

OALAS APARECIDO MORAIS DOS SANTOS

Espécies ácidas gasosas e íons majoritários no material particulado atmosférico de
uma região agrícola do Mato Grosso

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, no âmbito do Programa
DINTER - CAPES com o Instituto
Federal do Mato Grosso, como parte
dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
Co-orientadora: Profa. Dra. Oscarlina L. dos S. Weber

Araraquara – SP
2014

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome: Oalas Aparecido Moraes dos Santos

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Chapada dos Guimarães / Mato Grosso

Data de nascimento: 05/12/1973

Endereço eletrônico: oalassantos@hotmail.com

oalas.santos@svc.ifmt.edu.br

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3977174317649697>

Formação Acadêmica

Doutorando em Química

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química-UNESP, Araraquara.

Tese: Espécies ácidas gasosas e íons majoritários no material particulado atmosférico de uma região agrícola do Mato Grosso

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso.

Mestrado em Agricultura Tropical

Faculdade de Agronomia, Medicina Veterinária e Zootecnia - Universidade Federal de Mato Grosso.

Dissertação: Atributos químicos, mineralógicos e distribuição de carbono em Neossolos Quartzarênicos Órticos.

Orientador: Profa. Dra. Oscarlina L. dos S. Weber.

Graduação

Licenciatura Plena em Química

Instituto de Ciências Exatas e da Terra - Universidade Federal de Mato Grosso.

Curso Técnico em Química

Escola Técnica Federal de Mato Grosso.

Atividades exercidas

Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso.

Ministrando as disciplinas de Química Geral e Química analítica para os cursos de Bacharelado em Agronomia, Zootecnia, Tecnologia em Alimentos e Ensino Técnico integrado ao médio.

Orientação de Trabalho de conclusão de curso

Determinação dos principais microminerais em feijão e em diferentes tipos de carnes por absorção atômica; Graduanda: Eliane Lima da Silva – 2013;

Concentração de nitrito em salames caseiros disponíveis no comércio informal do interior de Mato Grosso; Graduanda: Izabella Soletti – 2014.

Orientação de trabalho de iniciação científica

Caracterização iônica da deposição úmida de região agrícola de mato grosso; Graduanda: Maria da Conceição C. de L. Otake – 2012.

Apresentação de minicurso

Espectrofotometria (4horas); Evento: VI Jornada Científica – IFMT - 2013;

Nitrogênio no Cerrado: do milagre agrícola a preocupação ambiental (4 horas); Evento: II Seminário Regional de Educação Química – IFMT – 2014.

Trabalhos em Eventos

Composição iônica da precipitação úmida da cidade de Cuiabá – MT; SBQ – 2014;

Estudo da concentração diurna e noturna de nitrato e de sulfato atmosférico em área agrícola de Mato Grosso; SBQ – 2014;

Fertilizante nitrogenado na cultura do trigo: aproveitamento agrônômico e preocupação ambiental; SBQ – 2014;

Concentração de nitrito em salames caseiros disponíveis no mercado informal do interior de Mato Grosso; SBQ – 2014;

Distribuição de microminerais em alimentos antes e após cozimento; SBQ – 2014;

Concentração de microminerais em rapaduras preparadas em recipientes de cobre e ferro; SBQ – 2014;

Variação sazonal da concentração de nitrato e de amônio em material particulado de região agrícola de Mato Grosso; SBQ – 2013;

Variação da composição química diurna e noturna de material particulado atmosférico em área agrícola de Mato Grosso; 5º Congresso Ibero Americano de Química Analítica – Montevideo/Uruguay – 2012;

Óxidos totais cristalizados e mal cristalizados em alguns Neossolos Quartzarênicos Órticos de Mato Grosso; CBQ – 2011.

Organização de evento

Comissão organizadora 50º Congresso Brasileiro de Química; Cuiabá/MT – 2010;

Participação em comissão avaliadora

Participação em banca avaliadora para processo seletivo de professor; IFMT – 2012.

Comissão avaliadora 51º Congresso Brasileiro de Química; São Luís/MA – 2011.

Artigo publicado

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

Dedico

A Deus;

As minhas filhas e ao meu filho;

A minha vó e a minha mãe (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela realização desta etapa.
- Ao Professor Arnaldo, a quem eu tenho imensa admiração, pela orientação, credibilidade e amizade ao longo deste trabalho.
- Aos amigos do grupo: Letícia, Michele, Juliano, João, Gabriel, pelos ensinamentos, incentivo e auxílio em todos os momentos neste período de convivência.
- A professora Oscalina pela co-orientação neste trabalho.
- A minha família, em especial ao meu pai Lourival, minha irmã Soraya, meus irmãos Sebastião, Luiz, Silvio, meus sobrinhos e sobrinhas pelo incentivo.
- A Valéria pela paciência em me ouvir, principalmente nos momentos de dificuldade e pelo companherismo de todas as horas.
- Aos meus ex alunos e atuais grandes amigos e parceiros de pesquisas Alison, Juliana, Bruna (Brigadeiro), Raissa, Isabelle, Eliane, Izabella e Conceição, pelo auxílio e incentivo.
- Aos meus amigos de longa data, principalmente o Osiris, o Everaldo (Ventania), o Arnaldo, o Aparecido (Cido), o Francisco (Chicão), o Adilson, a Laurinha e Joaquim Tenutes pelas palavras de incentivos e estímulos nos momentos de maiores dificuldades.
- Aos meus amigos do IFMT Pedrão, Oacy, Osvaldo, Janáine, Fábio, Sebastião, Cezinha, Deusdedit, Vânio e Jorjão pela agradável convivência e pela torcida.
- A professora Edevanil da 2ª série do primeiro grau com quem aprendi importante lição sobre superação o que tem sido muito importante em minha vida.

“Tudo parece impossível até que seja feito”

(Nelson Mandela)

RESUMO

Processos antrópicos, como a agricultura, a pecuária, queima de biomassa, atividade industrial, dentre outros, têm contribuído para rápidas mudanças na composição da atmosfera, principalmente dos componentes traços, com consequências para o clima do planeta, a biodiversidade e os ciclos biogeoquímicos de nutrientes essenciais como, nitrogênio, enxofre e carbono. O Estado de Mato Grosso se destaca no cenário nacional pela atividade agrícola, sendo o responsável por 25% da produção agrícola brasileira, com destaque para a soja, o algodão e o milho. A pecuária mato-grossense também é destaque no mercado brasileiro, principalmente com a criação de gado, com o Estado disputando as primeiras posições no ranking do setor. Além da atividade agropecuária, o Estado apresenta número expressivo de focos de queimadas e incêndios florestais, principalmente nos meses de estiagem, que ocorre de julho a outubro. Os sítios amostrais estavam inseridos nos municípios de Campo Verde (CV) e Jaciara (JC). A amostragem foi realizada nos períodos chuvoso de 2012, seco de 2012 e seco de 2013. As espécies de interesses presentes no material particulado (MP) e fase gasosa foram coletadas utilizando-se de amostragem ativa em filtros com diâmetro de 47 mm em amostradores do tipo *filter pack* dispostos em série, com a seguinte ordem: filtro policarbonato com porosidade de 12 µm, filtro de Teflon de 1 µm e filtro de celulose impregnado com Na₂CO₃ para coleta dos gases ácidos. A extração das espécies iônicas no MP e fase gasosa foram realizadas utilizando-se de 0,5 mL de isopropanol e 4,5 mL de água deionizada. Por cromatografia iônica foram determinadas as concentrações das espécies iônicas Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻ e PO₄³⁻ em MP>12 µm e MP>1 µm. Os cátions presentes mais abundantes nas frações de MP de ambos os sítios foram Ca²⁺, NH₄⁺ e K⁺ e os ânions SO₄²⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻. As maiores concentrações para MP>1 µm foram encontrados em CV para NH₄⁺ (2149 ng m⁻³), K⁺ (1811 ng m⁻³), SO₄²⁻ (2265 ng m⁻³) e NO₃⁻ (460 ng m⁻³). As maiores concentrações em MP>12 µm foram encontrados em JC e foram 3990 e 770 ng m⁻³ para Ca²⁺ e PO₄³⁻, respectivamente. Na fase gasosa foram quantificados SO₂ e HNO₃, com concentrações máximas de 3,8 e 4,6 ppbv, respectivamente.

ABSTRACT

Anthropogenic processes, such as agriculture, livestock, biomass burning, industrial activities, among others, have contributed to rapid changes in atmospheric composition, particularly component traces, with consequences for the climate, biodiversity and biogeochemical cycles essential nutrients such as nitrogen, sulfur and carbon. The State of Mato Grosso stands out on the national scene by farming, being responsible for 25% of Brazilian agricultural production, especially soybeans, cotton and corn. The Mato Grosso livestock is also featured in the Brazilian market, mainly with livestock, with the state vying for the top positions in the ranking of the sector. Apart from agricultural activities, the state has a significant number of fire outbreaks and wildfires, especially during dry months, which occurs from July to October. The sampling sites were inserted in the municipalities of Campo Verde (CV) and Jaciara (JC). Sampling was conducted in the rainy seasons 2012, 2012 and Dry Cleaning 2013 species of interest present in particulate matter (MP) and gaseous phase were collected using active sampling on filters with a diameter of 47 mm in the samplers filter pack type arranged in series in the following order: polycarbonate filter with a porosity of 12 μm Teflon filter of 1 μm and cellulose filter impregnated with Na_2CO_3 to collect acid gases. The extraction of ionic species and MP in the gas phase was carried out using 0.5 mL of isopropanol and 4.5 mL of deionized water. By ion chromatography the concentrations of ionic species Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-} em $\text{MP}>12 \mu\text{m}$ e $\text{MP}>1 \mu\text{m}$.. The cations most abundant in fractions of MP from both sites were Ca^{2+} , NH_4^+ e K^+ and SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-} anions. The highest concentrations for $\text{MP}> 1 \mu\text{m}$ CV were found in NH_4^+ (2149 ng m^{-3}), K^+ (1811 ng m^{-3}), SO_4^{2-} (2265 ng m^{-3}) e NO_3^- (460 ng m^{-3}). The highest concentrations in $\text{MP}> 12 \mu\text{m}$ were found to JC and were 770 and 3990 ng m^{-3} to PO_4^{3-} and Ca^{2+} , respectively. In the gas phase HNO_3 and SO_2 were measured with maximum concentrations of 3.8 and 4.6 ppbv, respectively.

Keywords: reactive nitrogen; nitric acid; agriculture; biodiversity; nitrates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	O nitrogênio reativo (Nr) no centro dos principais processos ambientais	22
Figura 2 -	Principais processos, naturais e antrópicos, em que compostos de enxofre são emitidos e removidos da atmosfera (adaptado)	28
Figura 3 -	Variação temporal da camada limite atmosférica (Adaptado)	32
Figura 4 -	Mapa de Mato Grosso com localização das regiões e as fronteiras do Estado	35
Figura 5 -	Distribuição dos Biomas no espaço territorial de Mato Grosso e a localização dos pontos amostrais (adaptado)	37
Figura 6 -	Disposição das BR 163 (A) e 364 (B) no Estado de Mato Grosso	41
Figura 7 -	Número de focos de queimadas e incêndios florestais desde 2005 em Mato Grosso (adaptado)	42
Figura 8 -	Mapa de localização do relevo do Estado de Mato Grosso	44
Figura 9 -	Mapa de localização dos sítios amostrais CV e JC no Estado de Mato Grosso	47
Figura 10 -	Disposição dos “filter packs” em série com os filtros de diferente porosidade	50
Figura 11 -	Filtros de diferente composição e porosidade após rotina de amostragem	50
Figura 12 -	Bomba de vácuo e “filter packs” com os filtros dispostos em série para amostragem de MP e gás	50
Figura 13 -	Filtro de Teflon com MP depositado (A), filtro para filtração após extração (B) e tubo <i>Falcon</i> com filtro e solução extratora (C)	51
Figura 14 -	Exemplos de cromatogramas de ânions (A) e cátions (B)	53
Figura 15 -	Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO ₃ máxima (A), mínima (B) e concentração de SO ₂ máxima (C) e mínima (D)	59
Figura 16 -	Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO ₃ máxima (A), mínima (B) e concentração de SO ₂ máxima (C) e mínima (D) do período chuvoso	61
Figura 17 -	Distribuições temporais das concentrações médias de SO ₂ e NO _x na fase gasosa amostrados em CV e JC e números de focos de queimadas	63

Figura 18 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco 2012	66
Figura 19 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2012	68
Figura 20 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2013	70
Figura 21 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2013	72
Figura 22 - Distribuições temporais das concentrações médias totais das espécies iônicas nos $\text{MP}>1$ e $\text{MP}>12$ e números de focos de queimadas de CV (A) e JC (B)	77
Figura 23 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no $\text{MP}>12$ nos turnos diurnos e noturnos do período chuvoso de 2012	80
Figura 24 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no $\text{MP}>1$ nos turnos diurnos e noturnos do período chuvoso de 2012	83
Figura 25 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período chuvoso	85
Figura 26 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período chuvoso	86
Figura 27 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no $\text{MP}>12$ nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2012	89
Figura 28 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no $\text{MP}>1$ nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2012	92
Figura 29 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2012	94

Figura 30 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2012	95
Figura 31 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>12 nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2013	98
Figura 32 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>1 nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2013	89
Figura 33 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2013	103
Figura 34 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2013	104
Figura 35 - Concentrações das médias, em ng m^{-3} , das espécies iônicas NH_4^+ (a; b), NO_3^- (c; d), K^+ (e; f), e SO_4^{2-} (g; h) no MP>12 e MP>1 dos sítios CV e JC nos períodos chuvoso e períodos seco 2012 e 2013	92
Figura 36 - Distribuição mensal do balanço iônico das espécies presentes nas frações de MP de CV (a) e de JC (b)	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Avaliação dos principais processos ambientais com altos potenciais de promover alterações na vida como ela está estabelecida no planeta Terra	21
Tabela 2 -	Época de plantio, colheita e vazio sanitário para as principais culturas de Mato Grosso.	40
Tabela 3 -	Limite de detecção, limite de quantificação, curva analítica e coeficiente de correlação das espécies quantificadas	53
Tabela 4 -	Médias das concentrações e resumo estatístico das espécies em fase gasosa estudadas em CV e JC no período chuvoso	56
Tabela 5 -	Médias das concentrações e resumo estatístico das espécies em fase gasosa estudadas em CV e JC no período seco	63
Tabela 6 -	Correlações das espécies da fase gasosa e elementos do clima	74
Tabela 7 -	Resumo estatístico das concentrações totais das espécies iônicas determinadas no MP dos sítios amostrais por período do ano	75
Tabela 8 -	Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>12 de CV e JC no período chuvoso	78
Tabela 9 -	Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>1 de CV e JC no período chuvoso de 2012	81
Tabela 10 -	Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>12 de CV e JC no período seco de 2012	87
Tabela 11 -	Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>1 de CV e JC no período seco de 2012	90
Tabela 12 -	Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>12 de CV e JC no período seco de 2013	96
Tabela 13 -	Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>1 de CV e JC no período seco de 2013	99
Tabela 14 -	Índice de oxidação de SO ₂ nos períodos chuvoso, seco de 2012 e seco de 2013	111

Tabela 15 - Índice de neutralização em MP>12 e fino nos períodos chuvoso, seco de 2012 e seco de 2013	112
Tabela 16 - Coeficientes de correlação sobre as concentrações das espécies iônicas em MP de CV e JC	116

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	Dispersão de nitrogênio reativo no ambiente	18
2.2	Contextualização histórica da dispersão de nitrogênio no ambiente	19
2.2.1	O status do nitrogênio reativo nos principais problemas ambientais	20
2.2.3	Espécies atmosféricas do ciclo do nitrogênio	22
2.2.4	Considerações sobre amônia atmosférica	24
2.2.5	Deposição atmosférica de espécies nitrogenadas	25
2.3	Consequências do excesso de espécies nitrogenadas na estratosfera	27
2.4	Considerações sobre o Enxofre	28
2.5	Considerações sobre o fósforo	30
2.6	Presença de cátions metálicos no material particulado atmosférico	31
2.7	Variação temporal da camada limite atmosférica (CLA)	32
2.8	A agricultura e a dispersão de macronutrientes	33
2.9	O Estado de Mato Grosso	35
2.9.1	Os Biomas presentes no Estado de Mato Grosso	36
2.9.2	A produção agrícola do Estado de Mato Grosso	38
2.9.3	A pecuária no Estado de Mato Grosso	40
2.9.4	Escoamento da produção agropecuária de Mato Grosso	40
2.9.5	As queimadas e incêndios florestais em Mato Grosso	42
2.9.6	Caracterização do relevo e do clima Estado de Mato Grosso	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	Caracterização dos sítios de amostragem	46

3.2	Período de amostragem e armazenamento das amostras	48
3.3	Preparo dos filtros de celulose para coleta de gases	48
3.4	Montagem do sistema de amostragem	48
3.5	Tratamento da amostra para análise cromatográfica	50
3.6	Instrumentação analítica	50
3.7	Limite de detecção e quantificação	53
3.8	Tratamento estatístico dos dados	53
3.9	Acompanhamento das trajetórias das massas de ar usando imagens de satélite	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Fase gasosa	55
4.1.1	Período chuvoso	55
4.1.2	Período seco	62
4.1.3	Estudo das correlações da fase gasosa	73
4.2	Composição iônica do material particulado (MP)	74
4.2.1	Visão Geral da composição iônica da atmosfera dos sítios amostrais	74
4.2.2	Período chuvoso	77
4.2.2.1	Distribuições das espécies iônicas no material particulado grosso	77
4.2.2.2	Distribuições das espécies iônicas no MP>1 do período chuvoso	80
4.2.3	Período seco	86
4.2.3.1	Distribuições das espécies iônicas no MP>12 do período seco de 2012	86
4.2.3.2	Distribuições das espécies iônicas no MP>1 do período seco de 2012	87
4.2.3.3	Distribuições das espécies iônicas no MP>12 do período seco de 2013	95

4.2.3.4	Distribuições das espécies iônicas no MP>1 do período seco de 2013	98
4.2.4	Comparações das espécies de N, K e S em MP dos períodos chuvoso e seco	104
4.2.5	Índice de oxidação de SO ₂ em MP>12 e fino dos sítios amostrados nos períodos chuvoso e secos	110
4.2.6	Índice de neutralização e balanço iônico em MP>12 e fino dos sítios amostrados nos períodos chuvoso e secos	111
4.2.7	Estudo das correlações entre as concentrações das espécies determinadas em MP	114
4.3	Comparações dos resultados com estudos similares na literatura	119
5	CONCLUSÕES	122
	REFERÊNCIAS	123

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera terrestre, com composição única no sistema solar, é formada principalmente por gases e partículas em equilíbrio dinâmico entre seus componentes com a crosta terrestre. A atmosfera possui macro e micro composição química que é mantida por atividades biológicas e processos naturais que ocorrem na crosta terrestre, o que a torna com papel fundamental para a existência e manutenção da vida no planeta.¹ Além de ser o reservatório de oxigênio necessário para os processos de respiração celular e fotossíntese, outros componentes da atmosfera, desempenham diversas funções vitais, como proteger os organismos da exposição a níveis elevados de radiação ultravioleta e manter o a temperatura do planeta dentro de limites do conforto térmico. A atmosfera é também um reservatório de espécies químicas de importantes ciclos biogeoquímicos.² A interação entre os seres vivos e atmosfera faz com que a vida, da forma como está estabelecida, dependa da atmosfera e de sua composição e esta é fortemente influenciada por processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no ambiente atmosférico, nos solos, na vegetação e nos corpos hídricos.

