10) e foram obtidos também seus respectivos valores p (Tabela 11). As correlações seguiram a mesma tendência dos agrupamentos já descritos anteriormente. Nitrato e cloreto apresentaram boa correlação com Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , o que implica que estes íons estão associado a partículas de ressuspensão de solo. Sugerindo a inclusão de cloretos e nitratos no interior das partículas mais grossas (ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005).

Tabela 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre distribuição média por tamanho e os íons analisados

Variáveis	Formiato	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Formiato	1										
Cloreto	-0,499	1									
Nitrato	-0,381	0,901	1								
Sulfato	0,808	-0,214	0,018	1							
Oxalato	0,493	0,050	0,372	0,873	1						
Fosfato	0,340	0,397	0,607	0,722	0,826	1					
Sódio	-0,449	0,683	0,867	-0,035	0,435	0,467	1				
Amônio	0,850	-0,417	-0,180	0,952	0,783	0,503	-0,182	1			
Potássio	0,797	-0,108	0,134	0,983	0,881	0,791	0,039	0,908	1		
Magnésio	-0,584	0,753	0,885	-0,116	0,347	0,434	0,962	-0,267	-0,050	1	
Cálcio	-0,706	0,840	0,834	-0,294	0,037	0,324	0,689	-0,451	-0,213	0,828	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância $\alpha=0,05$

Tabela 11. Valores p para a correlação de Pearson.

Variáveis	Formiato	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Formiato	0										
Cloreto	0,098	0									
Nitrato	0,222	< 0,0001	0								
Sulfato	0,001	0,504	0,956	0							
Oxalato	0,103	0,878	0,234	0,000	0						
Fosfato	0,279	0,201	0,036	0,008	0,001	0					
Sódio	0,143	0,014	0,000	0,913	0,158	0,126	0				
Amônio	0,000	0,178	0,576	< 0,0001	0,003	0,096	0,572	0			
Potássio	0,002	0,738	0,677	< 0,0001	0,000	0,002	0,904	< 0,0001	0		
Magnésio	0,046	0,005	0,000	0,719	0,269	0,159	< 0,0001	0,402	0,877	0	
Cálcio	0,010	0,001	0,001	0,353	0,908	0,305	0,013	0,142	0,506	0,001	0

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância $\alpha=0,05$

Nitrato não apresentou correlação com amônio ($r = -0,180$) indicando que outros processos podem ter ocorrido na atmosfera após a formação de NH_4NO_3 . Já sulfato apresentou boa correlação com amônio ($r = 0,952$, $p < 0,0001$) indicando a formação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é um processo único sem outras etapas químicas subsequentes. Sulfato também se correlacionou com potássio ($r = 0,983$, $p < 0,0001$) indicando a mesma fonte de contribuição para ambas às espécies sem etapas químicas subsequentes. Considerando que o íon K^+ é um traçador de queima de biomassa e sua presença no material particulado mais fino, isto é um indicativo que a queima de biomassa ainda é importante na formação do aerossol mais fino presente na região.

Os íons Na^+ e Cl^- apresentaram correlação ($r = 0,683$, $p = 0,014$) indicando fonte marinha, Mg^{2+} que é um dos constituintes majoritários da água do mar também está associado com Na^+ ($r = 0,962$, $p < 0,0001$), indicando a origem como marinha, porém o fato de Mg^{2+} estar presente nas partículas grossas mostra que além da contribuição marinha do aerossol mais fino que conseguiu alcançar a região devido à distância do mar desta fonte existe também uma emissão local resultante da contribuição do solo.

4.3.3 Comparação da composição dos íons de 1999 e 2015

Diante do grande problema ambiental causado pela enorme quantidade de gases e partículas emitidos pela queima de palha da cana-de-açúcar, medidas foram tomadas para eliminar gradualmente a queima prévia necessária a colheita manual, substituindo-o pela mecanização da colheita. Neste sentido novos estudos são necessários para avaliar como a atmosfera responde frente ao processo de mecanização. Uma vez que apesar da queima estar sendo eliminada, o bagaço em grande parte passou a ser utilizado pelas usinas na geração de energia e por outro lado ocorreu aumento da cobertura do solo já que a palha deixou de ser queimada. Além disso, a mecanização foi feita com o uso de motores a diesel reconhecidos como fonte de gases e partículas.

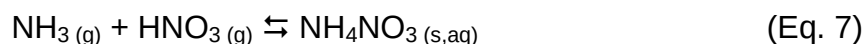
A composição iônica no aerossol vem sendo estudada pelo grupo de pesquisa desde 1999 avaliando principalmente o impacto da queima da palha de cana-de-açúcar na atmosfera da região. A composição química regional dos aerossóis em termos dos íons majoritários solúveis analisados ao longo dos

últimos anos pelo grupo de pesquisa se mostrou bem definida em termos de composição química, apresentando variação apenas em termos de concentração.

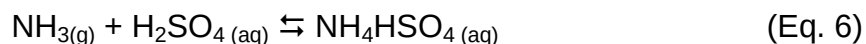
Com os dados obtidos neste trabalho acreditamos ser possível fazer uma primeira comparação entre os aerossóis presentes na atmosfera em uma época de queima intensa de palha da cana-de-açúcar com a condição atual de processo de mecanização.

Para efeitos de comparação estudos realizados em 1999 servirão de base para avaliar as possíveis mudanças oriundas do avanço da mecanização. Os dados obtidos sobre aerossóis de coletas realizadas utilizando amostrador MOUDI em 1999-2001 (ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005) e 2014-2015 (Figura 51) foram comparadas por meio da composição iônica. Tornando assim possível avaliar dentre os compostos iônicos com relação a concentração e a disposição da composição em cada intervalo de tamanho nos períodos de queima de palha de cana e no processo de mecanização.