Os aerossóis atmosféricos são suspensões de partículas sólidas ou líquidas presentes em uma extensa faixa de tamanho, de 0,002 a 100 μm de diâmetro. As partículas finas são formadas por condensação de vapor, por reação entre moléculas de gases ou pelo choque entre as partículas já formadas. As partículas grossas são geradas por processos mecânicos como vento soprando sobre o solo ou ação de pneus dos veículos que causam ressuspensão do material presente na superfície.³ A atividade agrícola pode contribuir para a emissão de gases e partículas para o ambiente atmosférico, principalmente pela sua relação com a necessidade de incorporação de macronutrientes (N, P, S, Ca, Mg e K) ao solo a partir da fertilização. A atmosfera pode participar ativamente na mobilização dos macronutrientes por meio de processos de transformação, transporte e deposição na superfície.^{2,3} As principais espécies químicas constituídas de macronutrientes presentes na fase gasosa da atmosfera são os compostos quimicamente ativos de nitrogênio (NO_2 , NH_3) e de enxofre (SO_2). Na fase particulada, encontram-se além

de N e S os demais elementos na forma de NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ .³

Na atmosfera as partículas podem interferir na composição química desse ambiente, na modificação da reflexão da radiação solar, no processo de formação das nuvens e no comportamento de processos de precipitação.^{2,3} A superfície dessas partículas atuam ativamente nos processos de transformações químicas atmosféricas *in-situ*. Dessa forma, apresentam potencial para conduzir uma variedade de reações heterogêneas envolvendo gases atmosféricos.³ Assim, elas podem interagir, por exemplo, com O_3 , SO_2 , NO_x e HNO_3 , e assim influenciar consideravelmente a química troposférica. Outro papel importante do MP é atuar como meio de transporte de macronutrientes via atmosfera de uma região para outra.²⁻⁵ O tamanho da partícula afeta o tempo de residência desta na atmosfera, assim nutrientes essenciais podem ser depositados em superfície próxima à fonte (fração grossa) ou serem transportados para outras regiões (fração fina). O MP é, portanto, formado de diferentes espécies químicas orgânicas e inorgânicas que resulta em uma mistura complexa e heterogênea de partículas com dimensão diferente, cuja composição química muda com o tempo e espaço. Um aspecto também relevante é a ação das partículas na saúde humana. As partículas finas, com diâmetros aerodinâmicos inferiores a $2,5\ \mu\text{m}$, são capazes de penetrar nos alvéolos pulmonares causando sérios danos ao sistema respiratório. A exposição ao MP e a consequente toxicidade está muitas vezes relacionada à composição química e ao diâmetro do MP. A composição química do MP que pode afetar a vida de diferentes formas, está diretamente ligado com as fontes de emissão, os processos da química atmosférica local e as condições climáticas.⁵⁻⁷

Os ecossistemas de regiões com grande produção agrícola, como o Estado de Mato Grosso, estão sob pressão antrópica constante sujeitos a modificações causadas por atividades locais e ou proveniente de importações de poluentes transportados de várias outras regiões via atmosfera. Porém, são poucos os estudos sobre a química atmosférica dessas regiões e especificamente sobre o Mato Grosso. A necessidade de conhecer a composição e concentração iônica do MP proveniente de área agrícola, a variação sazonal dessa composição e concentração e a possibilidade de identificar as possíveis fontes foram situações motivadoras para a realização deste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Dispersão de nitrogênio reativo no ambiente

O nitrogênio é um elemento essencial para formação dos organismos vivos, ele é componente do RNA, DNA e proteínas, desta forma a disponibilidade de nitrogênio em forma assimilável é fundamental para a vida no planeta. O nitrogênio disponível biologicamente é aquele que está ligado a carbono, oxigênio ou hidrogênio e é conhecido como nitrogênio reativo. O nitrogênio é um dos elementos mais abundantes na Terra, com cerca de $4 \cdot 10^{21}$ g distribuídos na atmosfera, solo e água, mas apenas 0,02 % estão disponíveis para os seres vivos.^{8,9} O nitrogênio atmosférico é composto de dois átomos ligados por seis elétrons que formam a tripla ligação covalente ($N \equiv N$). A força de ligação é notavelmente elevada e a energia de dissociação é de 225,2 kcal/mol, fato que garante alta estabilidade para a molécula.¹⁰ O termo fixação utilizado neste trabalho tem origem na alquimia e seu significado em uma tradução livre significa “a conversão de um espírito volátil e móvel para uma forma corpórea”. Entende-se que a fixação do nitrogênio é um processo de transformar o gás N_2 em uma forma assimilável que pode ser, por exemplo, a amônia na forma líquida ou o sal NH_4NO_3 .¹¹

Os raios formados em tempestades podem quebrar esta ligação e formar óxidos de nitrogênio, contribuindo para a inserção de 2-20 Tg ($Tg = 10^{12}$ g) de nitrogênio reativo por ano no ambiente.¹² A maior parte do nitrogênio fixado biologicamente provém de bactérias adaptadas, como as do gênero *Rhizobium*, que vivem nas raízes das plantas leguminosas e formam nodulações onde ocorre o processo simbiótico.⁹ A fixação natural em ambientes terrestres é da ordem de 90-130 Tg N ano⁻¹ e no ecossistema marinho é da ordem de 20-200 Tg N ano⁻¹.¹³ O ciclo do nitrogênio possui várias espécies gasosas e íons altamente solúveis em água o que facilita a dispersão dos compostos de nitrogênio no ambiente.

2.2 Contextualização histórica da dispersão de nitrogênio no ambiente

Na busca de melhor entendimento para as questões ambientais decorrentes do excesso de nitrogênio disperso no ambiente atualmente, faz-se necessário um retrospecto histórico a partir do século XIX. Em 1830 Boussingault trabalhando na França mostrou a importância do nitrogênio para aumentar a produtividade das culturas o que foi um passo importante para o estabelecimento das bases da agroquímica. O químico J. von Liebig baseado em seus experimentos e nos resultados de Boussingault estabeleceu os princípios teóricos de nutrição de plantas.¹⁴ Que possibilitou reconhecer a necessidade de suprir o solo com nitrogênio para compensar o que é retirado no produto do cultivo. A prática de adicionar fertilizantes nitrogenados passou a ser incorporada na produção agrícola. Essa demanda era atendida a partir de excrementos de animais, de salitre obtido de minas no deserto do Chile e o guano (fezes de pássaros) encontrado em ilhas ao largo da costa oeste da América do Sul, mas ao final de aproximadamente um século, devido a falhas administrativas, essas reservas foram dadas erradamente como esgotadas.¹⁵

Nesse contexto, a síntese e produção comercial da amônia, realizadas por Haber-Bosch em 1906, foram possivelmente o principal marco da química no século XX.^{13,16} A produção de fertilizantes nitrogenados não apenas possibilitou produção de alimentos para saciar a fome da população, mas junto com a revolução verde possibilitou o rápido aumento populacional.¹⁴ Considerando-se que habitavam o planeta 1 bilhão e 600 milhões de pessoas em 1900, o número de habitantes crescido ao planeta desde então só foi possível com a maior produção de alimentos.¹⁵ Sem a fixação industrial de nitrogênio originada pelo processo Haber-Bosch seria necessário um aumento de 167% no espaço destinado ao cultivo agrícola para atender a demanda populacional atual e uma expansão de 225% nesse espaço para atender uma população estimada em 9,2 bilhões para 2050.¹⁷

A produção de nitrogênio reativo não parou de crescer, resultado não só da demanda espontânea como de melhorias no processo que baratearam o produto final. A produção de fertilizantes dobrou a cada 8 anos entre 1950-1973. Foram mais 17 anos para dobrar a produção novamente. A crise da União Soviética motivou a retirada de subsídios dos fertilizantes, que resultou em diminuição da produção entre

1990-1995.^{17,18} Voltou a crescer nos anos seguintes chegando em 2011 com produção superior a 236 Tg por ano.¹⁷

2.2.1 O *status* do nitrogênio reativo nos principais problemas ambientais

O excesso de nitrogênio reativo no ambiente é potencialmente prejudicial ao meio ambiente sob vários aspectos. Um trabalho publicado em 2009 buscou dimensionar os espaços operacionais seguros para os principais processos ambientais que podem ameaçar a vida na forma como ela está estabelecida no planeta (Tabela 1).¹⁹ A interação e complexidade destes processos é enorme, tanto que só foi possível estabelecer a faixa numérica de segurança onde a humanidade pode operar com segurança para sete deles. Para a emissão de aerossóis e poluição química ainda não existem dados suficientes para estabelecer quaisquer limites numéricos. O estudo indica que três processos já tiveram seus limites de segurança ultrapassados, e são eles: mudanças climáticas, perda de biodiversidade e excesso de compostos reativos de nitrogênio no ambiente.

Tabela 1 - Avaliação dos principais processos ambientais com altos potenciais de promover alterações na vida como ela está estabelecida no planeta Terra. (adaptada).¹⁹

Processo	Parâmetro utilizado	Limite proposto	Condições em 2009	Condições pré-industriais
Mudanças climáticas	CO2 na atmosfera em (ppmv)	350	400	280
	mudança no balanço radiativo da atmosfera ($W \cdot m^{-2}$)	1,0	1,5	0
Taxa de perda biodiversidade	Taxa de extinção (nº espécie/1 milhão espécies) ano ⁻¹	10	> 100	01.-1
Ciclo do nitrogênio - fronteira com o ciclo do fósforo	Fixação industrial de nitrogênio (milhões t. ano ⁻¹)	35	121	0
Espécies de fósforos compartilhadas com espécies de N no ambiente	Quantidade de fósforo fluindo para os oceanos (milhões t. ano ⁻¹)	11	8.5-9,5	-1
Uso da terra	Porcentagem do território global utilizado para agricultura	15	11,7	Pequena
Depleção do ozônio estratosférico	Concentração de ozônio (Dobson)	276	283	290
Acidificação oceânica	Média global do estado de saturação de aragonita na superfície dos oceanos	2,75	2,90	3,44
Água para consumo	Consumo de água km ³ ano ⁻¹	4000	2600	415
Poluição química	Quantidade emitida de compostos de impacto relevante no ambiente: compostos orgânicos persistentes, plásticos, metais pesados, disruptores endócrinos, etc.	n.d		
Emissão de aerossóis	Concentração na atmosfera	n.d		

A forte interação do ciclo do nitrogênio com demais ciclos biogeoquímicos e a sua capacidade de interferir na qualidade da água, na ciclagem de nutrientes, nos compartimentos dos solos, nas plantas, nos processos de eutrofização, na biodiversidade e alterações climáticas, faz do excesso de N reativo no ambiente

possui papel especial em cada um dos processos potencialmente capazes de causar danos ao ambiente, conforme ilustrado na Figura 1.^{20,21}



Figura 1 - O nitrogênio reativo (Nr) no centro dos principais processos ambientais.¹⁶

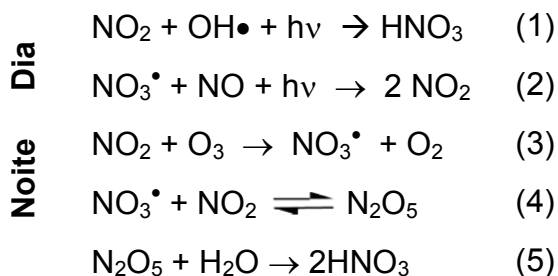
2.2.3 Espécies atmosféricas do ciclo do nitrogênio

O NO_2 e a NH_3 são os compostos nitrogenados reativos mais abundantes na atmosfera e participam de importantes reações químicas atmosféricas. A emissão de óxidos de nitrogênio para a atmosfera, principalmente na forma de NO , resulta de processos de combustão, da atividade microbiana dos solos e solos fertilizados.²² O NO_2 atmosférico é originado principalmente pela rápida oxidação de NO , pois sua emissão direta para a atmosfera é relativamente pequena em relação a do NO . A soma desses dois óxidos é tratado como NO_x , a soma dos óxidos e ânions como NO_y e NH_x é a soma de NH_3 e NH_4^+ . O gás NO_2 é importante na formação dos gases O_3 , HNO_2 e HNO_3 na atmosfera e estas espécies são consideradas poluentes

secundários e influenciam os processos fotoquímicos, acidez atmosférica e a saúde humana.^{13,16,17}

A formação do nitrato atmosférico é proposta por mecanismos diferentes para dia e noite. Formação de nitrato (ácido nítrico e nitrato em material particulado atmosférico) durante o dia parece ser predominantemente causada pelo radical $\bullet\text{OH}$. Esta reação torna-se menos importante durante a noite, devido à dependência fotoquímica na formação de $\bullet\text{OH}$. Durante a noite, o ozônio no ar reage com NO_2 para formar $\text{NO}_3^\bullet$, que por sua vez reage rapidamente com NO_2 de modo a formar N_2O_5 . Em presença de água na forma de gotículas ou adsorvida o N_2O_5 forma partículas que contém nitrato em tamanhos maiores. Este processo não é importante durante a luz do dia, pois o N_2O_5 está em equilíbrio com $\text{NO}_3^\bullet$, que é fotolizado e rapidamente destruído por NO , presente sempre que houver NO_x e luz solar.²³

A partir do mecanismo reacional proposto, esperam-se concentrações elevadas de nitrato em partículas maiores pela manhã e em partículas menores à tarde.

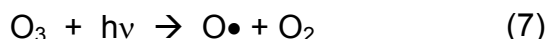


Os sorvedouros destas espécies são processos de deposição seca e úmida que podem ocorrer com qualquer dos compostos de nitrogênio e em especial, o ácido nítrico formado na atmosfera pode ser neutralizado pela amônia atmosférica gerando um sólido iônico, o NH_4NO_3 (6).



As condições físicas da atmosfera variam consideravelmente com a localização, em particular com a altitude e latitude e exercem grande influência em sua composição em muitos aspectos, por exemplo, afetando as emissões naturais, taxa de fotólise, reações químicas, transporte, mistura, e os processos de deposição, o que pode ser demonstrado, considerando a sua influência sobre a formação de $\bullet\text{OH}$ (7). O $\bullet\text{OH}$ é o componente principal para a capacidade global de oxidação da

troposfera, sua fonte primária é a reação de átomos de oxigênio do estado excitado, que é formado a partir de fotólise de ozônio, com o vapor de água.



As concentrações de vapor de água tendem a aumentar em dias mais quentes, aumentando assim a taxa de reação (8), que contribui para o consumo do ozônio. Por outro lado, temperaturas mais altas causam emissões maiores de isopreno, um precursor de ozônio, além de ser importante para e reduzir a estabilidade do nitrato peroxiacetilo (PAN), emitindo assim o NO_x , que catalisa a produção de ozônio. Altas temperaturas também podem estar relacionadas à redução do nitrato e a mudança deste da fase particulada para a gasosa.²⁴ Os óxidos de nitrogênio têm papel central na química atmosférica. A maior parte dos compostos que são oxidados e removidos da atmosfera são transformadas em outras espécies químicas a partir do contato direto ou indiretamente com NO ou NO_2 .^{18,21}

Os radicais $\bullet\text{OH}$ são de fundamental importância para as reações fotoquímicas atmosféricas, sendo o HONO uma importante fonte desses radicais na troposfera. Estima-se que o HONO seja responsável por cerca de 30% da produção desses radicais. Solos adubados com baixo pH podem ser importantes fontes de HONO. Assim, atividades agrícolas e uso da terra podem influenciar fortemente a capacidade oxidante da atmosfera, com impacto potencialmente forte na química atmosférica e mudanças ambientais em escalas globais.²⁵⁻²⁷

2.2.4 Considerações sobre amônia atmosférica

A amônia (NH_3) é o principal constituinte gasoso alcalino presente na atmosfera. Ela pode reagir rapidamente com substâncias ácidas, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido nitroso (HNO_2), ou ácido clorídrico (HCl), para formar os sais de amônio que ocorre predominantemente na fração fina do MP atmosférico.²⁸⁻³⁰ A sua emissão pode ser proveniente de atividades humanas ou de origem natural. A quantidade majoritária do aporte de amônia no ambiente, de origem antrópica, provém das mais variadas fontes, com destaques para atividade agrícola, pecuária e indústria, principalmente a de fertilizante.³¹⁻³³ A criação de gado,

tem sido identificada com responsável por mais de 60% da emissão global de NH_3 antropogênica.³² A crescente utilização de catalisadores de três vias em veículos tem sido apontado como responsáveis pelo aumento das emissões de NH_3 e consequentemente, altas concentrações atmosféricas de NH_3 em ambientes mais próximos as rodovias com intensa movimentação de veículos.^{34,35}

Em concentrações superiores a 1 ppm podem provocar irritação nos olhos e sistema respiratório, acima de 25 ppm a NH_3 pode causar danos à saúde, como dores de cabeça, náuseas e queimaduras graves da pele e mucosa. O gás amônia na atmosfera tem um tempo de permanência relativamente curto. Esse tempo de permanência pode ser aumentado em até dez vezes em relação à fase gasosa após a sua conversão em NH_4^+ .^{28,29} Em função disso, concentrações elevadas de NH_3 são encontradas somente perto da superfície e próximo das fontes de emissão, diferente do que pode ocorrer com o NH_4^+ no $\text{MP}>1$, que assumindo um tempo de residência de 6 dias e uma velocidade do vento de 5 m s^{-1} , pode ser transportado por distancia de até 2500 km.^{35,36}

Em condições favoráveis para a formação de H_2SO_4 pode ocorrer à reação deste com NH_4NO_3 com formação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no $\text{MP}>1$ e liberação de HNO_3 na fase gasosa. O HNO_3 liberado na fase gasosa pode reagir com superfície alcalina de $\text{MP}>12$ ou $\text{MP}>1$, razão pela qual pode haver distribuição de NO_3^- em $\text{MP}>12$ e $\text{MP}>1$, enquanto o SO_4^{2-} geralmente é encontrado em maiores concentrações no $\text{MP}>1$.³⁰ Dessa forma, a tendência de SO_4^{2-} e NH_4^+ é estar presente em $\text{MP}>1$. Enquanto o NO_3^- pode ser encontrado distribuído predominantemente em $\text{MP}>1$ e ou $\text{MP}>12$, dependendo das condições meteorológicas.³⁷ O NO_3^- em $\text{MP}>1$ tende a predominar na forma de NH_4NO_3 e em $\text{MP}>12$ o NO_3^- pode estar também na forma de NaNO_3 .³⁷⁻³⁹