Dentre os íons avaliados no período de 2014-2015 quando comparados com 1999-2001 se observa no sulfato uma diminuição na concentração e no caso do nitrato uma tendência de aumento na concentração. Isso está associado ao processo e as reações envolvidas em cada íon. Por exemplo a geração de NH_4NO_3 a partir da reação de HNO_3 na presença de NH_3 é lenta, não sendo favorável em processos de nucleação:



Por outro lado a reação de H_2SO_4 na presença de NH_3 é mais favorável para os processos de nucleação:



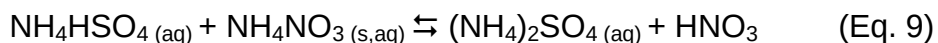
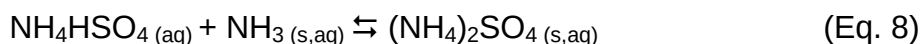
Segundo Nøjgaard et al., 2012 o equilíbrio ternário $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ é a rota de nucleação ternária preferencial na atmosfera, enquanto que o equilíbrio ternário $\text{HNO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ é lento para competir com o H_2SO_4 . O que faz o H_2SO_4 explicar grande parte dos processos de nucleação, já que o sulfato se destaca por ter potencial altamente higroscópico e participar ativamente na formação dos núcleos de condensação de nuvens. Mas as concentrações ambientais do H_2SO_4 não explicam as taxas de crescimento. O que pode ser explicado pelo equilíbrio ternário $\text{HNO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, uma vez que o HNO_3 é volátil e vai para a

fase vapor favorecendo o crescimento das partículas, o que não ocorre com o H_2SO_4 que possui baixa pressão de vapor, permitindo que se condense facilmente em superfícies de partículas e gotículas, como a taxa de condensação é dependente da quantidade de vapor de água na atmosfera, H_2SO_4 é raramente encontrado na fase gasosa (BAEK; ANEJA 2012).

Portanto nas condições atuais (2014-2015) existe menor quantidade de SO_4^{2-} disponível para os processos de nucleação por outro lado os núcleos formados podem crescer de forma mais eficiente pela incorporação de NO_3^- disponível. Nitrato está associado principalmente a fontes locais devido ao seu curto tempo de residência, já sulfato por possuir um tempo maior de residência pode ser transportado por massas de ar impactando em outras regiões.

O fato do nitrato apresentar maiores concentrações no momento atual pode ser devido ao aumento das contribuições de fontes locais. Parte disso pode ser confirmado pelo íon potássio que teve concentração constante em relação aos dois períodos indicando contribuição de queima de biomassa que ainda é significativa por concentrar-se nas partículas finas. O aumento de nitrato também pode ter origem no uso maior de máquinas a diesel ou de termoeletricas usando como combustível a biomassa.

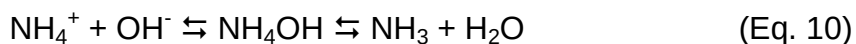
O NH_4HSO_4 (aq) é favorecido com a presença de NH_3 por reação de neutralização contribuindo para o crescimento da partícula, porém não com HNO_3 por ser de caráter ácido.



O nitrato de amônio formado pode existir como partícula sólida ou em solução, e uma vez que está reação está em equilíbrio pode redissociar para formar os reagentes. O ponto de deliquescência do NH_4NO_3 a 25°C é UR 62%, e o vapor de água concentrado corresponde a UR 62%, a partícula sólida dissolve para formar uma solução líquida concentrada (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A NH_3 presente na atmosfera que não foi depositada ou eliminada pela chuva passa por conversão a partícula contendo NH_4^+ que possui maior tempo de vida de 5-10 dias, sendo transportado por distâncias maiores a favor do vento a partir de suas fontes. Assim se a NH_3 é depositada perto de sua fonte

menos NH_4^+ será disponibilizado para transporte de longa distância. Os seguintes equilíbrios estão presentes:



O amônio manteve a concentração muito similar na safra e na entressafra no período 2014-2015 é relativamente um pouco mais baixa que no período 1999-2001. Isso pode ser devido ao nitrato que está em maior concentração estar consumindo toda a amônia para gerar o nitrato de amônio. O cátion amônio contribui de forma significativa na composição química e por ser potencialmente mais higroscópico que o sulfato pode atuar de forma direta nos núcleos de condensação de nuvens. A composição química participa de forma atuante na formação e crescimento dos núcleos de condensação de nuvens.

Potássio assim como relatado em ROCHA, G., 2005 foi encontrado nas partículas finas, o que indica que esse potássio é proveniente de alguma fonte de queima de biomassa. Nesse período em todo o estado são intensos os focos de queimada não somente da palha da cana, mas por ser um período muito seco, favorece os focos de incêndio como em gramíneas e matas.

Nesse intervalo de tempo não somente o processo de colheita da cana vem sofrendo alteração, mas também as fontes de emissão, como o aumento da área plantada de cana-de-açúcar no estado de São Paulo que em 1999/2000 era de (2,8 milhões de hectares) passando em 2014 para (5,6 milhões hectares) aumentando a área requerida com fertilização (INSTITUTO ..., 2014b); intensificação no setor de produção das usinas com aumento da demanda de produção de cana; aumento da frota veicular em cidades como Araraquara que em 2005 era de (54.676 veículos) passando em 2014 para (96.804 veículos); intensificação dos eventos de El niño, como no inverno e primavera em 2014 com temperaturas elevadas e extremamente seco, dentre outros fatores que contribuem para as características atuais da atmosfera da região. Este conjunto de fatores também acarretam alterações nos processos atmosféricos da região, tornando difícil assumir que as mudanças na região sejam exclusivamente provenientes do processo de mecanização. As tendências observadas são reflexo de todo esse conjunto de alterações que contribuem para as reações de nucleação e crescimento dos aerossóis afetando a atmosfera da região. Desta forma é imprescindível um

acompanhamento mais longo dos resultados da mecanização e aumento da produção agrícola na atmosfera da região.