2.2.5 Deposição atmosférica de espécies nitrogenadas

A atmosfera participa ativamente na mobilização dos macronutrientes por meio de processos de transformação, transporte e deposição na superfície. Com a exceção de N_2O , todo o N reativo emitido para a atmosfera é depositado na superfície da Terra.⁴⁰ Em termos globais, o transporte atmosférico e subsequente deposição tornou-se o processo de distribuição dominante de N reativo. Estima-se que em 1860, 34 Tg N ano^{-1} de N reativo foi emitida como NO_x e NH_3 e depois

depositados na superfície da Terra como NO_y e NH_x . Em 1995, aumentou para 100 Tg N ano⁻¹ e a projeção para 2050 é de 200 Tg N ano⁻¹.⁴⁰ No Brasil os estudos sobre deposição atmosférica ainda são poucos, restringindo principalmente a região sudeste, onde no Estado de São Paulo encontra-se região com fluxo de deposição de nitrogênio maiores que 10 kg N ha⁻¹ a⁻¹,⁴¹ valores acima das cargas estabelecidas como críticas nos Estados Unidos da América e Europa.³⁹

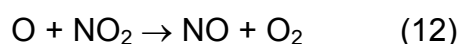
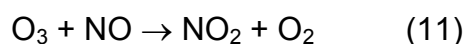
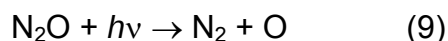
A deposição de espécies nitrogenadas sobre o solo pode resultar na acidificação do mesmo, diretamente pelo aporte de ácidos presentes na precipitação úmida ou seca, pela oxidação de compostos da deposição seca, perda de cátions básicos através de troca iônica, ou pela absorção pelas plantas e nitrificação de amônio. O aumento da acidez do solo pode aumentar a solubilidade de metais potencialmente tóxicos. A velocidade com que ocorre o ciclo natural dos nutrientes pode reduzir ou transferir as populações de microrganismos do solo e da fauna, alterar a composição da comunidade vegetal e redução da diversidade de espécies de vegetação.⁴²

O que torna a questão do nitrogênio muito interessante sob o ponto de vista ambiental é o seu efeito *cascata*. Uma única molécula de N reativo colocado no ambiente pode contribuir com vários efeitos relacionados a modificações do ambiente.⁹ Por exemplo, uma molécula de gás NO emitida para a atmosfera de uma metrópole é oxidado a NO_2 e este atua como fotocatalisador na formação de ozônio troposférico, principal poluente gasoso que afeta a saúde da população. É responsável pela formação do *smog* fotoquímico que assola as grandes metrópoles levando a episódios de grande poluição. Posteriormente o gás NO_2 pode reagir com moléculas orgânicas e formar o PAN composto altamente tóxico que estabiliza e transporta o nitrogênio reativo para zonas rurais, onde a reação em equilíbrio recompõe o NO_2 . Este, em presença de radiação, pode gerar ozônio em regiões rurais.⁴¹ Posteriormente radicais OH reagem com o NO_2 gerando ácido nítrico (HNO_3), e este pode retornar ao solo por processo de deposição seca ou úmida e vir a reagir com espécies presentes no solo, como Al_2O_3 ou PbO liberando espécies tóxicas aos vegetais (Al^{3+}) ou ao homem (Pb^{2+}). O nitrato, produto destas reações pode ser lixiviado para águas de um rio e favorecer a eutrofização; a ação de bactérias naturais pode transformar o nitrato em óxido nitroso (N_2O) que retorna a atmosfera como um gás inerte na troposfera, mas com propriedades de gás estufa afetando o balanço energético da atmosfera e provocando o aumento da sua

temperatura. Posteriormente o gás N_2O já na estratosfera pode atuar como catalisador e decompor as moléculas de ozônio diminuindo a concentração da camada protetora do ozônio na estratosfera.^{43,44}

2.3 Consequências do excesso de espécies nitrogenadas na estratosfera

O Protocolo de Montreal, em 1987, nos termos da Convenção de Viena para a Proteção da Camada de Ozônio, proporcionou iniciativas que reduziu em 95% a utilização de clorofluorcarbonos (CFCs) e os halogênicos. A partir de 2010, sua produção foi suspensa nas 195 nações signatárias do protocolo. Assim esperava-se que a degradação do ozônio estratosférico fosse revertida. No entanto, o gás N_2O pode se tornar o principal gás emitido por atividades humanas no século XXI e com propriedade para atuar sobre o ozônio, pois na estratosfera o óxido nitroso sofre decomposição fotoquímica, produzindo NO, que por sua vez reage com ozônio, com indicam as equações 9 a 12.^{43,44}



A soma das reações 9 e 10 mostram que o consumo do ozônio é catalisado pelos óxidos de nitrogênio (equação 11).



A concentração global do N_2O passou de 270 a 319 ppb de 1900 a 2005, com acréscimo linear de $0,8 \text{ ppb ano}^{-1}$ nas últimas décadas.⁴⁴ O gás não faz parte do Protocolo de Montreal e a expectativa é que sua emissão aumente de 35-60% até 2030.⁴⁵ O N_2O pode ainda contribuir com alta eficiência no aquecimento global, pois sua molécula tem capacidade equivalente a cerca de 300 moléculas de dióxido de carbono no papel de gás estufa e o seu tempo de permanência na atmosfera é em média de 120 anos.⁴⁴⁻⁴⁶ O óxido nitroso está presente naturalmente na atmosfera, como parte do ciclo do nitrogênio. Pode ser proveniente de uma variedade de fontes naturais. No entanto, as atividades humanas, como a agricultura, a queima de

combustíveis fósseis, a gestão de águas residuais e processos industriais têm caráter dominante na presença de N_2O na atmosfera.^{43,44}

2.4 Considerações sobre o Enxofre

O enxofre é o sexto elemento mais abundante do planeta, com concentração em torno de 1,9% em massa. É ingrediente essencial em todas as formas de vida e está presente na cisteína e metionina, que são aminoácidos necessários para a síntese de proteínas. Importante para a existência e manutenção da vida na Terra, o enxofre é um constituinte comum na litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera.

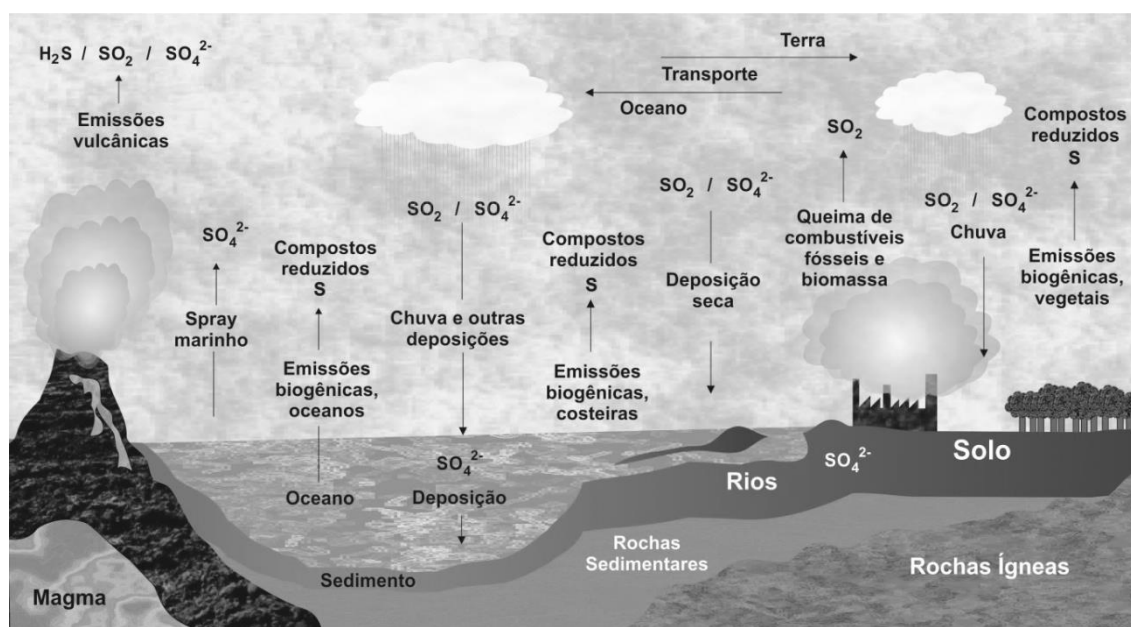


Figura 2 - Principais processos, naturais e antrópicos, em que compostos de enxofre são emitidos e removidos da atmosfera (adaptado).^{47,49}

O número de oxidação variando de variando de (-2) a (+6), a grande capacidade de fazer ligações químicas e a elevada abundancia relativa são propriedades que fazem com que o enxofre seja encontrado em grande número de compostos na natureza e envolvido em uma variedade de processos geoquímicos e bioquímicos.⁴⁶⁻⁴⁸ A concentração de enxofre na atmosfera depende de processos naturais e antrópicos, como visto na Figura 2.

As principais emissões naturais incluem SO_2 e H_2S a partir de atividades vulcânicas, e dimetil sulfeto (DMS) a partir de águas marinhas. O (DMS) é o mais

importante dos compostos de enxofre, sendo formado nos oceanos como resultado de interações biológicas entre fitoplâncton e algas microscópicas, zooplâncton e bactérias.^{46,50} Emissões oceânicas de dimetil sulfeto constituem aproximadamente 25% do total das emissões de enxofre globais que entram na atmosfera.⁵¹ Na atmosfera, DMS é oxidado a sulfato, que associado ao MP pode alterar a quantidade de radiação solar que atinge a superfície da Terra, tanto espalhando diretamente a energia solar e indiretamente, atuando como núcleos de condensação de nuvens.^{47,52} A acidificação dos oceanos tem sido indicada como responsável pela diminuição do DMS. Estimativas indicam que em 2100 a emissão a partir dos oceanos estará 18% menor comparado ao período pré-industrial, o que pode representar uma contribuição considerável ao aquecimento do planeta e severas alterações climáticas.^{51,52}

O SO_2 é o principal composto de enxofre emitido para a atmosfera, sendo 94% por fontes antrópicas.^{53,54} A queima de combustíveis fósseis representa uma importante fonte emissora, onde pelo menos 90% do enxofre presente no combustível entra na atmosfera na forma de SO_2 .²⁷ Nas oito primeiras décadas do século XX a emissão antropogênica de SO_2 aumentou mais de seis vezes, atingindo o ápice em 1980, diminuindo nos anos seguintes por grandes esforços, especialmente no Japão, Europa e Estados Unidos para reduzir a chuva ácida.^{2,55} A menor emissão global, registrada em 2011, em torno de 101 Tg de SO_2 , é 23% menor que a emissão de 1980.⁵⁶ Os setores com maiores contribuições com a emissão global de SO_2 nas últimas duas décadas foram o energético e a indústria, respondendo por juntos por aproximadamente 80% dessa emissão.^{3,56} Uma exceção a essa tendência foi a China, que registou aumento expressivo nas últimas décadas na emissão desse poluente, só apresentando sinais de estabilização a partir de 2006.^{3,51,57}

Na atmosfera o SO_2 é oxidado a H_2SO_4 e outros sulfatos.^{1,56} O ácido forte H_2SO_4 contribui para aumentar a acidez da precipitação, que por sua vez tem papel importante na acidificação de água e solo, dano as florestas, a saúde humana, a vegetação, a corrosão de estruturas e monumentos.^{47,54,56} Partículas de sulfato também são incorporadas aos aerossóis atmosféricos, onde eles podem atuar como núcleos de condensação de nuvens, com possíveis consequências climáticas.^{48,53} E assim como o NO_2 , o SO_2 pode contribuir para a acidez atmosférica e consequente deposição ácida nos ecossistemas terrestres, sendo os seus compostos (N e S)

constituintes das principais classes de poluentes atmosféricos com importância para a saúde humana e o meio ambiente.^{3,19}

O processo de formação do H_2SO_4 (l) atmosférico ocorre em etapas: inicialmente com incorporação de SO_2 (g) por partículas contendo água condensada, com formação de H_2SO_3 ; posteriormente a oxidação do enxofre (IV) a enxofre (VI) e formação do H_2SO_4 (l).^{2,27,58} Uma vez formado na atmosfera H_2SO_4 e HNO_3 apresentam comportamentos muito diferentes, tanto em propriedades físicas quanto químicas. O HNO_3 é mais volátil e, conseqüentemente, existe em concentrações significativas em fase gasosa, enquanto o H_2SO_4 , tem uma pressão de vapor menor em condições ambientes e, portanto, tende a existir sob a forma de partículas de aerossol. Tanto o HNO_3 quanto o H_2SO_4 podem reagir com substâncias alcalinas na atmosfera para produzir sais, sendo os derivados da reação com o gás amônia os mais importantes na atmosfera.^{49,59}

2.5 Considerações sobre o fósforo

O elemento fósforo possui um ciclo biogeoquímico diferenciado dos outros elementos biologicamente essenciais H, O, C, S e N. O ciclo do fósforo não tem fase gasosa estável em ambientes oxigenados. Dessa forma a sua presença na atmosfera está quase que inteiramente associado à fase particulado. A importância ecológica da deposição de P particulado é acentuada, há evidências que essa forma de aporte de P seja suficiente para manter a produção primária do mar Mediterrâneo, assim como a manutenção de florestas tropicais e o ecossistema do Cerrado.^{60,61}

Estimativas sobre a concentração global de P indicam que aproximadamente 85% de P atmosférico sejam originados de fonte mineral, 12% de fontes biogênicas e 5% a partir de fontes de combustão.⁶² A principal fonte de fósforo mineral que entra no ambiente é resultado do intemperismo sobre rochas e é similar em quantidade à produção industrial. A demanda por compostos de fósforo está em crescimento acompanhando a necessidade da agricultura intensiva, mais de 80% do P processado é utilizado como fertilizante agrícola e como uma fonte mineral para alimentação de animais.¹⁷

O fósforo V presente no fertilizante na forma de fosfato é mais estável sob o ponto de vista de reações de oxirredução, porém reage formando compostos pouco solúveis com quase todos os cátions presentes no solo. Em solos ácidos, como os que ocorrem naturalmente no Brasil, a presença de ferro e alumínio favorece a formação dos compostos pouco solúveis $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (variscita) e $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (estrengita).⁶³ No ambiente não apenas águas superficiais arrastam o fosfato presente no solo para rios e lagos, mas a erosão também o faz quando parte do solo contendo fosfato é transportado para um corpo de água.

Estudo realizado em lago situado na área de maior produção de grão da China indica que a deposição atmosférica pode ser responsável por 46% do aporte total de P no ambiente aquático daquela região.⁶⁴ Como o transporte atmosférico tem o potencial de impactar consideravelmente a ciclagem de nutrientes, principalmente em ecossistemas com escassez destes, estudos caminham no sentido de relacionar a importância da entrada de P associado ao material particulado atmosférico, em deposição seca e úmida, com a acidificação e eutrofização de corpos d'água.⁶³⁻⁶⁶ Uma vez que o fósforo, junto com o nitrogênio reativo, podem promover a eutrofização de águas, e como é geralmente o P é elemento limitante, sua disponibilidade desencadeia o processo.^{16,67} A eutrofização é um problema que afeta não só a disponibilidade de água potável como também limita as possibilidades de uso do corpo de água, em alguns casos não é possível sequer o uso para recreação.

2.6 Presença de cátions metálicos no material particulado atmosférico

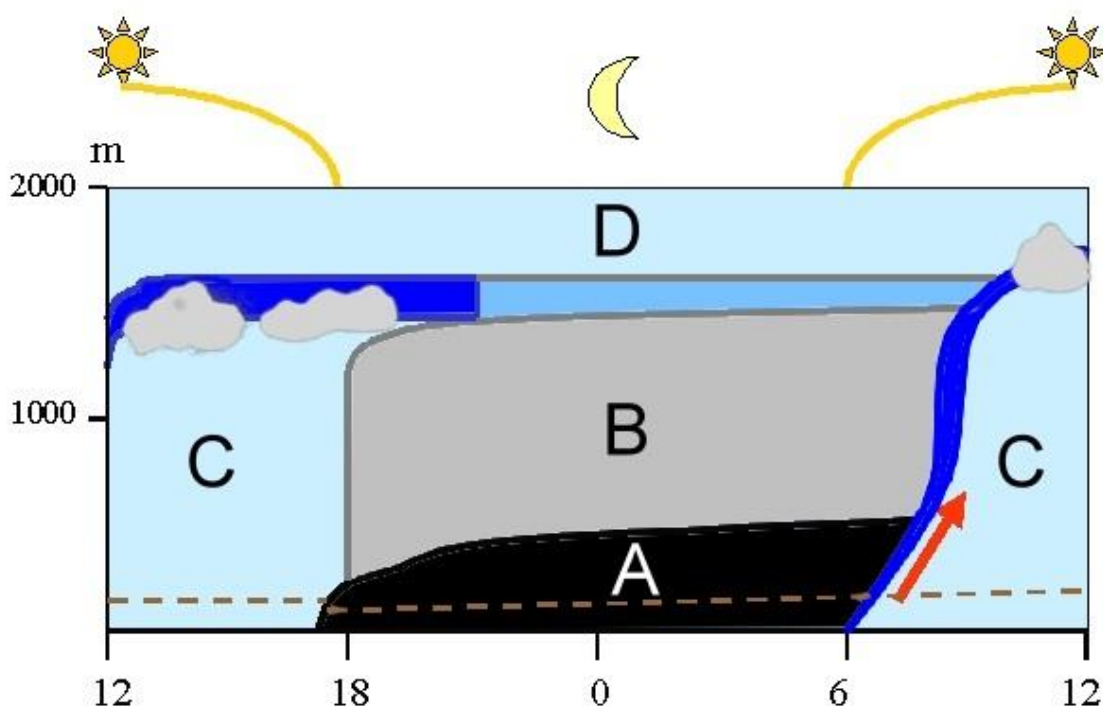
Os cátions metálicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) podem estar presentes associados ao MP atmosférico grosso devido à ressuspensão de partículas do solo enriquecidas com fertilizante. O K^+ ainda pode ter sua origem na queima de vegetação, uma vez que nestas condições o potássio pode ser volatilizado e, subsequentemente, condensa formando partículas finas.⁶⁵

O Ca^{2+} é um importante constituinte do MP atmosférico, com concentração predominante na fração grossa do MP atmosférico. A sua presença atmosférica em escala local é associada à ressuspensão de partículas de solo pela ação do vento e ou atividade humana, como a movimentação de veículos e manejo do solo. O Ca^{2+} no MP atmosférico pode estar na forma de CaCO_3 , o que o torna importante espécie

neutralizante atmosférica, capaz de reagir com gases ácidos como o HNO_3 e formar nitrato em $\text{MP} > 12$ atmosférico.^{66,67}

2.7 Variação temporal da camada limite atmosférica (CLA)

A camada limite atmosférica (CLA) é a região turbulenta da atmosfera situada mais próxima da superfície da Terra, onde os componentes atmosféricos são dispersos pelos ventos e turbulências. Ela pode estender até 2 km da superfície, dependendo das condições meteorológicas e da hora do dia. Sua importância deve-se ao fato de que a grande maioria das atividades humanas origina-se, ocorre e gera consequências dentro desta camada.^{68,69}



D – atmosfera livre; A – Camada estável noturna; B – Camada residual; C – Camada de mistura.