4.3.4 Conclusão

Medidas contínuas foram feitas ao longo de aproximadamente dois anos obtidas próximas ao nível de solo sobre a concentração numérica das partículas em uma região subtropical do Brasil, (região central do estado de SP). A região possui uma população residindo em área urbana com mais de cem mil habitantes. A economia é baseada no agronegócio intensivo para produção especialmente da cana-de-açúcar e derivados. O processo de colheita que foi no passado baseado na queima da palha da cana e colheita manual tem sido substituído pela colheita mecanizada. Estas mudanças estão afetando fortemente os processos de emissão de gases e partículas para a atmosfera. Os resultados obtidos pelo tratamento de dados sobre partículas mostraram que os aerossóis finos possuem propriedades higroscópicas que se modificam ao longo do ano. Desta forma eles podem atuar de forma diferenciada como núcleos de condensação de nuvens.

Apesar da implementação do processo de mecanização estar próximo de atingir a meta de eliminar a queimada, pelos dados de agências governamentais, número elevado de focos ainda foram detectados em 2014, reduzindo de forma significativa em 2015. As análises neste período de transição possibilitaram melhor entendimento do processo que a região vem passando com o avanço da mecanização da colheita, porém ainda é difícil mensurar os impactos ambientais efetivos que isso pode desencadear. Certamente mudanças devem ocorrer nos processos de emissão de espécies para atmosfera, como resultado de mudanças como maior cobertura de solo, maior revolvimento do solo, utilização de maquinário movido a diesel, queima do bagaço como fonte de energia e a redução de partículas grossas provenientes da queima da palha da cana.

As análises químicas do material particulado coletado mostraram que alguns íons em parte sofreram mudanças com redução observada na concentração de sulfato. O resultado esperado é que sua menor quantidade pode desfavorecer os processos de nucleação. Por outro lado ocorreu aumento da concentração de nitrato que pode favorecer o crescimento desses núcleos.

Potássio se manteve constante na fração fina mostrando que os processos de queima de biomassa ainda são significativos na região. Isto pode sugerir que a queima da biomassa no processo de geração de energia também tem consequência direta na química atmosférica da região.

Estudos ainda se fazem necessários uma vez que os íons participam dos processos de nucleação e alterações em sua concentração podem interferir na formação e crescimento dos núcleos de condensação de nuvens alterando o ciclo hidrológico da região.

5 CONCLUSÕES

A distribuição numérica das partículas foi avaliada ao longo do estudo, mostrando a predominância dos processos de nucleação principalmente no período do verão, indicando a importância da umidade relativa na formação e crescimento das partículas. Os processos de crescimento predominaram principalmente no inverno, quando se tem maior quantidade de material disponível da atmosfera e devido ao fato da umidade ser menor, isso desfavorece os processos de nucleação, porém os núcleos formados crescem de forma mais eficiente.

Os resultados também possibilitaram combinar dados de microfísica das nuvens como o raio efetivo e a profundidade óptica com medidas de aerossóis ao nível do solo, a fim de detectar os efeitos dos aerossóis antropogênicos sobre as propriedades das nuvens. A análise de correlação revelou a existência de relações entre a concentração numérica do aerossol e o raio efetivo que foram dependentes do tamanho do aerossol. Diferença entre as condições caracterizadas pela moda de Aitken e acumulação na distribuição de partículas do aerossol pode ser explicada usando um modelo considerando as prováveis origens e composição química do aerossol. A avaliação dos parâmetros das nuvens precisam ser melhor avaliados, utilizando novas estratégias para o tratamento dos dados.

As mudanças no processo de colheita da cana-de-açúcar de manual para mecanizada deve também repercutir na composição e concentração química assim como na distribuição das partículas na atmosfera, interferindo nos processos de nucleação e crescimento. Neste estudo pode-se verificar um aumento na concentração de nitrato favorecendo o crescimento das partículas, porém a concentração de sulfato apresentou uma queda implicando em redução dos processos de nucleação. Este é apenas um primeiro estudo, porém a composição assim como a distribuição de partículas deve ser melhor avaliada com essas condições para avaliar os possíveis impactos causados pelas mudanças advindas da mecanização. Finalmente é importante destacar que a utilização do álcool combustível é um ganho ambiental olhado apenas no aspecto do balanço de carbono (CO_2) produzido na combustão e reabsorvido na formação da cana no campo. Porém está é uma visão muito restrita de sustentabilidade. Devemos considerar também o processo de produção como

um todo. Quais os reais efeitos para atmosfera da produção da cana de açúcar e sua colheita ? Quais os efeitos ambientais resultantes da mudanças da colheita manual para a colheita mecanizada ? Qual o papel da adubação de fertilizantes nitrogenados e consequente ação de microorganismo presentes no solo que emitem gases para o ambiente ? Certamente estas e outra perguntas precisam ser respondidas, e o nosso modelo resultante deste projeto é apenas uma pequena parte da contribuição ao melhor entendimento da química atmosférica da região e possíveis consequências ambientais.

REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, B. Aerosols, cloud microphysics and fractional cloudiness. **Science**, v. 245, p. 1227-1230, 1989.
- ALAM, A.; SHI, J. P.; HARRISON, R. M. Observations of new particle formation in urban air. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D3, 2003. doi:10.1029/2001JD001417.
- 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.
- ALLEN, A. G.; ROCHA, G. O. da; CARDOSO, A. A. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A. G.; MACHADO, C. M. D.; PATERLINI, W. C.; BAKER, J. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 87-97, 2010.
- ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. **Science**, v. 276, p. 1052-1058, 1997.
- ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D.; ARTAXO, P.; COSTA, A. A.; FRANK, G. P.; LONGO, K. M.; DIAS, M. A. F. S. Smoking rain clouds over the Amazon. **Science**, v. 303, p. 1337-1340, 2004.
- ARBEX, M. A.; BÖHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; POPE, A. C. III; BRAGA, A. L. F. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. **Air & Waste Management Association**, v. 50, n. 10, p. 1745-1749, 2000.
- ARBEX, M. A.; MARTINS, L. C.; OLIVEIRA, R. C.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, F. F.; CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. **Journal Epidemiology Community Health**, v. 61, n. 5, p. 395-400, 2007.
- BACKES, A. M.; AULINGER, A.; BIESER, J.; MATTHIAS, V.; QUANTE, M. Ammonia emissions in Europe, part II: how ammonia emission abatement strategies affect secondary aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 126, p. 153-161, 2016.
- BAEK, B. H.; ANEJA, V. P. Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases, and fine particles in Eastern North Carolina. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 54, p. 623-633, 2012.

BEHERA, S. S.; CHENG, J.; HUANG, X.; ZHU, Q.; LIU, P.;
BALASUBRAMANIAN, R. Chemical composition and acidity of size-fractionated
inorganic aerosol of 2013-14 winter haze in Shanghai and associated health
risk of toxic elements. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 259-271, 2015.

BELL, M. L.; DOMINICI, F.; EBISU, K.; ZEGER, S. L.; SAMET, J. M. Spatial
and temporal variation in PM_{2.5} chemical composition in the United States for
health effects studies. **Environmental Health Perspectives**, v. 115, n. 7,
p. 989-995, 2007.

BELLOUIN, N.; BOUCHER, O.; HAYWOOD, J.; REDDY, M. S. Global
estimates of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements.
Nature, v. 438, p. 1138-1141, 2005.

BISKOS, G.; PAULSEN, D.; RUSSEL, L. M.; BUSECK, P. R.; MARTIN, S. T.
PROMPT deliquescence and efflorescence of aerosol nanoparticles.
Atmospheric Chemistry and Physics, v. 6, p. 4633-4642, 2006.

BOUCHER, O.; RANDALL, D.; ARTAXO, P.; BRETHERTON, C.; FEINGOLD,
G.; FORSTER, P.; KERMINEN, V.-M.; KONDO, Y.; LIAO, H.; LOHMANN, U.;
RASCH, P.; SATHEESH, S. K.; SHERWOOD, S.; STEVENS, B.; ZHANG, X. Y.
Clouds and aerosols. In: STOCKER, T. F.; QIN, D.; PLATTNER, G.-K.;
TIGNOR, M.; ALLEN, S. K.; BOSCHUNG, J.; NAUELS, A.; XIA, Y.; BEX, V.;
MIDGLEY, P. M. (Ed.). **Climate change 2013: the physical science basis**.
Contribution of working group I to the fifth assessment report of the
Intergovernmental Panel on Climate Change. New York: Cambridge University
Press, 2013. Chap. 7, p. 571-658.

BRENGUIER, J.-L.; PAWLOWSKA, H.; SCHÜLLER, L.; PREUSKER, R.;
FISCHER, J.; FOUQUART, Y. Radiative properties of boundary layer clouds:
droplet effective radius versus number concentration. **Journal of the
Atmospheric Sciences**, v. 57, p. 803-821, 2000.

BRÉON, F.-M.; TANRÉ, D.; GENEROSO, S. Aerosol effect on cloud droplet
size monitored from satellite. **Science**, v. 295, p. 834-837, 2002.

BROWN, S. S.; RYERSON, T. B.; WOLLNY, A. G.; BROCK, C. A.; PELTIER,
R.; SULLIVAN, A. P.; WEBER, R. J.; DUBÉ, W. P.; TRAINER, M.; MEAGHER,
J. F.; FEHSENFELD, F. C.; RAVISHANKARA, A. R. Variability in nocturnal
nitrogen oxide processing and its role in regional air quality. **Science**, v. 311,
p. 67-70, 2006.

CARDOSO, A. A.; MACHADO, C. M. D.; PEREIRA, E. A. Biocombustível, o
mito do combustível limpo. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 9-14, 2008.

CHARLSON, R. J.; SCHWARTZ, S. E.; HALES, J. M.; CESS, R. D.; COAKLEY,
J. A. Jr.; HANSEN, J. E.; HOFMANN, D. J. Climate forcing by anthropogenic
aerosols. **Science**, v. 255, p. 423-430, 1992.

CHU, D. A.; REMER, L. A.; KAUFMAN, Y. J.; SCHMID, B.; REDEMANN, J.; KNOBELSPIESSE, K.; CHERN, J.; LIVINGSTON, D. J.; RUSSELL, P. B.; XIONG, X.; RIDGWAY, W. Evaluation of aerosol properties over ocean from Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) during ACE-Asia. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, p. 1-23, 2005.

CHU, D. A.; TSAI, T.-C.; CHEN, J.-P.; CHANG, S. C.; JENG, Y.-J.; CHIANG, W.-L.; LIN, N.-H. Interpreting aerosol lidar profiles to better estimate surface PM_{2.5} for columnar AOD measurements. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 172-187, 2013.

CHUNG, C. E.; RAMANATHAN, V.; KIM, D.; PODGORNYY, I. A. Global anthropogenic aerosol direct forcing derived from satellite and ground based observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, p. 1-17, 2005.