Figura 3 - Variação temporal da camada limite atmosférica (Adaptado).⁷⁰

Na Figura 3, as massas de ar abaixo da atmosfera livre (D) pertencem à camada limite atmosférica ou camada de mistura (C), que podem passar por algumas modificações no decorrer do dia. No período diurno (06:00 as 18:00 horas), tem-se uma mistura homogênea na extensão da camada limite atmosférica (C). No

período noturno, forma-se uma fase de maior concentração de constituintes atmosféricos próximos à superfície, chamada de camada estável noturna (A). Superior a esta, forma-se a fase menos concentrada, com a denominação de camada residual (B). No início do dia seguinte, retoma o ciclo com a expansão da camada estável noturna (A) para formar a camada limite atmosférica (C).⁷⁰ A camada estável noturna (A) sobre o continente, ocorre em resposta ao resfriamento da superfície devido à emissão de radiação de comprimento de onda maior para o espaço, sendo caracterizada pela presença de uma camada de inversão térmica próxima a superfície.^{70,71} Dada a sua importância em regular o transporte e dispersão de componentes atmosféricos, esta propriedade da atmosfera tem sido considerada e tema de diversos estudos relacionados a poluentes atmosféricos.⁶⁸⁻⁷⁴

2.8 A agricultura e a dispersão de macronutrientes

A agricultura é uma atividade recente na história da humanidade, tanto que se os 150 mil anos de existência dos seres humanos fossem transformados em uma hora, somente nos últimos 4 minutos corresponderiam ao tempo de adoção da agricultura pela humanidade e somente no último minuto e meio esta teria se tornado o meio dominante de subsistência.¹⁴ A sua implantação, consolidação e a disponibilidade no mercado de fertilizantes nitrogenados capazes de aumentar a produtividade agrícola possibilitaram o crescimento da população mundial, que praticamente foi quadruplicada durante o século 20.^{14,18} Com estimativa de que a produção de alimentos para a sobrevivência de 50% do total de habitantes existente atualmente no planeta está condicionada à produção e uso de fertilizantes nitrogenados,⁷⁵ toda essa expansão agrícola foi conseguida a um elevado custo para o ambiente em todos os lugares do planeta.⁷⁶⁻⁷⁸

Atividade agrícola pode contribuir consideravelmente para o aporte de macronutrientes para a atmosfera, com potencial para causar modificação da química atmosférica com consequências para o clima, biodiversidade e modificações em ciclo biogeoquímico de nutrientes importantes para a vida.^{3,6,79} A produtividade agrícola está diretamente relacionada com a disponibilidade de macronutrientes (N, P, S, Ca, Mg e K), que são os elementos necessários em maior quantidade formação das plantas, razão pela qual são incorporados ao solo pobre destes elementos, através de fertilizantes e podem ser dispersos para o ambiente via

atmosfera. As principais espécies químicas constituintes de macronutrientes presentes na fase gasosa da atmosfera são os compostos quimicamente ativos de nitrogênio (N_2O , NO , NO_2 , NH_3) e de enxofre (SO_2). Na fase particulada, encontram-se além de N e S os demais elementos na forma de íons como: NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ .⁶⁰ Dentre eles, N, P e S constituem importantes ciclos biogeoquímicos, que têm sido modificados consideravelmente por atividades humanas, situação que tem provocado justificável preocupação, pela sua relação com mudanças climáticas, prejuízos aos ecossistemas, ameaça à biodiversidade e a saúde.^{78,79}

A produção industrial de N, P e K para fins agrícola, em 2012, foi de aproximadamente 400 Tg, com destaque para a produção de N que foi a maior dentre os três, superando os 230 Tg, com aumento na quantidade produzida de 22% de 2002 a 2012.⁸⁰ O aumento na disponibilidade e uso de nutriente não se traduz necessariamente maior produtividade agrícola no mesmo ritmo, a China, por exemplo, de 1998 a 2008 aumentou a aplicação de fertilizantes nitrogenados em aproximadamente 50%, mas o rendimento das culturas foi aumentado em torno de apenas 10%.⁸¹ Menos que 40% de todo N usado na lavoura tem sido incorporado ao vegetal, o restante acaba se dispersando nos ecossistemas do planeta.^{16,82} Estima-se que de todo o nitrogênio reativo adicionado ao agroecossistemas globais apenas 12% ficam disponíveis nos alimentos para população, todo o restante acaba disperso no ambiente. Para a atmosfera, entre desnitrificação e volatilização a perda pode ser superior a 30%, enquanto o sistema aquático, entre lixiviação e erosão, pode receber mais de 25% do nitrogênio reativo disponibilizado ao solo na atividade agrícola.^{44,83} O setor de fertilizante utiliza anualmente 1,2% da energia total do planeta, sendo que 87% dessa energia está relacionada à produção de NH_3 , que é um dos produtos inorgânicos com maior produção mundial; em 2009 a quantidade produzida foi de 109 Tg e a estimativa para 2020 é de 239 Tg de NH_3 .⁸⁴

A disponibilidade de nitrogênio reativo tem sido determinante para a fome ou a abundância de alimentos em diversas regiões do planeta. Estudos feitos entre 2003-2005, comparando regiões similares para o cultivo agrícola no Quênia e China, mostram que cerca de 50 kg de N $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ são exauridos do solo do oeste do Quênia.⁸⁵ A baixa produtividade agrícola e a fome são consequências da impossibilidade de repor nutrientes no solo nesta parte da África, resultado do custo relativo elevado de fertilizantes. Em região do norte da China, com índice

pluviosidade similar ao oeste do Quênia e onde o fertilizante é subsidiado e adicionado em excesso, há uma sobra de nitrogênio de cerca de $227 \text{ kg de N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e a região exporta alimentos. Duas regiões com condições extremas onde a fome ou a fartura são resultado do balaço do nitrogênio.

2.9 O Estado de Mato Grosso

O Estado de Mato Grosso passou por duas divisões realizadas pelo Governo Federal no século XX, as áreas desmembradas deram origem aos Estados de Rondônia e Mato Grosso do Sul. Mesmo assim, o Estado mato-grossense ostenta posição de destaque em extensão territorial no cenário nacional, com seus atuais $903.386,1 \text{ km}^2$ de extensão. Mato Grosso está dividido em sete regiões (Figura 4). Os municípios de Campo Verde e Jaciara estão localizados na região Sudeste do Estado.

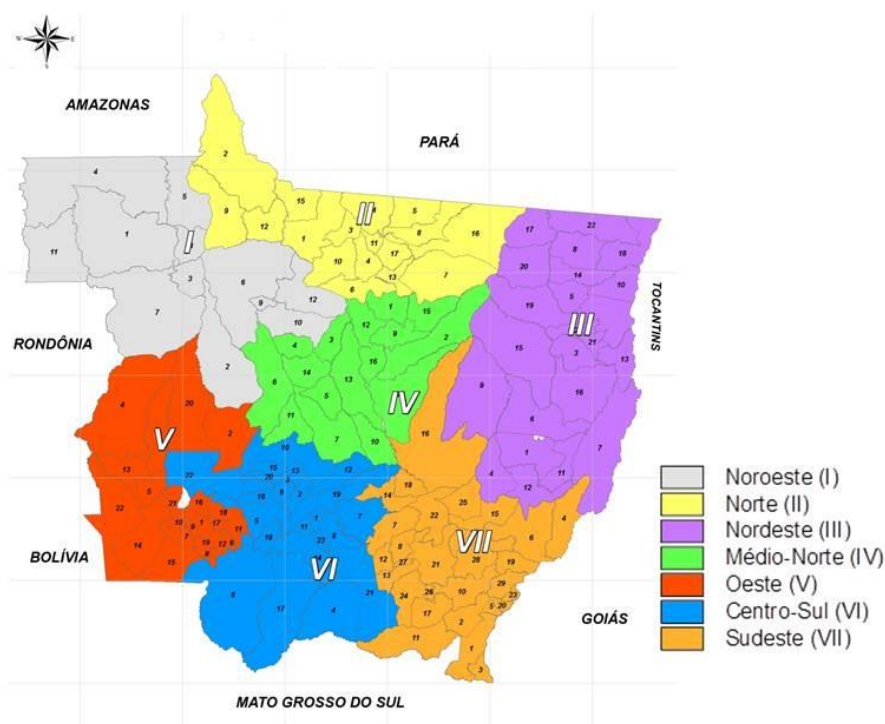


Figura 4 - Mapa de Mato Grosso com localização das regiões e as fronteiras do Estado.⁸⁶

O limite de Mato Grosso ao Norte é com os Estados do Amazonas e Pará, a leste com Tocantins e Goiás, ao sul com Mato Grosso do Sul e a Bolívia, que também serve de limite ao oeste, juntamente com o Estado de Rondônia. Neste

espaço localizam-se, também, as nascentes de inúmeros cursos d'água que formam 03 (três) grandes bacias hidrográficas do País: a Amazônica, a Platina e a Araguaia-Tocantina.^{86,87}

O Estado de Mato Grosso, apesar da vasta extensão territorial, tem baixa densidade demográfica, apenas 3,3 habitantes por km². Atualmente, o Estado está constituído por 141 municípios e possui uma população de 3.035.122 de habitantes. Isto representa pouco mais de 21,6% da população total da região Centro-Oeste, e 1,6% da população brasileira.⁸⁷ A base da economia do Estado é a agropecuária, principalmente na produção de soja, milho e algodão e criação de bovino e suíno.^{87, 88}

2.9.1 Os Biomas presentes no Estado de Mato Grosso

Mato Grosso tem representação de três biomas brasileiros no seu território (Figura 5). A Amazônia é o mais abrangente, com 480.215 Km² (53,6%), o Cerrado ocupa 354.823 km² (39,6%) e a menor área é do Pantanal, com 60.885 km² (6,8%).

O bioma Amazônia se estende por um espaço geográfico que corresponde a 53,6% do território mato-grossense. Nesse espaço tem uma população de aproximadamente 1,0 milhão de pessoas. A vegetação é constituída por grandes porções de florestas: ombrófila e estacional, ora em blocos contínuos, ora entremeados por porções de cerrados e campinaranas. Ocorrem nesse bioma três tipos de clima: equatorial continental úmido com estação de seca definida pela depressão sul-amazônica, clima sub-equatorial continental úmido do planalto dos Parecis e clima tropical continental alternadamente úmido e seco. Predomina temperaturas elevadas, com média situada entre 22 e 26°C. Os impactos da ação antrópica provocados pelo avanço da fronteira agrícola, com abertura de novas áreas de pastagens e agricultura, principalmente para o cultivo de soja, são percebidos em diversas partes desse bioma. Na porção central do bioma Amazônia as coberturas florestais já se encontram muito alteradas e estão sob forte pressão do desmatamento.⁸⁷⁻⁹⁰

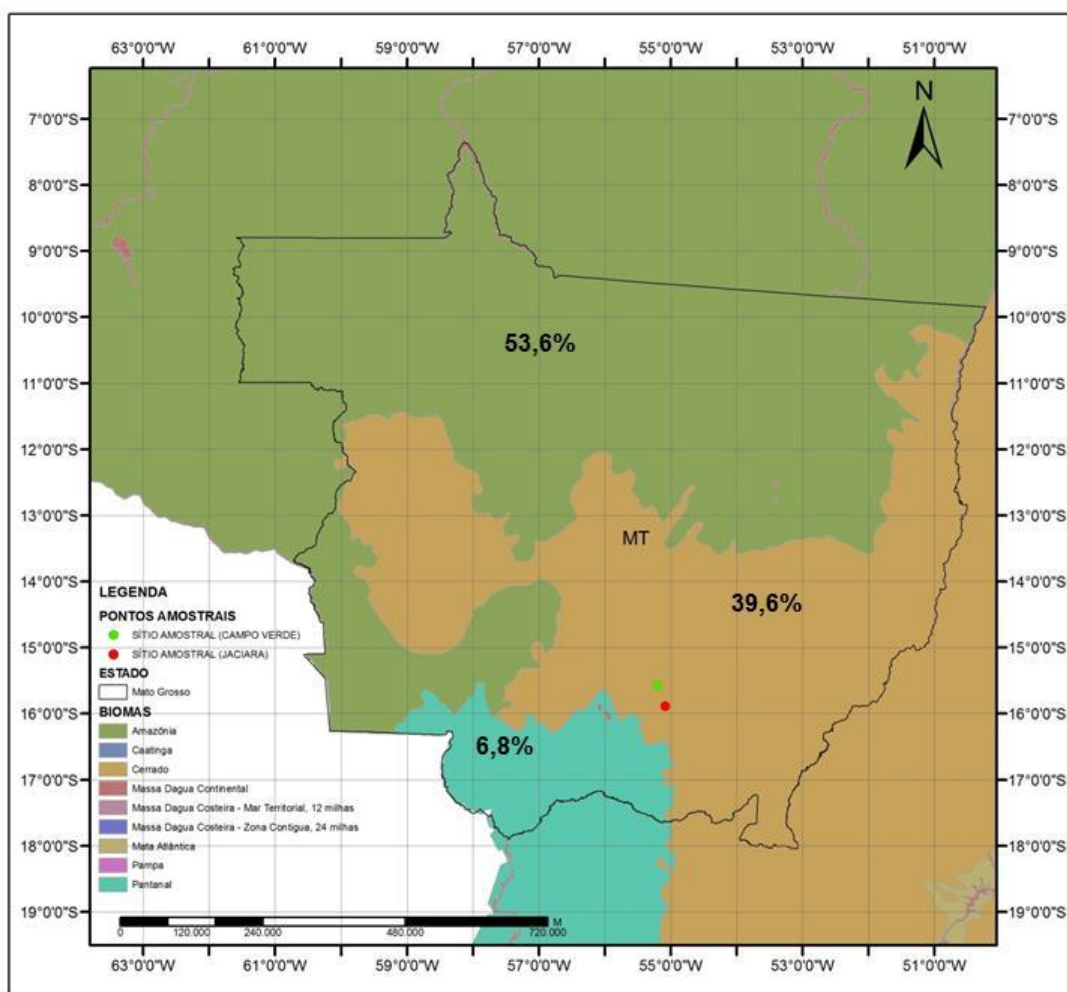


Figura 5 - Distribuição dos Biomas no espaço territorial de Mato Grosso e a localização dos pontos amostrais (adaptado).⁸⁹

O bioma Cerrado estende-se desde a fronteira com os estados de Tocantins e Goiás até com extremo oeste, limite com o estado de Rondônia. Área que corresponde a 39,6% do território mato-grossense, onde vivem aproximadamente 2,0 milhões de pessoas. As florestas estacionais e, principalmente, as savânicas que são as formações características deste Bioma. As savanas são constituídas por diferentes fitofisionomias que vão desde a mais aberta, com característica de campo (Campo Cerrado) até a mais fechada, com aspectos florestais (Cerradão). A fisionomia vegetal predominante é constituída por bosques abertos, com árvores contorcidas e grossas de pequena altura (entre 8 e 12m), um estrato arbustivo e outro herbáceo, onde sobressaem as gramíneas e leguminosas. O clima típico da região é tropical úmido, notadamente sazonal, com verão chuvoso e inverno seco. A pluviosidade anual fica em torno de 800 a 1.600 mm. A estação seca estende-se de

três a sete meses e isto provoca alterações significativas na flora local pelo desaparecimento da vegetação herbácea e a queda de folhas dos arbustos de troncos tortuosos, com cascas grossas.⁸⁷⁻⁹⁰ O cerrado abriga grande diversidade de espécies da flora e da fauna. Existe uma grande diversidade de habitats, que determinam uma notável alternância de espécies entre diferentes fitofisionomias. São conhecidas 199 espécies de mamíferos, 837 espécies de aves, 1.200 espécies de peixes, 180 de répteis, 150 de anfíbios e 11.627 plantas nativas. O Cerrado é refúgio de 13% das borboletas, 35% das abelhas e 23% dos cupins dos trópicos.^{87,89}

O Pantanal é o menor bioma mato-grossense. Ocupa uma área, na porção sul do Estado, que equivale a 6,8% da área total de Mato Grosso, tem população pouco acima de 100 mil habitantes. Situado entre o Cerrado e o Chaco boliviano, o Pantanal constitui um ambiente singular associado aos cursos de água e aos ciclos de cheias e vazantes que formam varjões, lagoas e banhados. A planície pantaneira é considerada a maior área alagável do mundo. Ela é banhada pelos rios que formam a bacia do Alto Paraguai e onde desenvolvem fauna e flora abundantes e de rara beleza. Nele existem, porém, espécies da flora que são predominantes no bioma Cerrado, mas também, há espécies da floresta amazônica, da mata atlântica e do Chaco boliviano. O Pantanal apresenta duas estações bem definidas: estiagem e chuvas. O verão é quente e úmido, caracterizado como a estação das chuvas e determina o período das enchentes. O inverno, relativamente mais frio, apresenta massa de ar úmida devido à evaporação da água acumulada no solo nos períodos de cheia.^{87,88}

2.9.2 A produção agrícola do Estado de Mato Grosso

A agricultura mecanizada é predominante no bioma Cerrado brasileiro, sendo considerado como um “milagre da produção agrícola”.⁹¹ Essa concentração da produção prevalece em Mato Grosso que utiliza parcela significativa desse Bioma do seu território para esse fim, acelerando a pressão antrópica nos ecossistemas do Cerrado por fazer uso intensivo de: técnicas de correção de solo, fertilizantes, irrigação e defensivos agrícolas. Esses procedimentos podem interferir, negativamente, na qualidade das águas superficiais e subterrâneas, na drenagem de áreas de nascentes e nas planícies fluviais com rebaixamento do lençol freático e

na qualidade do ar. A substituição da vegetação originária pode provocar impactos nas bacias hidrográficas no Cerrado e alterações no regime de chuvas.⁸⁹⁻⁹²

Em aproximadamente quatorze anos a produção agrícola de Mato Grosso aumentou em mais de três vezes, passando de 12 milhões de toneladas no ano de 2000, para 47 milhões em 2013. Com uma área plantada superior a 12 milhões de hectares, o Estado é responsável por $\frac{1}{4}$ de toda a produção agrícola brasileira, com destaque para a soja, o algodão e o milho.^{91,92}

O Estado de Mato Grosso tem sido recordista na produção de soja, na safra 2010/2011 tornou o primeiro Estado a superar 20 milhões de toneladas de soja produzida em uma área de 6,4 hectares, o que confere ao Estado também a maior média de produtividade, que é de 53,3 sacas por hectare. A produção se concentra na região médio norte e sudeste do Estado, juntas as duas regiões detêm aproximadamente 60% da produção da soja mato-grossense. O principal alvo da produção de soja de Mato Grosso é abastecer o mercado internacional, onde se destina mais de 50% de toda soja produzida no Estado.^{87,92}

No início da década de 90, a produção de algodão no Brasil concentrava-se nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste. Após esse período, houve expansão dessa cultura para as áreas de cerrado, basicamente da região Centro-Oeste. Esta região, que em 1990 cultivava apenas 8,8% da área de algodão do país, em 2002 passou a cultivar o correspondendo a 63,0% do total da área nacional. Mato Grosso lidera o ranking nacional na produção de algodão, em 2012 foram produzidos 2,8 milhões de toneladas, quase 57% de todo algodão brasileiro.^{90,92}

A época ideal de plantio no Cerrado brasileiro para as principais culturas é no período chuvoso, no caso da soja, o início do período chuvoso coincide com o término do vazio sanitário. A colheita para cultura como o algodão precisa ser realizada obrigatoriamente no período seco, Tabela 2.