COELHO, C. H.; FRANCISCO, J. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Pesquisa de safras e informações geográficas da agricultura brasileira**. Brasília, DF, [2016]. Descrição: 0205-série histórica de área plantada, produtividade e produção-cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1534&t=2>>. Acesso em: 10 out. 2015.

CURTIUS, J.; LOVEJOY, E. R.; FROYD, K. D. Atmospheric ion-induced aerosol nucleation. **Solar Variability and Planetary Climates**, v. 23, p. 159-167, 2007.

DONAHUE, N. M.; TRUMP, E. R.; PIERCE, J. R.; RIIPINEN, I. Theoretical constraints on pure vapor-pressure driven condensation of organics to ultrafine particles. **Geophysical Research Letters**, v. 38, p. L16801/1-L16801/5, 2011.

EHN, M.; PETÄJÄ, T.; AUFMHOFF, H.; AALTO, P.; HÄMERI, K.; ARNOLD, F.; LAAKSONEN, A.; KULMALA, M. Hygroscopic properties of ultrafine aerosol particles in the boreal forest: diurnal variation, solubility and the influence of sulfuric acid. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, p. 211-222, 2007.

ETANOL VERDE: fechamento safra 2014-2015 dados preliminares. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/files/2015/05/Balan%C3%A7o-da-safra-14_15-Dados-Preliminares.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2016.

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

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Commodities by country**: sugar cane. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 08 out. 2015.

FORSTER, P.; RAMASWAMY, V.; ARTAXO, P.; BERNTSEN, T.; BETTS, R.; FAHEY, D. W.; HAYWOOD, J.; LEAN, J.; LOWE, D. C.; MYHRE, G.; NGANGA, J.; PRINN, R.; RAGA, G.; SCHULZ, M.; VAN DORLAND, R. Changes in atmospheric constituents and radiative forcing. In: SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; MARQUIS, M.; AVERYT, K.; TIGNOR, M.; MILLER, H. L.; CHEN, Z. (Ed.). **Climate change 2007: the physical science basis: contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. Chap. 2, p. 129-234.

FRANCO, A.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives and mutagenicity study in extracts of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 23, n. 1, p. 1-10, 2010.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; DIAS, M. A. F. S.; DIAS, P. L. S.; CHATFIELD, R.; PRINS, E.; ARTAXO, P.; GRELL, G. A.; RECUERO, F. S. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 5, p. 135-167, 2005.

GARCIA, G.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, p. 1325-1329, 2010.

GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; SANTOS, O. A. M. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013.

GIBSON, E. R.; GIERLUS, K. M.; HUDSON, P. K.; GRASSIAN, V. H. 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. **Aerosol Science and Technology**, v. 41, p. 914-924, 2007.

GRIFFIN, R. J. The sources and impacts of tropospheric particulate matter. **Nature Education Knowledge**, v. 4, n. 5, 2013. Disponível em: <<http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/the-sources-and-impacts-of-tropospheric-particulate-102760478>>. Acesso em 11 out. 2015.

GUO, S.; HU, M.; WANG, Z. B.; SLANINA, J.; ZHAO, Y. L. Size-resolved aerosol watersoluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 947-959, 2010.

HÄMERI, K.; VÄKEVÄ, M.; AALTO, P. P.; KULMALA, M.; SWIETLICKI, E.; ZHOU, J.; SEIDL, W.; BECKER, E.; O'DOWD, C. D. Hygroscopic and CCN properties of aerosol particles in boreal forest. **Tellus**, v. 53, p. 359-379, 2001.

HAN, S.; BIAN, H.; ZHANG, Y.; WU, J.; WANG, Y.; TIE, X.; LI, Y.; LI, X.; YAO, Q. Effect of aerosols on visibility and radiation in spring 2009 in Tianjin, China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 211-217, 2012.

HANSEN, J.; SATO, M.; RUEDY, R. Radiative forcing and climate response. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, n. 6, p. 6831-6864, 1997.

HAYNES, W. M. (Ed). **CRC handbook of chemistry and physics**. 94th ed. Boca Raton: CRC, 2013.

HEGG, D. A.; RADKE, L. F.; HOBBS, P. V. Particle production associated with marine clouds. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. 9, p. 13917-13926. 1990.

HERING, S. V.; FRIEDLANDER, S. K. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin. **Atmospheric Environment**, v. 16, n. 11, p. 2647-2656, 1982.

HOLMES, N. S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2183-2201, 2007.

HOPPEL, W. A.; FRICK, G. M.; FITZGERALD, J. W.; LARSON, R. E. Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, n. 7, p. 14443-14459, 1994.

HUSAR, R. B.; WHITBY, K. T.; LIU, B. Y. H. Physical mechanisms governing the dynamics of Los Angeles smog aerosol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 39, p. 211-224, 1972.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades@**. [2014a]. Araraquara. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=350320&search=sao-paulo|araraquara>>. Acesso em: 30 jun. de 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades@**. [2014b]. Araraquara-frota 2014. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=350320&idtema=139&search=sao-paulo|araraquara|frota-2014>>. Acesso em: 04 jan. 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Lavoura temporária 2014**. Rio de Janeiro, 2015a. Cana-de-açúcar – quantidade produzida. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=sp&tema=lavouratemporaria2014>>. Acesso em: 21 dez. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Tabela de resultados**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pibmunicipios/2005_2009/tabel_pdf/tab01.pdf>. Disponível em: 12 set. 2015b.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Divisão de Processamento de Imagens. **Queimadas**: monitoramento de focos. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 04 jan. 2016.

INVESTE SÃO PAULO. **Cana-de-açúcar**. São Paulo, [2013]. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/>>. Acesso em: 16 out. 2015.

JOHN, W.; WALL, S. M.; ONDO, J. L.; WINKLMAYR, W. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 2349-2359, 1990.

JOHNSON, B. T.; SHINE, K. P.; FORSTER, P. M. The semi-direct aerosol effect: impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 130, p. 1407-1422, 2004.

JOOS, E.; GUILLOSSOU, G. European regulation of ambient fine particle: why the overall mass concentration is no longer the only right metric. **Environnement Risque & Santé**, v. 10, n. 5, p. 385-394, 2011.

KAN, H.; CHEN, R.; TONG, S. Ambient air pollution, climate change, and population health in China. **Environment International**, v. 42, p. 10-19, 2012.

KANG, E.; HAN, J.; LEE, M.; LEE, G.; KIM, J. C. Chemical characteristics of size-resolved aerosols from Asian dust and haze episode in Seoul Metropolitan City. **Atmospheric Research**, v. 127, p. 34-46, 2013.

KAUFMAN, Y. J.; TANRÉ, D.; BOUCHER, O. A satellite view of aerosols in climate system. **Nature**, v. 419, p. 215-223, 2002.

KERMINEN, V. M. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. **Journal of Geophysical Research**, v. 106, p. 17321-17333, 2001.

KING, M. D.; MENZEL, W. P.; KAUFMAN, Y. J.; TANRÉ, D.; GAO, B. C.; PLATNICK, S.; ACKERMAN S, A.; REMER, L. A.; PINCUS, R.; HUNBANKS, P. A. Cloud and aerosol properties, precipitable water, and profiles of temperature and water vapor from MODIS. **IEEE Transactions on Geoscience Remote Sensing**, v. 41, n. 2, p. 442-458, 2003.

KOÇAK, M.; KUBILAY, N.; MIHALOPOULOS, N. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 2067-2077, 2004.

KORHONEN, P.; KULMALA, M.; LAAKSONEN, A.; VIISANEN, Y.; MCGRAW, R.; SEINFELD, J. H. Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, p. 26349-26353, 1999.

KULMALA, M. How particles nucleate and grow. **Science**, v. 302, n. 5647, p. 1000-1001, 2003.

KULMALA, M.; PETÄJÄ, T. Soil nitrites influence atmospheric chemistry. **Science**, v. 333, p. 1586-1587, 2011.

KULMALA, M.; PIRJOLA, L.; MÄKELÄ, J. M. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. **Nature**, v. 404, p. 66-69, 2000.

KULMALA, M.; VEHKAMÄKI, H.; PETÄJÄ, T.; DAL MASO, M.; LAURI, A.; KERMINEN, V.-M.; BIRMILI, W.; McMURRY, P. H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. **Journal of Aerosol Science**, v. 35, p. 143-176, 2004.

KULMALA, M.; KONTKANEN, J.; JUNNINEN, H.; LEHTIPALO, K.; MANNINEN, H.; NIEMINEN, T.; PETÄJÄ, T.; SIPILÄ, M.; SCHOBESBERGER, S.; RANTALA, P.; FRANCHIN, A.; JOKINEN, T.; JÄRVINEN, E.; ÄIJÄLÄ, M.; KASGASLUOMA, J.; HAKALA, J.; AALTO, P. P.; PAASONEN, P.; MIKKILÄ, J.; VANHANEN, J.; AALTO, J.; HAKOLA, H.; MAKKONEN, U.; RUUSKANEN, T.; MAULDINI, R. L.; DUPLISSY, J.; VEHKAMÄKI, H.; BÄCK, J.; KORTELAINE, A.; RIIPINEN, L.; KURTÉN, T.; JOHNTON, M. V.; SMITH, J. N.; EHN, M.; MENDEL, F. T.; LEHTINEN, K. E. J.; LAAKSONEN, A.; KERMINEN, V.-M.; WORSNOP, D. R. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. **Science**, v. 339, p. 943-946, 2013.

LAAKSO, L.; MÄKELÄ, J. M.; PIRJOLA, L.; KULMALA, M. Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, p. 1-19, 2002.

LAMB, D.; MILLER, D. F.; ROBINSON, N. F.; GERTLER, W. The importance of liquid water concentration in the atmospheric oxidation of SO₂. **Atmospheric Environment**, v. 21, n. 11, p. 2333-2344, 1987

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LARA, L. L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4627-4637, 2005.

LEE, S.-H.; YOUNG, L.-H.; BENSON, D. R.; SUNI, T.; KULMALA, M.; JUNNINEN, H.; CAMPOS, T. L.; ROGERS, D. C.; JENSEN, J. Observations of nighttime new particle formation in the troposphere. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, p. D10210/1-D10210/7, 2008.

LEI, H.; WUEBBLES, D. J. Chemical competition in nitrate and sulfate formations and its effect on air quality. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 472-477, 2013.

LEVY, R. C.; REMER, L. A.; TANRE, D. Y.; KAUFMAN, J.; ICHOKU, C.; HOLBEN, B. N.; LIVINGSTON, J. M.; RUSSELL, P. B.; MARING, H. Evaluation of the Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) retrievals of dust aerosol over the ocean during PRIDE. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p. 1-13, 2003.

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

MARPLE, V. A.; RUBOW, K. L.; BEHM, S. M. A Microorifice Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration and Use. **Aerosol Science and Technology**, v. 14, p. 434-446, 1991.

MATOS, C. R. A.; GIANNETTI, F.; SILVA, G. M. A.; BORTOLOTTI, J.; NACHILUK, K.; OLIVEIRA, M. D. M.; RAMOS, R. C.; CAMARGO, R.; NUNES, R. **Protocolo agroambiental do setor sucroenergético paulista**: dados consolidados das safras 2007/08 a 2013/14. [S.l.:s.n.], 2014. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/Relat%C3%B3rioConsolidado1512.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2015.