O destaque no cenário agrícola faz do Estado o maior consumidor de fertilizante do país, com mais de 5 milhões de toneladas anuais, o que corresponde a quase 20% do montante comercializado nacionalmente. Nos últimos seis anos o Estado aumentou o consumo de fertilizante em torno de 40%.^{93,94}

Tabela 2 - Época de plantio, colheita e vazio sanitário para as principais culturas de Mato Grosso.

Cultura	Plantio	Colheita	Vazio sanitário
Soja	Setembro	Janeiro - março	2ª quin./jun. – 1ª quin./set.
Algodão	Dezembro - janeiro	Julho - agosto	1ª quin./out. – 2ª quin./nov.
Milho	Janeiro - fevereiro	Junho - Julho	

2.9.3 A pecuária no Estado de Mato Grosso

A criação de gado cresceu expressivamente em Mato Grosso a partir do ano 2000, onde o Estado passou a disputar as primeiras posições no ranking nacional e desde 2004 tem o maior rebanho do Brasil, atualmente com aproximadamente 29 milhões de cabeças de gado. As distribuições de regiões com atividade pecuária de criação de bovino são bem variadas no Estado, com destaque para as regiões Norte, Nordeste e Sudoeste A. Os principais produtores de carne são os municípios de Cáceres, Juara e Vila Bela da Santíssima Trindade, na produção de leite os municípios de Rondonópolis, Juscimeira e Jaciara se destacam.^{86,92}

A produção de carne suína em Mato Grosso praticamente duplicou de 2008 a 2012, levando o Estado a ocupar o posto de maior produtor da região centro-oeste e posição de destaque no mercado nacional de suínos. A estimativa é que o Estado consiga abater 4,3 milhões de cabeça de suíno em 2020, o que representará um aumento em mais de três vezes aos números atuais.⁹² O estado de Mato Grosso é o sétimo maior produtor de ave do país, contribuindo com aproximadamente 4% da produção nacional. Com destaque para o município de Campo Verde que tem o quinto maior plantel de aves do Brasil. A produção de carne de ave em 2013 foi um pouco acima de 500 toneladas e as estimativas para 2020 é dobrar a produção.⁸⁶

2.9.4 Escoamento da produção agropecuária de Mato Grosso

A produção agropecuária de Mato Grosso, até recentemente, era transportada exclusivamente por rodovias em veículos de cargas. A partir do segundo semestre de 2013 houve mudança no setor com a inserção do sistema ferroviário para esse fim. Mesmo após a mudança, a produção do Estado é transportada internamente até a

ferrovia pelas rodovias BR 163 e 364 (Figura 6), com fusão destas duas no trecho Cuiabá a Rondonópolis, o que acaba gerando grandes congestionamentos, quer pelo volume do trânsito, quer pelas condições de tráfego da rodovia. Para dimensionar o fluxo viário, considerando apenas a produção agrícola de grãos, se o transporte fosse tivesse que ser realizado de uma única vez seria necessário à utilização de 1,2 milhões de caminhões com capacidade para 37 toneladas e 20 metros de comprimento cada. Estes enfileirados cobririam uma distância equivalente de Cuiabá a Pequim, na China.⁹⁵

As principais rodovias de Mato Grosso foram pavimentadas no começo da década de 1970 quando as carretas transportavam no máximo 30 toneladas e a movimentação de veículos era pequena. Essas rodovias apresentam grande dificuldade em suportar as rotinas do trânsito atual. No trecho da BR 364 em comum com a BR 163, que liga Cuiabá a Rondonópolis passando pela cidade de Jaciara, tem fluxo médio diário em torno de 15.000 veículos, destes 70% correspondem a caminhões e bitrens usados no transporte de cargas, em rodovia não duplicada formando grandes filas e elevado número de acidentes.⁹⁶

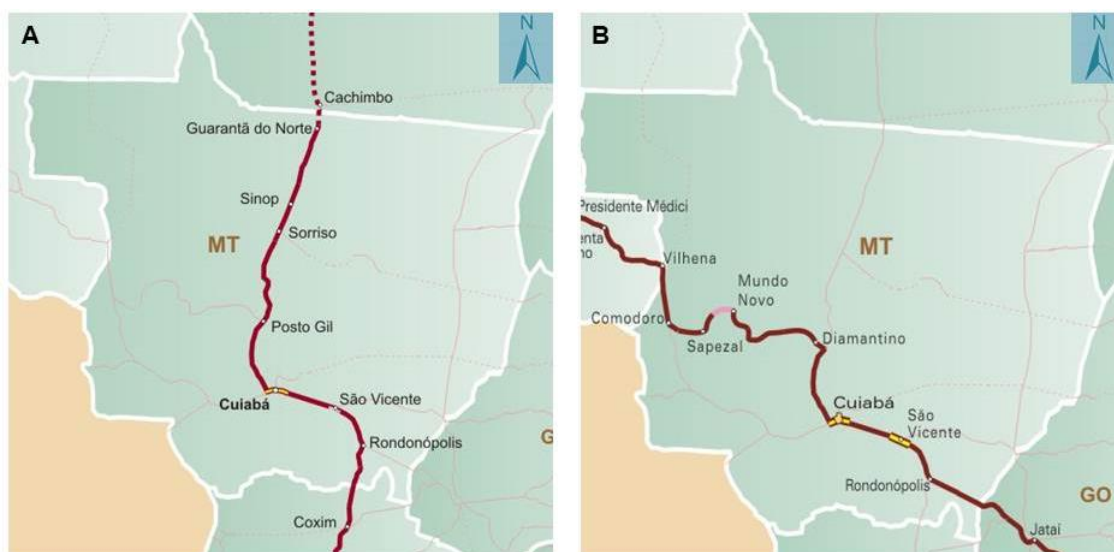


Figura 6 - Disposição das BR 163 (A) e 364 (B) no Estado de Mato Grosso

Em agosto de 2013 o sistema ferroviário chegou a Rondonópolis com a inauguração de um moderno terminal de carga, com potencial para se tornar o maior da América Latina, com capacidade para abrigar 1200 caminhões em seu pátio. Dessa forma, o escoamento da safra de MT para os principais portos do país passou a ser realizado via ferrovia, enquanto o abastecimento da estação ferroviária de

Rondonópolis é realizado por veículos de carga via BR 163 e BR 364. O que representa viagens mais curtas e aumento na intensidade do trânsito nas rodovias BR163 e BR364, por onde continuará passando toda a produção mato-grossense destinada ao mercado externo.

2.9.5 As queimadas e incêndios florestais em Mato Grosso

As queimadas, processos de queima de biomassa, podem ocorrer por razões naturais ou antrópicas. Em 2004, Mato Grosso registrou o maior número de queimadas e incêndios florestais dos últimos dez anos (Figura 7), desde então o número anual de focos de queimadas e incêndios florestais tem apresentado flutuações com sinais de diminuições nos últimos três anos. Na porção central do Brasil e região amazônica o número de queimadas e incêndios florestais apresentam variação sazonal, com mais de 80% das ocorrências sendo registradas nos meses de estiagem, que ocorre de julho a outubro.

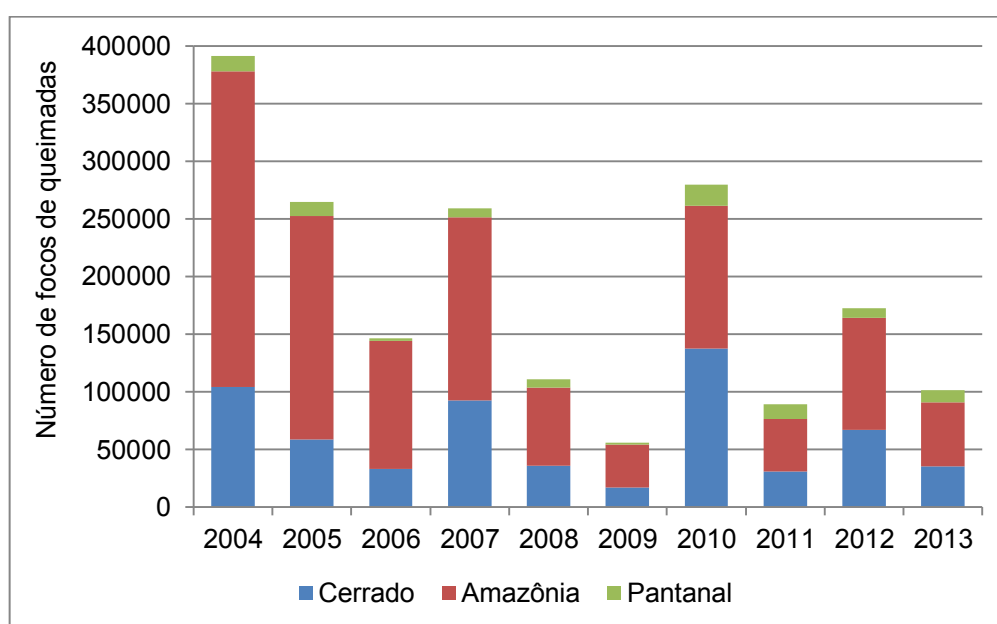


Figura 7 - Número de focos de queimadas e incêndios florestais desde 2004 em Mato Grosso (adaptado).⁹⁷

A expansão na atividade agropecuária necessitou de aberturas de novas áreas, o que aumentou a pressão sobre o Cerrado e a Floresta Amazônica no Mato Grosso, cenário que aumentou o número de focos de incêndios associados ao desmatamento, uma vez que a limpeza da área é o método mais utilizado na região.

O aumento do desmatamento e consequentemente do número de focos de incêndios é pressionado pelo mercado externo. Em 2005 com a dificuldade de exportação da soja e o trabalho de repressão à extração ilegal de madeira realizado pelo IBAMA e Polícia Federal fizeram diminuir o desmatamento e consequentemente reduziu o número de focos de queimadas e incêndios florestais em 2006.⁹⁸

O bioma Pantanal, a partir de 2010, passou a registrar um aumento no número de focos de queimadas. Comparando registros de 2012 e 2013 o pantanal registrou aumento no número de queimadas em torno de 13%. Com Poconé, cidade mato-grossense inserida no Pantanal de Mato Grosso, liderando número de registro de focos de queimadas em 2013. Comparando no mesmo período o bioma Cerrado do Estado apresentou redução no número de focos em torno de 13%. Enquanto o bioma Amazônia reduziu em mais de 60% o número de focos de queimadas e incêndios florestais em 2013, quando comparado com 2012. A diminuição das queimadas no Cerrado e no bioma Amazônia foi importante para o Estado registrar queda em mais de 40% nos focos de queimadas e incêndios florestais em 2013, comparado com 2012.

No limite político de Campo Verde houve registro de 213 focos de queimadas no período de coleta de 2011 – 2012, enquanto que em 2013, diferente do que ocorreu no Estado de forma geral, esse número aumentou para 303. Em Jaciara em 2011-2012 foram identificados 113 focos de queimadas e incêndios florestais e em 2013 houve redução para 80. Em Campo Verde mais de 75% do número de queimadas ocorreram no turno diurno, enquanto que em Jaciara houve distribuição semelhantes entre diurnos e noturnos. Em ambos os municípios o Bioma atingido pelas queimadas foi o Cerrado.⁹⁷

A queima de biomassa, incluindo a queima de vegetação nativa, de pastagens, queima controlada para colheita da cana e resíduos de cultura podem ser fonte importante de emissões de NO_x e SO_2 para a atmosfera. Essa atividade tem maior contribuição na emissão de NO_x que SO_2 . Estudos indicam que a queima de resíduo de cultura contribuem em mais de uma dezena de vezes na emissão de NO_x que SO_2 .^{38,99} Com destaque para a queima de resíduo da cultura do milho que emissões de NO_x maiores que SO_2 próximos a 100 vezes.³⁸ Na queima de serapilheira de floresta a emissão de NO_x é tratada como superior a mais de 22 vezes a de SO_2 .⁹⁹

O MP originado a partir da queima de resíduo de cultura, principalmente do milho, tende a apresentar presença de K^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- e Cl^- , com o K^+ sendo tratado como indicador de queima de vegetação. No MP as concentrações de SO_4^{2-} proveniente da queima de resíduo de cultura tende a ser superior a de NO_3^- . Estudos relatam diferença na emissão entre o SO_4^{2-} e NO_3^- na queima do resíduo de cultura do milho variando de 3 a 7 vezes.^{38,99} Resíduo da cultura de soja com diferença entre SO_4^{2-} e NO_3^- próxima a 10 vezes.¹⁰⁰

2.9.6 Caracterização do relevo e do clima Estado de Mato Grosso

Encontram-se em Mato Grosso diferentes formas de relevo (Figura 8), cuja paisagem é formada por: planaltos, depressões e planícies. Os principais planaltos identificados em Mato Grosso são: o Planalto e a Chapada do Parecis, o Planaltos e a Chapada dos Guimarães, Serra do Roncador, Serra da Petrovina, Serra Azul e Serra Formosa.

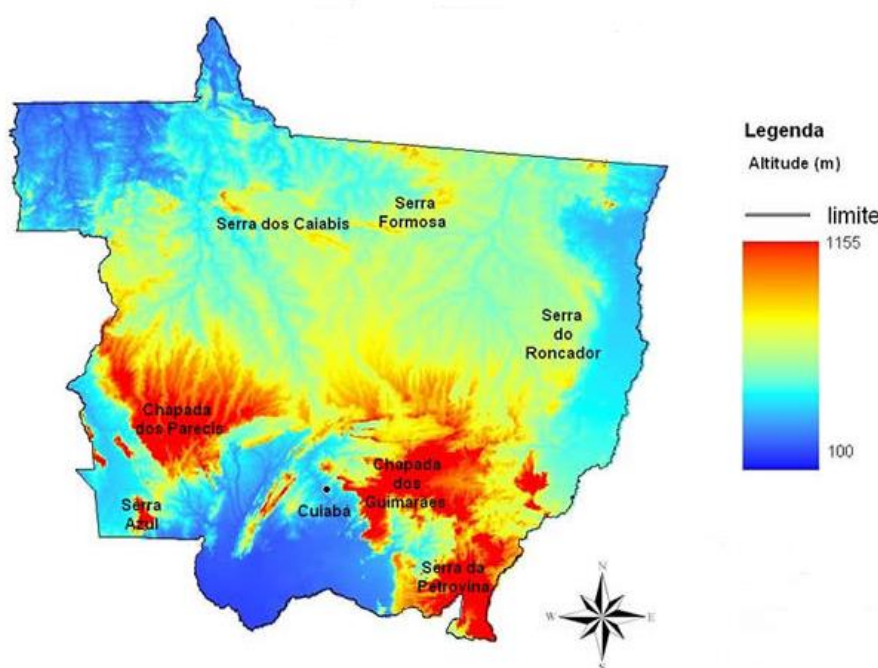


Figura 8 - Mapa de localização do relevo do Estado de Mato Grosso.⁸⁸

O município de Campo Verde está a aproximadamente 740 m de altitude e situa-se próximo ao planalto e Chapada dos Guimarães e Serra do Roncador. A altitude de Jaciara é de 350 m, localizada na calha do rio São Lourenço.⁸⁸

Em Mato Grosso predominam os climas: equatorial continental úmido e o equatorial tropical. O equatorial continental úmido abrange a porção centro-norte e o equatorial tropical atinge a maior parte das regiões centro-sul e leste de Mato Grosso. As temperaturas elevadas prevalecem no Estado e são decorrentes desses tipos climáticos. O município de Campo Verde está inserido em região com período quente e úmido nos meses de outubro a março e outro frio e seco, de abril a setembro. A precipitação pluviométrica anual atinge mais de 2.500 mm, diminuindo no período frio. A média das temperaturas máximas é de 30°C e das mínimas de 17°C. Jaciara está inserida em região com elementos climáticos característico de região de mais baixa altitude do Estado, com temperaturas médias anuais situando-se entre o mínimo de 20°C e o máximo de 32°C e a precipitação pluviométrica anual de 1750 mm.^{87,90}

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização dos sítios de amostragem

Os sítios amostrais estavam situados nos municípios de Campo Verde (CV) e Jaciara (JC), Figura 9. A escolha do sítio amostral de CV foi dada em razão de sua intensa produtividade agrícola. Enquanto que JC não há atividade agropecuária desenvolvida, mas a sua proximidade com a rodovia por onde ocorre o escoamento de toda a safra do Estado chama atenção. Nos dois sítios amostrais a amostragem ocorreu próximo ao centro urbano, sendo que em CV o centro urbano é circundado por área agrícola.

O município de Campo Verde tem 4.795 km² de extensão e em torno de 30 mil habitantes, projeta-se no cenário nacional com grande produtor de soja, algodão, milho, carne suína e aves. Jaciara tem 1.659 km² de extensão e aproximadamente 26 mil habitantes, não apresenta forte identidade na agricultura, se dedicando mais a pecuária, sendo destaque estadual na produção de leite e no turismo, pois tem em seu território cachoeiras, muito visitadas pelos praticantes de esporte radicais aquáticos.^{89,90} As coordenadas do sítio amostral CV, Campo Verde, são 15° 33' 36,03" S; 55° 10' 46,12" W e o sítio JC, Jaciara, 15° 57' 59,77" S; 54° 57' 42,37" W, com altitude de 736 m e 367 m para os sítios CV e JC, respectivamente. Localizados no Estado de Mato Grosso, inseridos em na região brasileira considerada como o milagre da produção agrícola.⁹¹ Os dois pontos estão distantes entre si em linha reta por aproximadamente 50 km e por rodovia em torno de 75 km.

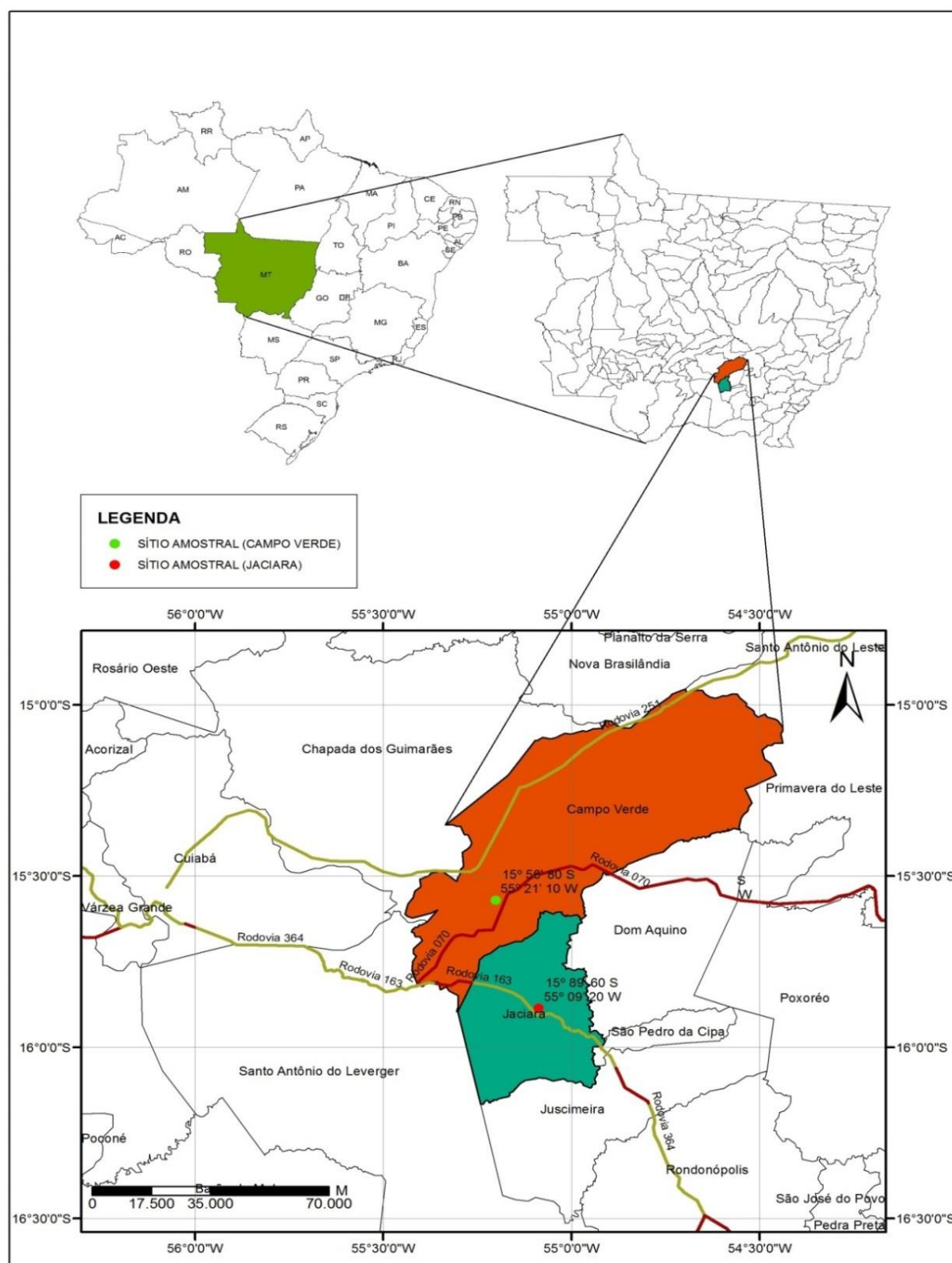


Figura 9 - Mapa de localização dos sítios amostrais CV e JC no Estado de Mato Grosso.

3.2 Período de amostragem e armazenamento das amostras

As coletas foram realizadas de novembro de 2011 a dezembro de 2012 e de junho a dezembro de 2013 em turnos diurnos e noturnos. Durante este período totalizaram 849 amostras no somatório dos 2 sítios de amostragens, discriminados em frações de MP e fase gasosa. Sendo 139 amostras de MP>12, 139 de amostras MP>1 e 139 amostras de fase gasosa em CV. Em JC foram 144 de MP>12, 144 de MP>1 e 144 para fase gasosa. Amostragens foram feitas no período diurno e noturno, diurnas eram iniciadas as 06 h as 18 h indo até 18h00min e as amostragens noturnas ocorreram entre 18 às 06 h.

3.3 Preparo dos filtros de celulose para coleta de gases

Os filtros de celulose de 47 mm usados na coleta de gases ácidos foram preparados para esse fim usando a metodologia descrita por Rocha (2003).¹⁰¹ Os filtros foram colocados em água deionizada durante 48 horas, com troca da água de 6 em 6 horas. Após esse tratamento, os filtros foram colocados por 4 horas em solução mista de Na₂CO₃ a 5% (m/v) e glicerol a 2% (v/v). Na sequência estes foram retirados e secos em dessecador por 24 horas e após isso, armazenados em freezer, acondicionados em frascos de polietileno e embrulhados em papel, ao qual foi submetido ao mesmo tratamento dos filtros.

3.4 Montagem do sistema de amostragem

As espécies de interesses presentes no MP e fase gasosa foram coletadas utilizando-se de amostragem ativa com vazão menor que 15 L min⁻¹. Nesse tipo de amostragem a passagem do ar foi forçada, através de uma bomba de vácuo *Motorex* (Figura 12), a passar pelos filtros com porosidade específica, dispostos em série em amostradores do tipo *filter pack*, Figuras 10 e 11.

Foram utilizados filtros com diâmetro de 47 mm e a série segue a seguinte ordem: filtro de policarbonato com porosidade de 12 µm, filtro de Teflon de 1 µm e filtro de celulose, Figura 12, os quais coletaram MP>12 µm, MP>1 µm e fase gasosa, respectivamente. Os amostradores foram protegidos em garrafas PET e colocados a cerca de 2 metros da superfície, Figura 12.

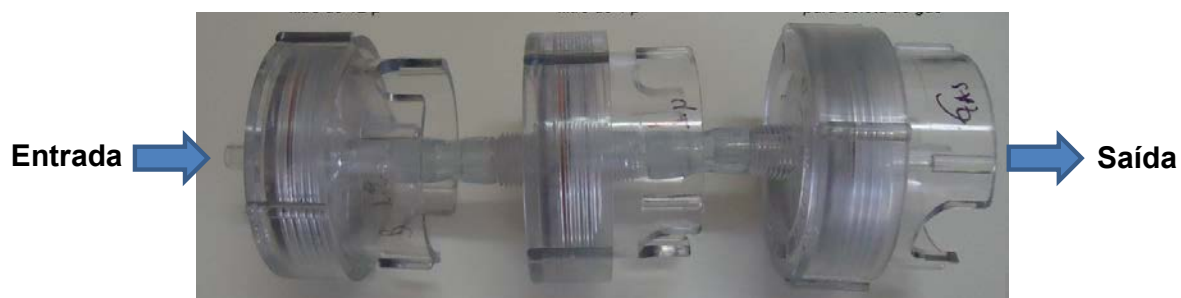


Figura 10 - Disposição dos “filter packs” em série com os filtros de diferente porosidade

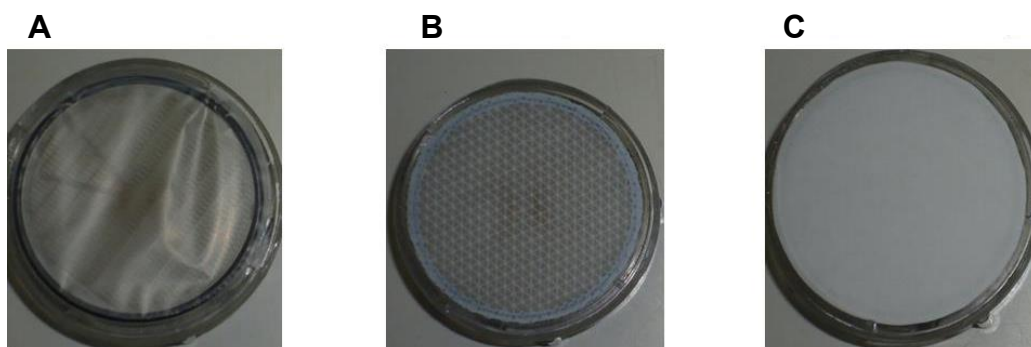


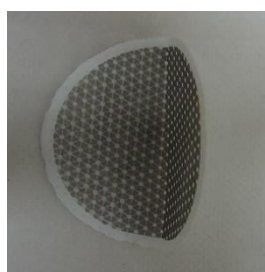
Figura 11 – Filtros após rotina de amostragem, sendo: (A) de polycarbonato com porosidade de 12 μm , (B) de Teflon de 1 μm e (C) de celulose tratado com Na_2CO_3 para amostragem de fase gasosa



Figura 12 - Bomba de vácuo e “filter packs” com os filtros dispostos em série para amostragem de MP e fase gasosa.

3.5 Tratamento da amostra para análise cromatográfica

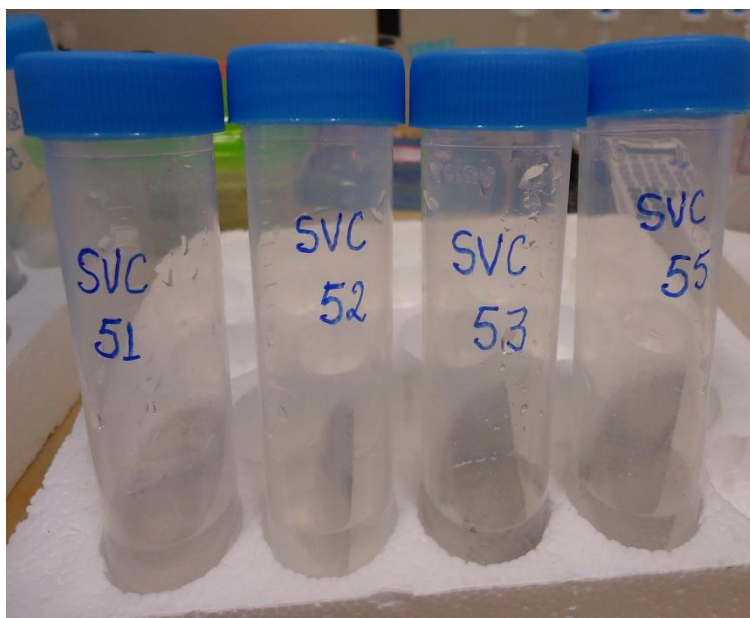
A extração para determinações de Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ presentes em MP e SO_2 e HNO_3 fase gasosa foram realizadas em tubo cônico de 50 mL tipo *Falcon* (Figura 13), utilizando 0,5 mL de isopropanol e 4,5 mL de água deionizada em todos os filtros. Na sequência os filtros e a solução extratora foram mantidas em agitação mecânica por 45 minutos em mesa agitadora à temperatura ambiente, depois filtrado em *Millipore Millex - HV* 0,45 μm , com transferência de 2 mL do filtrado para *vial* de 5 mL que foram colocados no amostrador automático para análise no cromatografo.



(A)



(B)



(C)

Figura 13 - Filtro de Teflon com MP depositado (A), filtro para filtração após extração (B) e tubo *Falcon* com filtro e solução extratora (C)

3.6 Instrumentação analítica

Para determinação dos íons presentes nas amostras, foi utilizado um Cromatógrafo de Íons (Dionex), modelo DX-120, de duplo canal, com sistema de eluição isocrático. As colunas utilizadas foram da marca Dionex, sendo as colunas de guarda a *IonPac GS-14* (4mm) e a *GS-12* (4mm), respectivamente para cátions e ânions. As colunas analíticas foram a *IonPac AS-14A* (4mm) para os ânions e *CS-12* (4mm) para os cátions. A diminuição da condutividade do eluente ("background") foi

feita pelo sistema de auto-supressão SRS (*Self Regenerating Supressor*). Nesse sistema a supressão é realizada pela passagem do eluente através de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina que efetuam uma reação de oxirredução transformando espécies muito condutoras de corrente elétrica (OH^- e H^+), em espécies neutras, pouco condutoras (H_2O e H_2). Para a detecção das espécies de interesse foi utilizando detector de condutividade elétrica.

A curva analítica para determinação simultânea dos cátions Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} foi construída utilizando-se como eluente uma solução de ácido sulfúrico 30 mmol L^{-1} . Na curva analítica para determinação simultânea dos ânions Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ foi utilizado como eluente uma mistura de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio nas concentrações de $5,0$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. A identificação baseou-se no tempo de retenção e quantificação na área do pico cromatográfico, o tempo de retenção e os picos cromatográficos são mostrados na Figura 14, em cromatogramas de padrões de cátions e ânions. Soluções padrões com presença dos cátions e ânions analisados foram preparadas com concentrações variando de $0,2$ a 3 ppm para construção das curvas de cátions e ânions.

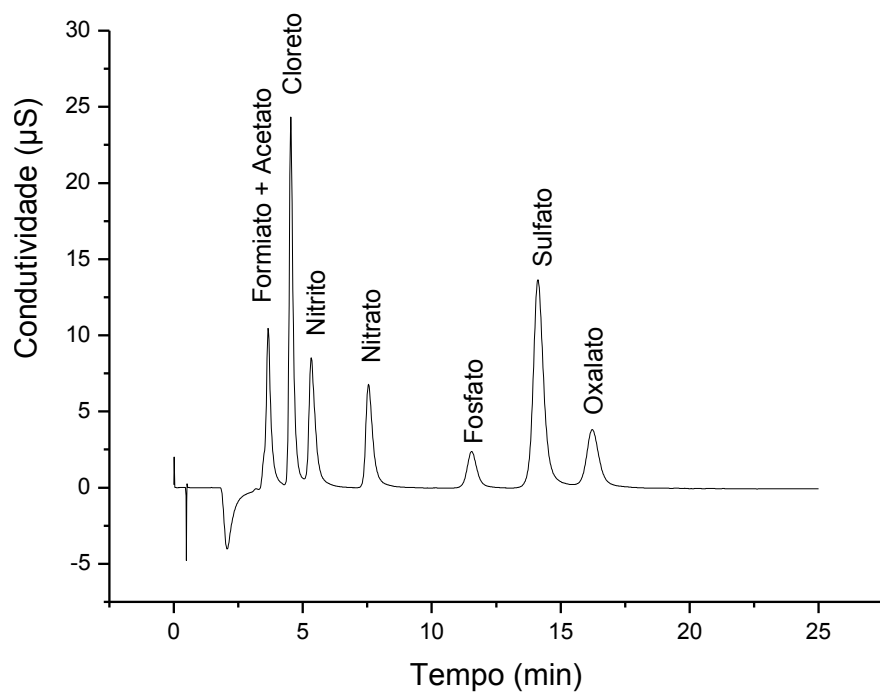
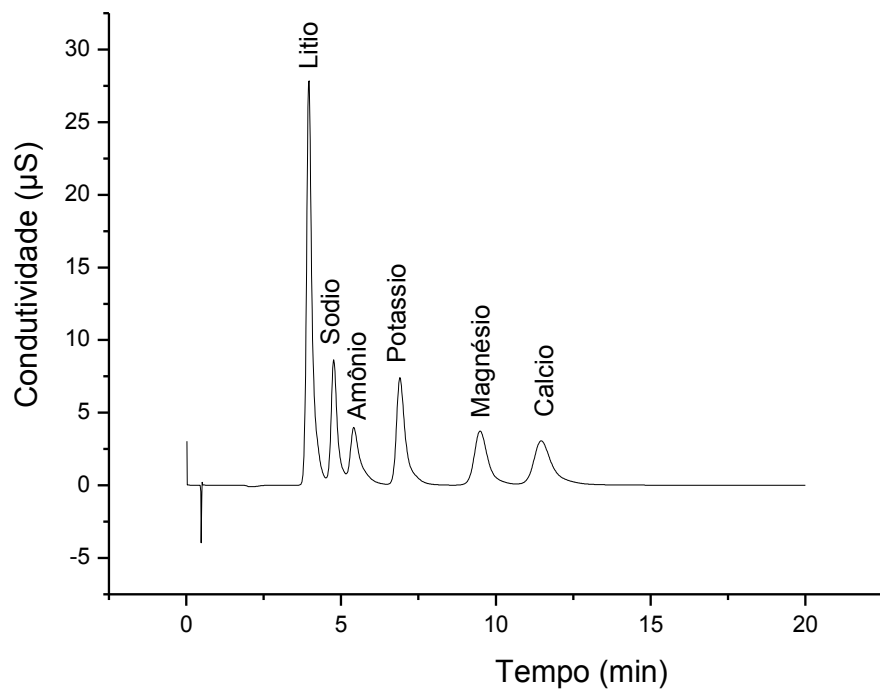
A**B**

Figura 14 - Exemplos de cromatogramas de ânions (A) e cátions (B).

3.7 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação (Tabela 3) foram obtidos seguindo orientações descritas no manual sobre validação de métodos analíticos do Instituto Nacional de Metrologia.¹⁰²

Tabela 3 - Limite de detecção, limite de quantificação, curva analítica e coeficiente de correlação das espécies quantificadas

Íons	Tipo de calibração	LD (ppb)	LQ (ppb)	Curva analítica	Coeficiente de correlação (R^2)
Na^+	Linear	74	105	$y = 1,9763x + 0,2194$	0,9990
NH_4^+	Quadrática	40	58	$y = -0,1417x^2 + 1,1971x + 0,1271$	0,9980
K^+	Linear	10	14	$y = 3,1407x - 0,195$	0,9996
Mg^{2+}	Linear	7	10	$y = 2,8652x - 0,3404$	0,9996
Ca^{2+}	Linear	52	77	$y = 2,2316x + 0,163$	0,9995
Cl^-	Linear	45	58	$y = 1,4410x - 0,1177$	0,9990
NO_2^-	Linear	6	9	$y = 0,7291x + 0,0024$	0,9995
NO_3^-	Linear	30	45	$y = 0,7024x - 0,0012$	0,9988
SO_4^{2-}	Linear	5	8	$y = 2,135x - 0,1004$	0,9996
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Linear	8	13	$y = 0,6769x - 0,0064$	0,9998
PO_4^{3-}	Linear	14	23	$y = 0,3611x - 0,0105$	0,9997

3.8 Tratamento estatístico dos dados

No estudo do relacionamento entre as espécies gasosas, concentrações de cátions e concentrações de ânions foi empregado o coeficiente de correlação linear de Pearson. Um teste t de Student foi utilizado para avaliar a significância desses coeficientes ao nível de 5%. Os cálculos de estatísticas descritivas, de correlações lineares, da determinação de significância, assim como a construção de gráficos, foram todos realizados em planilhas do programa *Microsoft Excel*.

3.9 Acompanhamento das trajetórias das massas de ar usando imagens de satélite

As trajetórias das massas de ar foram observadas nos dias de amostras com concentrações das principais espécies iônicas com valores máximos ou mínimos. O acompanhamento das massas de ar foi realizado usando imagens de satélite disponibilizado por *National Oceanic and Atmospheric Administration*.¹⁰³ Os dados utilizados para a observação das trajetórias das massas foram: tempo de acompanhamento de 72 horas, o máximo de 6 massas de ar, iniciação de uma nova trajetória a cada uma hora, e altura das massas de ar no sítio amostral de 10 m da superfície do solo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fase gasosa

4.1.1 Período chuvoso

Em CV as concentrações médias de HNO_3 foram maiores que SO_2 em ambos os turnos (Tabela 4), sendo que as diferenças mais acentuadas entre HNO_3 e SO_2 foram observadas no turno diurno, com média de HNO_3 superando a de SO_2 em aproximadamente 8 vezes. A menor diferença no noturno foi observada pela diminuição de HNO_3 e pelo aumento de SO_2 em mais de 2 vezes a média encontrada no período diurno. Os desvios padrões para HNO_3 e SO_2 foram maiores para o período noturno, o que pode sugerir fontes eventuais dessas espécies atuando nesse turno. Ainda em CV, foram observadas elevações nas concentrações de HNO_3 nas coletas realizadas com mais de 3 dias sem chuva, essas elevações de HNO_3 não foram observadas na mesma proporção nas concentrações médias de SO_2 .

Em JC as concentrações médias de HNO_3 e SO_2 foram menores no período diurno. Constatação que pode estar relacionada à maior a maior remoção dessas espécies no período diurno. E ainda, às oscilações de umidade, aos eventos de precipitações, a variação da camada limite atmosférica e a atuações de fontes eventuais no noturno.