MENG, Z.; SEINFELD, J. H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols. **Aerosol Science & Technology**, v. 20, p. 253-265, 1994.

MIYAKAWA, T.; TAKEGAWA, N.; KONDO, Y. Removal of sulfur dioxide and formation of sulfate aerosol in Tokyo. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, p. D13209/1- D13209/13, 2007.

MYHRE, G.; MYHRE, C. E. L.; SAMSET, B. H.; STORELVMO, T. Aerosols and relation to global climate and climate sensitivity. **Nature Education Knowledge**, v. 4, n. 5, 2013a. Disponível em: <<http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/aerosols-and-their-relation-to-global-climate-102215345>>. Acesso em 05 set 2015.

MYHRE, G.; SHINDELL, D.; BRÉON, F.-M.; COLLINS, W.; FUGLESTVEDT, J.; HUANG, J.; KOCH, D.; LAMARQUE, J.-F.; LEE, D.; MENDOZA, B.; NAKAJIMA, T.; ROBOCK, A.; STEPHENS, G.; TAKEMURA, T.; ZHANG, H. Anthropogenic and natural radiative forcing. In: STOCKER, T. F.; QIN, D.; PLATTNER, G.-K.; TIGNOR, M.; ALLEN, S. K.; BOSCHUNG, J.; NAUELS, A.; XIA, Y.; BEX, V.; MIDGLEY, P. M. (Ed.). **Climate change 2013**: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. New York: Cambridge University Press, 2013b. Chap. 8, p. 659-740.

NACCARATO, K. P.; PINTO JUNIOR, O.; PINTO, I. R. C. A. Evidence of thermal and aerosol effects on the cloud-to-ground lightning density and polarity over large urban areas of Southeastern Brazil. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 13, p. 1-7, 2003.

NAKAJIMA, T.; HIGURASHI, A.; KAWAMOTO, K.; PENNER, J. E. A possible correlation between satellite-derived cloud and aerosol microphysical parameters. **Geophysical Research Letters**, v. 28, p. 1171-1174, 2001.

NØJGAARD, J. K.; NGUYEN, Q. T.; GLASIUS, M.; SØRENSEN, L. L. Nucleation and Aitken mode atmospheric particles in relation to O₃ and NO_x at semirural background in Denmark. **Atmospheric Environment**, v. 49, p. 275-283, 2012.

O'HALLORAN, T. L.; FUENTES, J. D.; COLLINS, D. R.; CLEVELAND, M. J.; KEENE, W. C. Influence of air mass source region on nanoparticle events and hygroscopicity in central Virginia, U. S. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3586-3595, 2009.

OLIVEIRA, J. G. de. **Perspectivas para a cogeração com bagaço de cana-de-açúcar**: potencial do mercado de carbono para o setor sucro-alcooleiro paulista. 2007. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

OPPENHEIMER, C.; TSANEV, V. I.; ALLEN, A. G.; MCGONIGLE, A. J. S.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A.; PATERLINI, W.; DIAS, C. M. NO₂ emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 4557-4561, 2004.

PATHAK, R. K.; WANG, T.; WU, W. S. Night enhancement of PM_{2.5} nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ and HNO₃ partitioning. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 1183-1191, 2011

PIERCE, J. R.; ADAMS, P. J. Efficiency of cloud condensation nuclei formation from ultrafine particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, p. 1367-1379, 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.

PÖHLKER, C.; WIEDEMANN, K. T.; SINHA, B.; SHIRAIWA, M.; GUNTHER, S. S.; SMITH, M.; SU, H.; ARTAXO, P.; CHEN, Q.; CHENG, Y.; ELBERT, W.; GILLES, M. K.; KILCOYNE, A. L. D.; MOFFET, R. C.; WEIGAND, M.; MARTIN, S. T.; PÖSCHL, U.; ANDREAE, M. O. Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. **Science**, v. 337, p. 1075-1078, 2012.

PREFEITURA MUNICIPAL DE ARARAQUARA. **Conheça Araraquara**. Disponível em: <<http://www.araraquara.sp.gov.br/Pagina/Default.aspx?IDPagina=2995>>. Acesso em: 30 jun. 2015.

REID, J. P.; SAYER, R. M. Heterogeneous atmospheric aerosol chemistry: laboratory studies of chemistry on water droplets. **Chemical Society Reviews**, v. 32, p. 70-79, 2003.

RIBEIRO, H. Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória. **Revista Saúde Pública**, v. 42, n. 2, p. 370-376, 2008.