A concentração média de HNO_3 diurna encontrada em CV foi ligeiramente maior que a de JC no mesmo turno. Em JC a concentração diurna de HNO_3 pode ser atribuída principalmente à queima de combustível na rodovia de intensa movimentação de veículo de carga, proposição justificada pelas variações em comum de HNO_3 e SO_2 . Sendo que HNO_3 pode ser emitido pelo funcionamento de motores à combustão e queima de combustíveis fósseis, com este último podendo atuar também como fonte de SO_2 . Em CV a concentração diurna de HNO_3 pode ter contribuição adicional de NO proveniente do solo, uma vez que solos fertilizados com baixo pH podem ser importantes fontes de HONO para a atmosfera.²⁵ Na atmosfera o HONO pode se decompor em NO e OH. Sendo que o NO pode ser

oxidado a NO_2 .^{4,25,26} Situação que justifica a favor desta proposição é ausência de paridade nas elevações das concentrações de HNO_3 e SO_2 neste sítio amostral. A concentração média noturna de HNO_3 é maior em JC do que em CV, com maior valor de desvio padrão para este último. Condições que sugerem existência de fontes eventuais em CV com possível efeito do aumento da umidade relativa do ar.

Tabela 4 - Médias das concentrações e resumo estatístico das espécies em fase gasosa estudadas em CV e JC no período chuvoso

Espécies	Turno	Média (ppbv)	Mediana	Mín.- máx. (ppbv)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período chuvoso – 2012 – Fase gasosa - CV						
HNO_3	Diurno	0,5	0,4	0,2 - 1,4	0,3	62,8
	Noturno	0,4	0,3	0,1 - 1,4	0,3	74,5
SO_2	Diurno	0,1	0,1	0,1 - 0,2	0,1	56,0
	Noturno	0,2	0,1	0,1 - 0,6	0,1	88,4
Período chuvoso – 2012 – Fase gasosa - JC						
HNO_3	Diurno	0,4	0,4	0,1 - 1,1	0,2	50,1
	Noturno	0,6	0,5	0,1 - 1,4	0,3	51,5
SO_2	Diurno	0,5	0,4	0,1 - 1,3	0,2	49,7
	Noturno	0,5	0,5	0,1 - 2,1	0,4	74,2

As concentrações médias de SO_2 encontradas em JC são maiores que as encontradas em CV, em mais de 6 e 3 vezes para os turnos diurno e noturno respectivamente. A principal fonte emissora de SO_2 no turno diurno em JC pode ser o trânsito de veículo de carga na rodovia de maior movimentação do Estado, dada à aproximação desta com o sítio amostral. Em CV pode ser a movimentação de máquinas agrícolas movidas a combustíveis fósseis e contribuições de eventuais queimadas locais. As maiores concentrações noturnas de SO_2 em ambos os sítios podem ter relação com diminuição da temperatura, abaixamento da camada de limite e fontes eventuais. Em CV é comum o trabalho de máquinas agrícolas no turno noturno, que associados às queimadas podem constituir possíveis fontes eventuais de SO_2 para este sítio amostral. O que pode ser reforçado pelos maiores

desvios padrões para esse turno. Vale considerar ainda a variação diária da camada limite atmosférica, formando a camada estável noturna, com maiores concentrações mais próxima à superfície, o que pode ser uma explicação para médias noturnas mais elevadas que diurnas, principalmente em JC.

A ocorrência de queimadas e incêndios florestais diminui no período chuvoso em MT. A partir das trajetórias de massas de ar observadas nas Figuras 16 e 17 pode atribuir que queimadas e incêndios florestais tem baixa influencia na concentração de SO_2 e HNO_3 de ambos os sítios no período chuvoso.

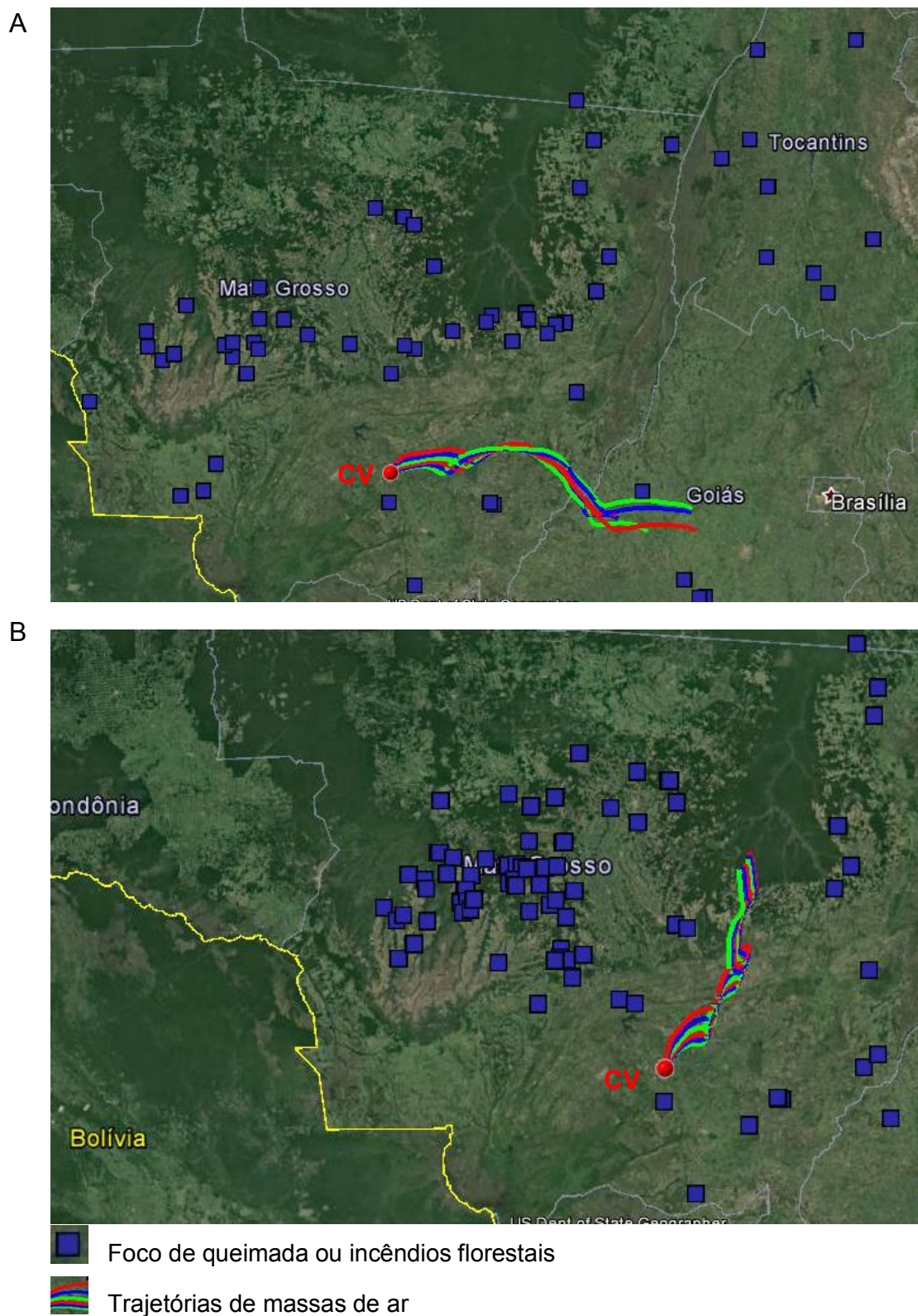


Figura 15 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D).

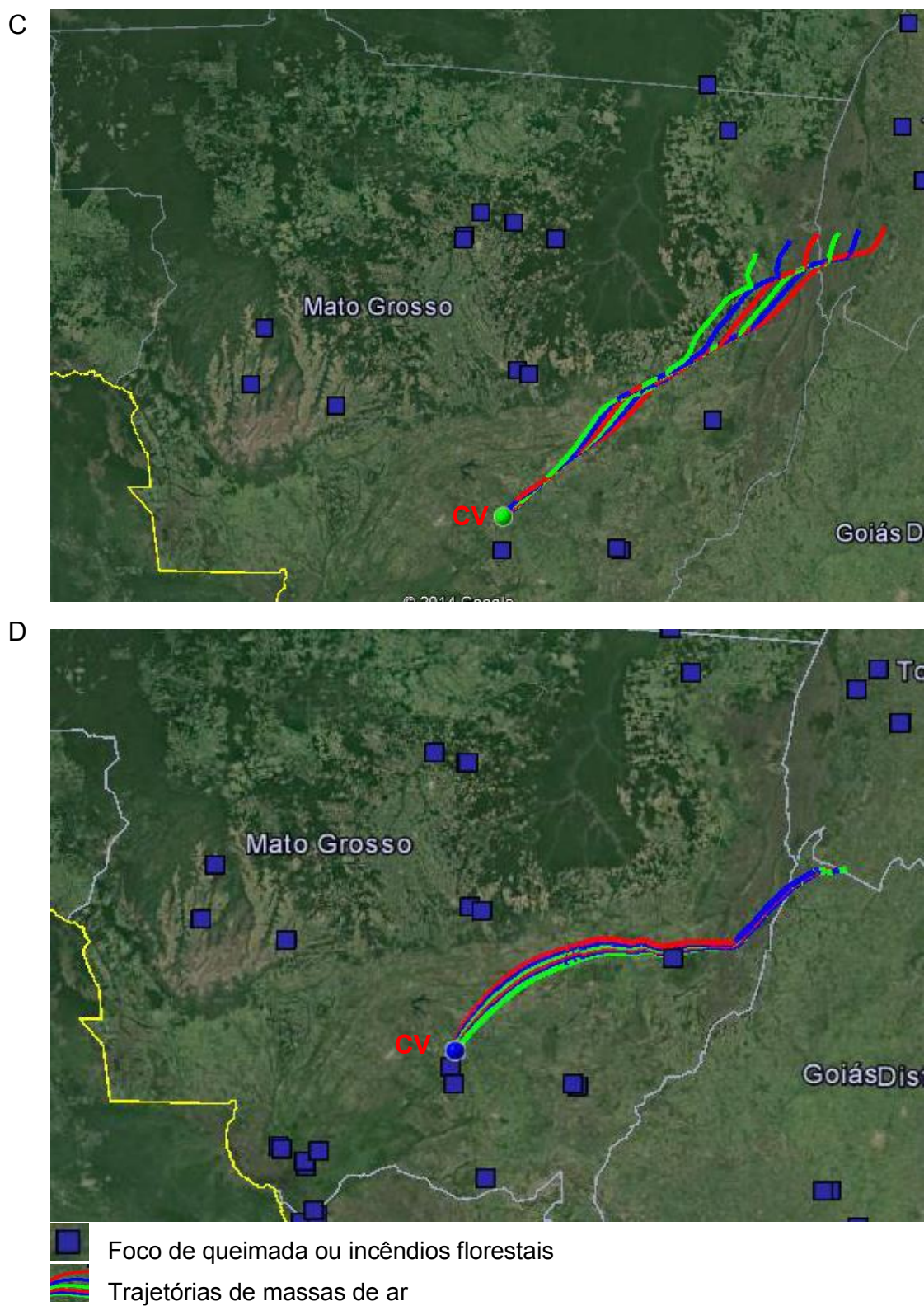


Figura 15 - (continuação) Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período chuvoso.

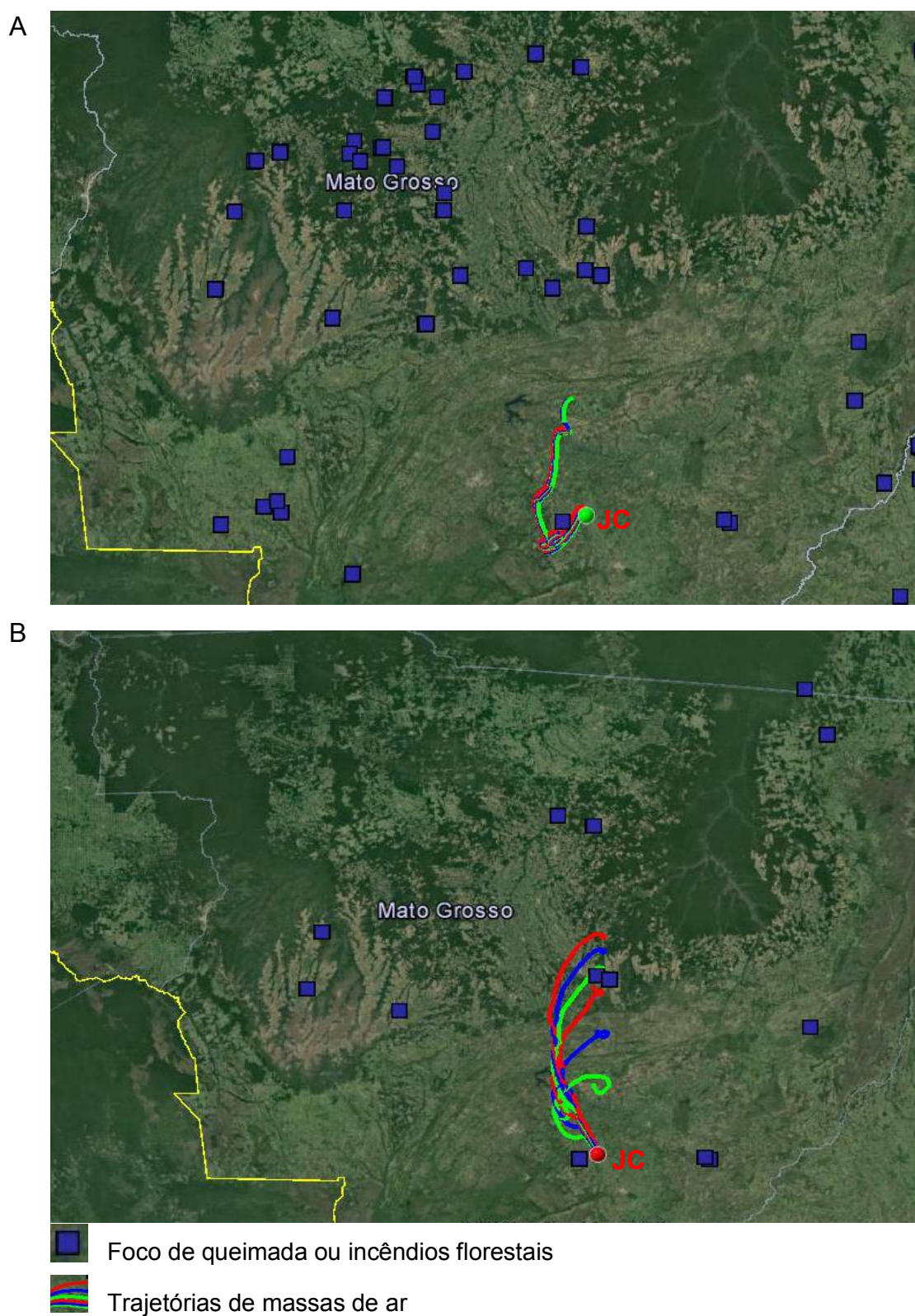


Figura 16 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período chuvoso.

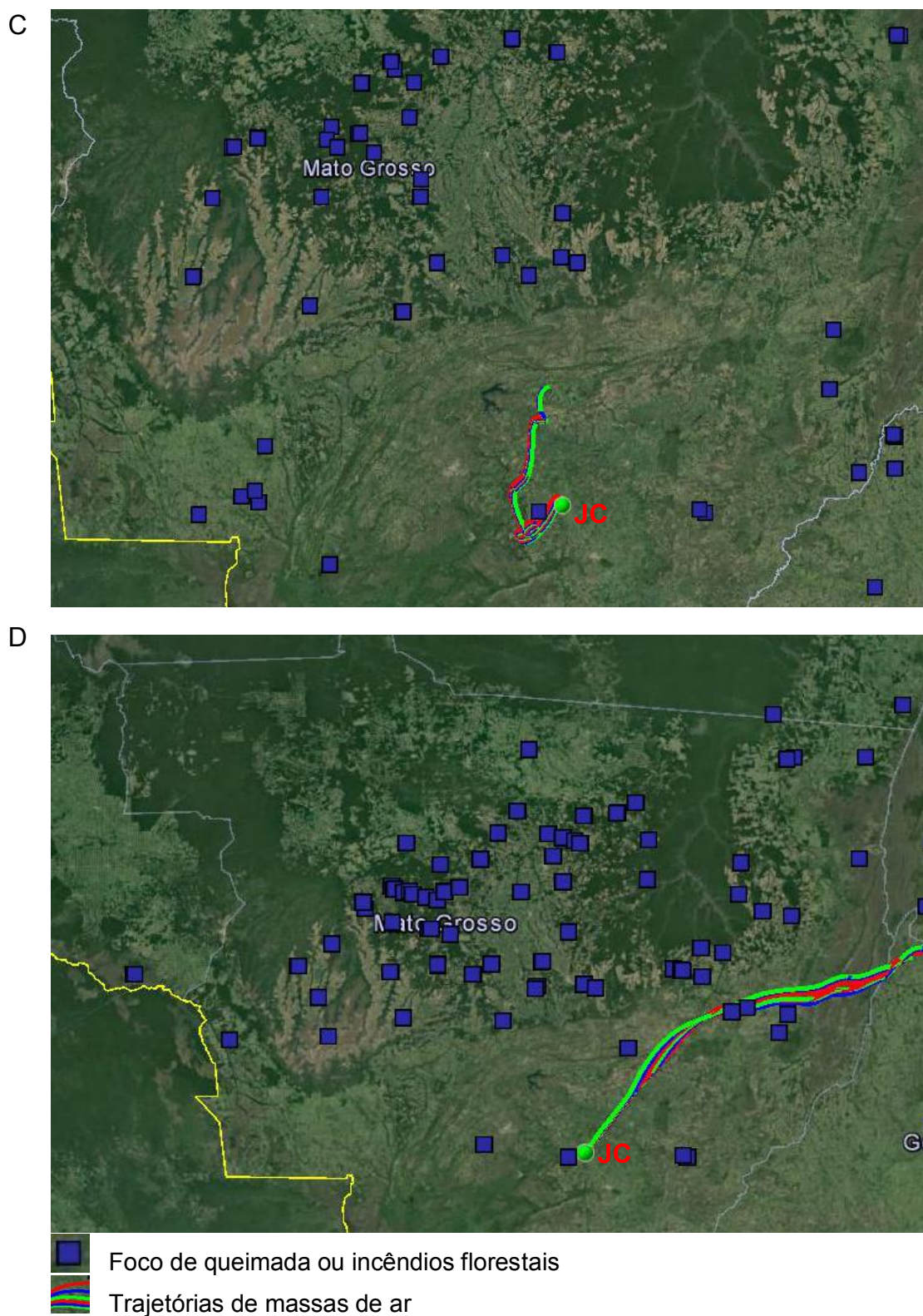


Figura 16 - (continuação) Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período chuvoso.

4.1.2 Período seco

O período de estiagem em Mato Grosso é marcado pelas ocorrências de grande número de queimadas. O ano de 2012 apresentou elevação nos focos de queimadas e incêndios florestais quando comparado com 2011 e 2013, Fig. Além das condições meteorológicas do período, Os aumentos nas concentrações de HNO_3 e SO_2 podem ser atribuídos a maior emissão desses poluentes em decorrência do aumento do numero de queimadas e incêndios florestais, associado a menor remoção destes da atmosfera, devido diminuição da umidade relativa do ar e a ausência de chuva no período, Figura 17.