- RIIPINEN, I.; PIERCE, J. R.; YLI-JUUTI, T.; NIEMINEN, T.; HÄKKINEN, S.; EHN, M.; JUNNINEN, H.; LEHTIPALO, K.; PETÄJÄ, T.; SLOWIK, J.; CHANG, R.; SHANTZ, N. C.; ABBATT, J.; LEITCH, W. R.; KERMINEN, V.-M.; WORSNOP, D. R.; PANDIS, S. N.; DONAHUE, N. M.; KULMALA, M. Organic condensation: a vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 3865-3878, 2011.
- RISSLER, J.; VESTIN, A.; SWIETLICKI, E.; FISCH, G.; ZHOU, J.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, p. 471-491, 2006.
- ROCHA, F. M.; MAGALHÃES, C. B.; MALM, O.; SALDIVA, P. H. N.; ZIN, W. A.; FAFFE, D. S. Comparative respiratory toxicity of particles produced by traffic and sugar cane burning. **Environmental Research**, v. 108, p. 35-41, 2008.
- ROCHA, G. O. da. **Avaliação de compostos iônicos majoritários presentes na fase gasosa e na fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP**. 2003. 138 f. (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- ROCHA, G. O. da; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of sugar cane burning on aerosol size distributed composition and dry deposition fluxes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 5293-5301, 2005.
- ROCHA, G. O. da; FRANCO, A.; ALLEN, A. A.; CARDOSO, A. A. Source of atmospheric acidity in the agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v.108, n. 7, p. 1-11, 2003.
- ROSENFELD, D.; LOHMANN, U.; RAGA, G. B.; O'DOWD, C. D.; KULMALA, M.; FUZZI, S.; REISSELL, A.; ANDREAE, M. O. Flood or drought: how do aerosols affect precipitation? **Science**, v. 321, p. 1309-1313, 2008.
- SAVTCHENKO, A.; OUZOUNOV, D.; AHMAD, S.; ACKER, J.; LEPTOUKH, G.; KOZIANA, D.; NICKLESS, D. Terra and Aqua MODIS products available from NASA GES DAAC. **Advances in Space Research**, v. 34, p. 710-714, 2004.
- SAXENA, P.; HILDEMAN, L. M.; McMURRY, P. H.; SEINFELD, J. H. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, p. 18755-18770, 1995.
- 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.; ALLEN, A. G.; SOUZA, M. L.; 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**, v. 118, n. 15, p. 8675-8687, 2013.
- SINGH, A.; DEY, S. Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi. **Atmospheric Environment**, v. 62, p. 367-373, 2012.

SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; VARGAS, V. P.; CARMO, J. B.; MARTINS, A. A.; SOUSA, R. M.; ANDRADE, C. A. Enhanced-efficiency fertilizers in nitrous oxide emissions from urea applied to sugarcane. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, p. 423-430, 2015.

SOUZA, K. F.; CARVALHO, L. R. F.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 193-201, 2014.

SOUZA, M. L. **Carbono orgânico solúvel em água no material particulado de regiões canavieiras do estado de São Paulo**. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

SPORRE, K. M.; GLANTZ, P.; TUNVED, P.; SWIETLICKI, E.; KULMALA, M.; LIHAVAINEN, H. A study of the indirect aerosol effect on subarctic marine liquid low-level clouds using MODIS cloud data and ground-based aerosol measurements. **Atmospheric Research**, v. 116, p. 56-66, 2012.

TANG, I. N.; MUNKELWITZ, H. R. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. **Atmospheric Environment**, 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. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, p. 18801-18808, 1994.

TROSNIKOV, I.; NOBRE, C. A. Estimation of aerosol transport from biomass burning areas during the SCAR-B experiment. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, p. 129-137, 1998.

TWOMEY, S. Influence of pollution on shortwave albedo of clouds. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 34, p. 1149-1152, 1977.

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

VARGAS, V. P.; CANTARELLA, H.; MARTINS, A. A.; SOARES, J. R.; CARMO, J. B.; ANDRADE, C. A. Sugarcane crop residue increases N₂O and CO₂ emissions under high soil moisture conditions. **Sugar Tech**, v. 16, n. 2, p. 174-179, 2014.

- VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5836-5844, 2010.
- VESTIN, A.; RISSLER, J.; SWIETLICKI, E.; FRANK, G. P.; ANDREAE, M. O. Cloud-nucleating properties of the Amazonian biomass burning aerosol: cloud condensation nuclei measurements and modeling. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, p. 1-16, 2007.
- VREKOUSSIS, M.; LIAKAKOU, E.; MIHALOPOULOS, N.; KANAKIDOU, M.; CRUTZEN, P. J.; LELIEVELD, J. Formation of HNO_3 and NO_3^- in the anthropogenically-influenced eastern Mediterranean marine boundary layer. **Geophysical Research Letters**, v. 33, p. L5811/1-L5811/4, 2006.
- WANG, T.; CHEUNG, T. F.; LI, Y. S.; YU, X. M.; BLAKE, D. R. Emission characteristics of CO , NO_x , SO_2 and indications of biomass burning observed at a rural site in eastern China. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, 2002. doi:10.1029/2001jd000724
- WHELPDALE, D. M.; LIST, R. The coalescence process in raindrop growth. **Journal of Geophysical Research**, v. 76, p. 2836-2856, 1971.
- WHITBY, K. T. The physical characteristics of sulfur aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 135-159, 1978.
- WHITBY, K. T.; HUSAR, R. B.; LIU, B. Y. H. The aerosol size distribution of Los Angeles smog. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 39, p. 177-204, 1972.
- XIONG, J. Q. M.; ZHONG, C.; FANG, L.; CHEN, C.; LIPPMANN, M. Influence of organic films on the hygroscopicity of ultrafine sulfuric acid aerosol. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 3536-3541, 1998.
- XIONG, X.; CHIANG, K.; SUN, J.; BARNES, W. L.; GUENTHER, B.; SALOMONSON, V. V. NASA EOS Terra and Aqua MODIS on-orbit performance. **Advances in Space Research**, v. 43, p. 413-422, 2009.
- YU, F. A secondary organic aerosol formation model considering successive oxidation aging and kinetic condensation of organic compounds: global scale implications. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 1083-1099, 2011.
- ZAMPERLINI, G. C. M.; SILVA, M. S.; VILEGAS, W. Solid-phase extraction of sugar-cane soot extract for analysis by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 889, p. 281-286, 2000.
- ZHANG, R.; KHALIZOV, A.; WANG, L.; HU, M.; XU, W. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 1957-2011, 2012.

ZHANG. X. Q.; McMURRY, P. H.; HERING, S. V.; CASUCCIO, G. S. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon. **Atmospheric Environment**, v. 27, p. 1593-1607, 1993.