Em CV a concentração média diurna de HNO_3 (Tabela 5) foi próximo do valor encontrado nesse turno no período chuvoso, Tabela 4. A concentração noturna, em 2012, dessa espécie foi maior em mais de duas vezes ao valor encontrado no mesmo turno do período chuvoso. Além da possível influencia das queimadas, elementos do clima como a umidade relativa do ar pode ter influencia considerável nesses valores. No período seco a umidade relativa do ar cai consideravelmente, e a sua variação entre dia e noite é pequena. Situação que pode contribuir para diminuir a taxa de oxidação de HNO_3 , consequentemente torna-lo mais abundante na fase gasosa.

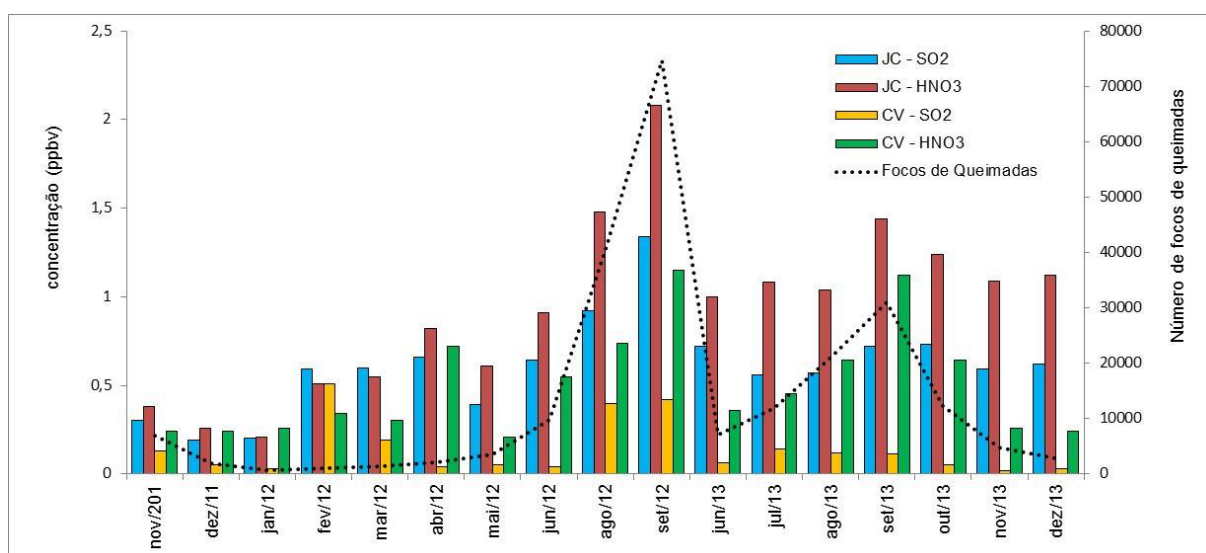


Figura 17 - Distribuições temporais das concentrações médias de SO_2 e NO_x na fase gasosa amostrados em CV e JC e números de focos de queimadas.

As concentrações médias de SO_2 de CV, em 2012, aumentaram em relação período chuvoso em aproximadamente 5 e 3 vezes em relação aos turnos diurnos e

noturno respectivamente. No período seco ocorre em CV a colheita nas culturas de milho e algodão, sendo que deste último, o município é o maior produtor estadual. Além das queimadas que ocorrem em todo o Estado no período, o uso de máquinas movidas a combustíveis fósseis e a intensa movimentação de veículo de carga no município pode ter contribuído com o aumento da média de SO_2 desse sítio amostral.

Tabela 5 - Médias das concentrações e resumo estatístico das espécies em fase gasosa estudadas em CV e JC no período seco

Espécies	Turno	Média (ppbv)	Mediana	Mín.- máx. (ppbv)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período seco – 2012 – Fase gasosa - CV						
HNO_3	Diurno	0,7	0,6	0,3 - 1,3	0,3	46,0
	Noturno	0,9	1,1	0,5 - 1,4	0,3	30,1
SO_2	Diurno	0,4	0,4	0,2 - 0,8	0,2	47,9
	Noturno	0,4	0,3	0,1 - 1,1	0,3	67,2
Período seco – 2012 – Fase gasosa - JC						
HNO_3	Diurno	1,4	1,4	0,7 - 3,1	0,6	42,6
	Noturno	1,8	1,7	0,6 - 4,2	0,9	49,1
SO_2	Diurno	1,4	1,3	0,5 - 3,8	0,8	61,4
	Noturno	0,7	0,5	0,2 - 2,0	0,5	68,8
Período seco – 2013 – Fase gasosa - CV						
HNO_3	Diurno	0,6	0,4	0,1 - 2,2	0,5	80,2
	Noturno	0,9	0,8	0,1 - 4,6	0,9	90,7
SO_2	Diurno	0,1	0,1	n.d - 0,8	0,1	126,1
	Noturno	0,1	0,1	n.d - 0,5	0,1	103,4
Período seco – 2013 – Fase gasosa - JC						
HNO_3	Diurno	1,1	1,2	0,4 - 1,8	0,4	33,1
	Noturno	1,2	1,0	0,1 - 4,6	0,8	70,1
SO_2	Diurno	1,0	0,9	0,3 - 1,6	0,4	37,2
	Noturno	0,5	0,4	0,1 - 3,1	0,6	109,9

Em JC as concentração médias de HNO_3 diurnos e noturnos, em 2012, são maiores em mais de 3 vezes aos seus respectivos turnos do período chuvoso. A concentração média diurna de HNO_3 em JC são maiores que o período noturno. Comportamento semelhante foi observado em CV neste período, que também pode ser justificado pela predominância da oxidação via radicais $\bullet\text{OH}$ em presença de luz solar durante o dia. Em relação a concentração de SO_2 no sítio JC, tem maior média no período diurno, resultado esperado, dada a maior movimentação de veículo de carga nesse turno em rodovia próxima ao sítio amostral.

As médias dos turnos diurnos e noturnos de SO_2 diminuíram em CV no período seco de 2013, quando comparados com o mesmo período de 2013. Os valores de SO_2 do período seco de 2013 foram próximos aos encontrados no período chuvoso de 2012. Os dias sem chuva da estiagem de 2013 foi mais curto em relação ao de 2012, com o registro de menor numero de queimadas. Situação que pode ter contribuído para a diminuição da concentração de SO_2 .

Em JC não houve diferença considerável nas concentrações de SO_2 entre os dois períodos secos analisados, o que pode indicar baixa influencia das queimadas na concentração desta espécie neste sítio. A influência do trânsito de veículo de carga pode se tornar mais pronunciado a partir de 2012, devido às modificações recentes no sistema de escoamento da safra. A partir de abril de 2012 entrou em operação a estação da Ferronorte em Itiquira – MT e em agosto de 2013 a estação dessa ferrovia em Rondonópolis - MT. Dessa forma, o escoamento da safra de MT para os principais portos do país se faz via ferrovia, mas o abastecimento da estação ferroviária em MT é realizado por veículos de carga via rodovias BR 163 e 364. Esse novo sistema no transporte representa viagens mais curtas e aumento na intensidade do transito e nas emissões provenientes desta modalidade de transporte no Estado.

Nas Figuras 18 a 21 são mostrados as trajetórias de massas de ar nos períodos secos de 2012 e seco de 2013 em relação aos focos de queimadas e incêndios florestais nos 3 últimos dias que antecederam a coleta. Observa-se possível influência nas concentrações máximas de HNO_3 e SO_2 de queimadas e incêndios florestais de fora dos municípios dos sítios amostrais e até do Estado de Mato Grosso, dada às trajetórias de massa de ar.

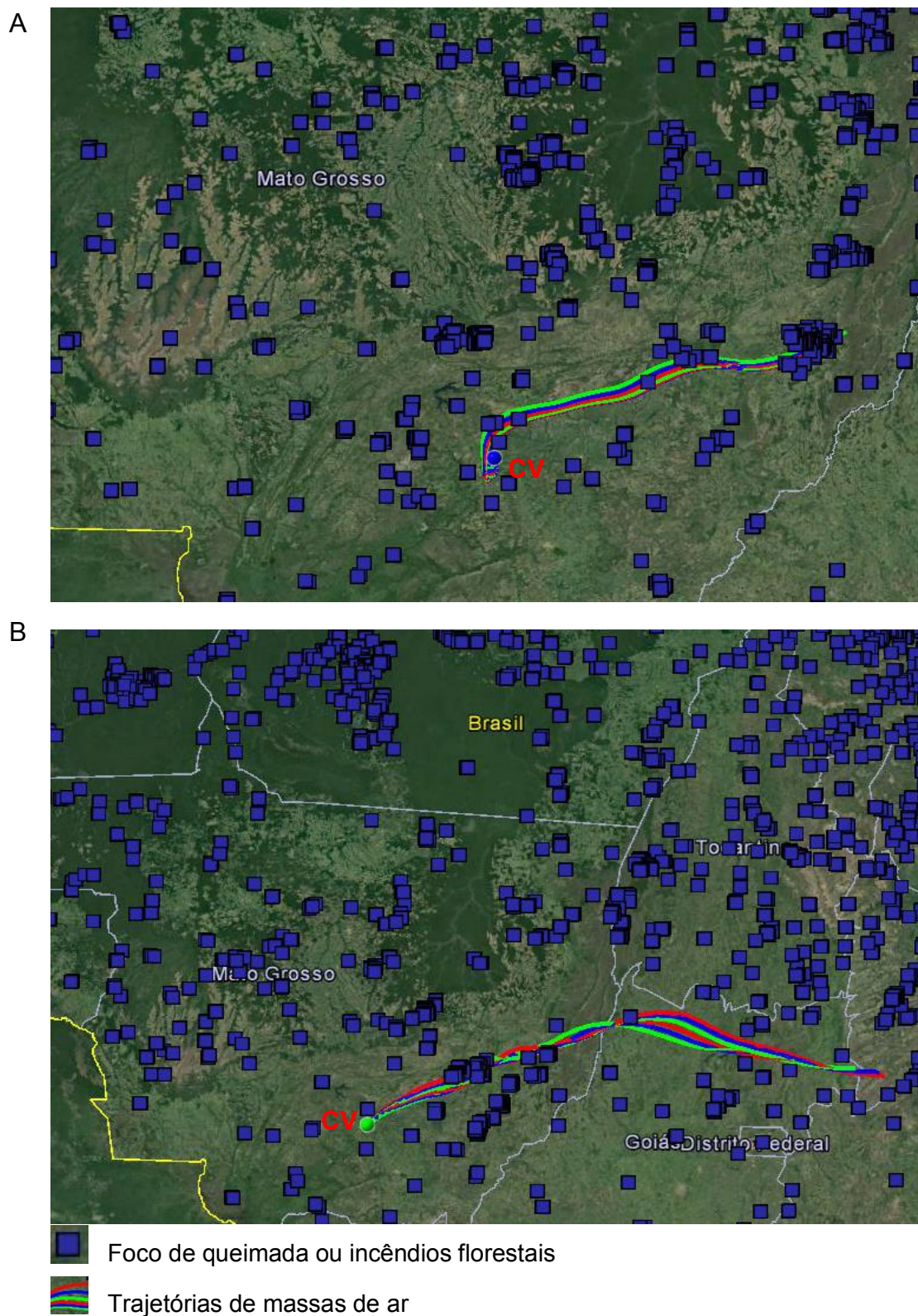


Figura 18 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco 2012.

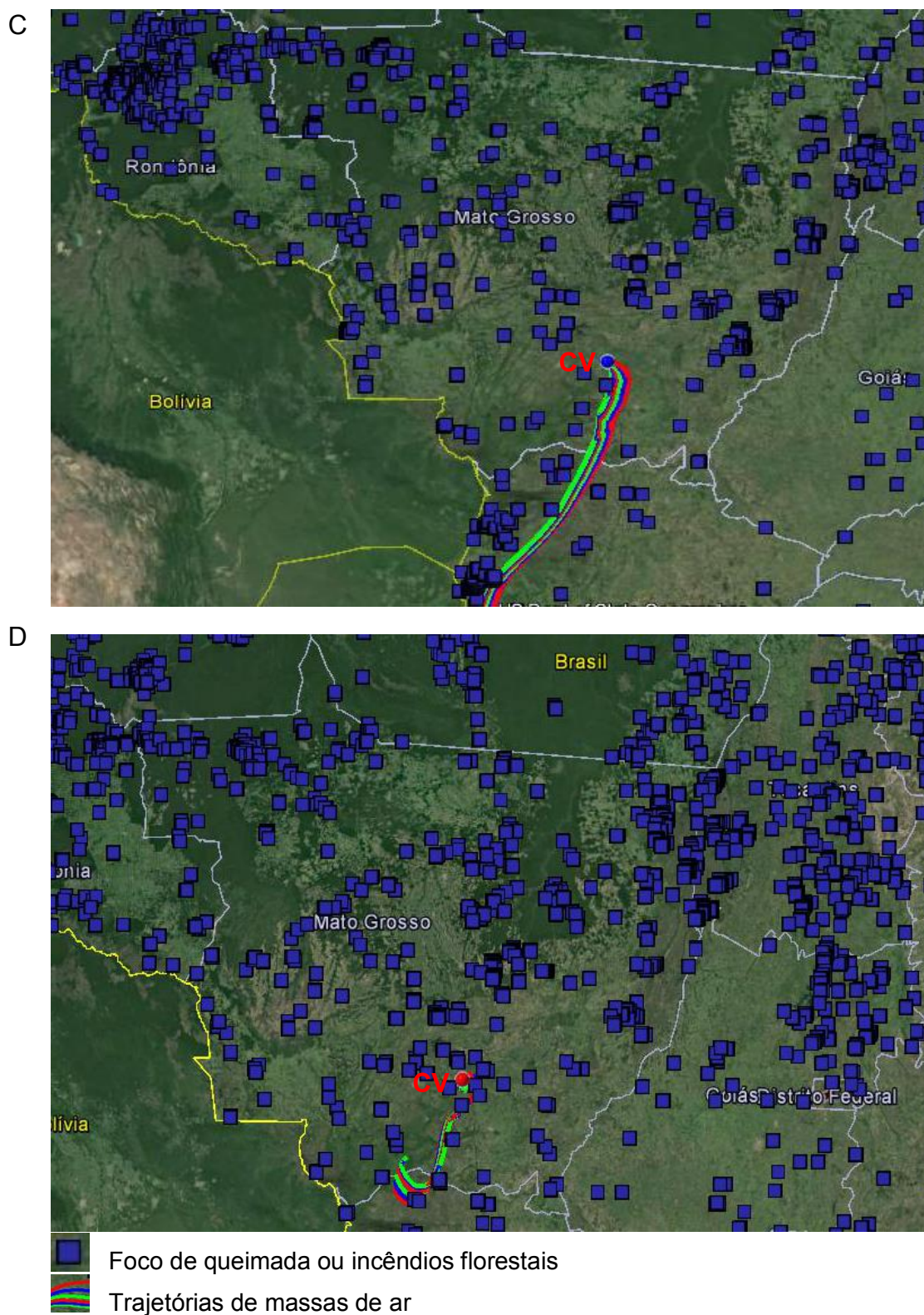


Figura 18 - (continuação) Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco 2012.

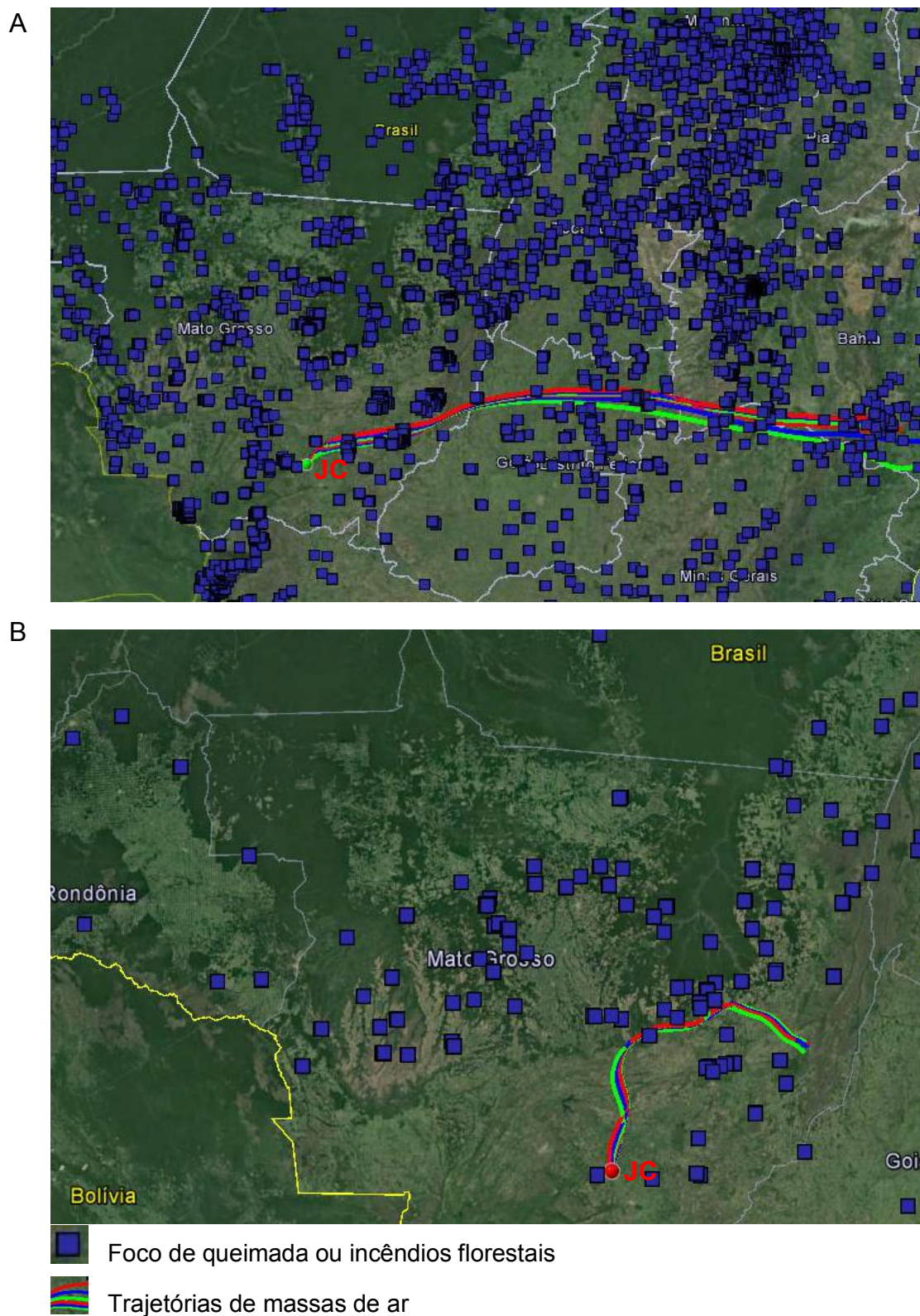


Figura 19 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2012.

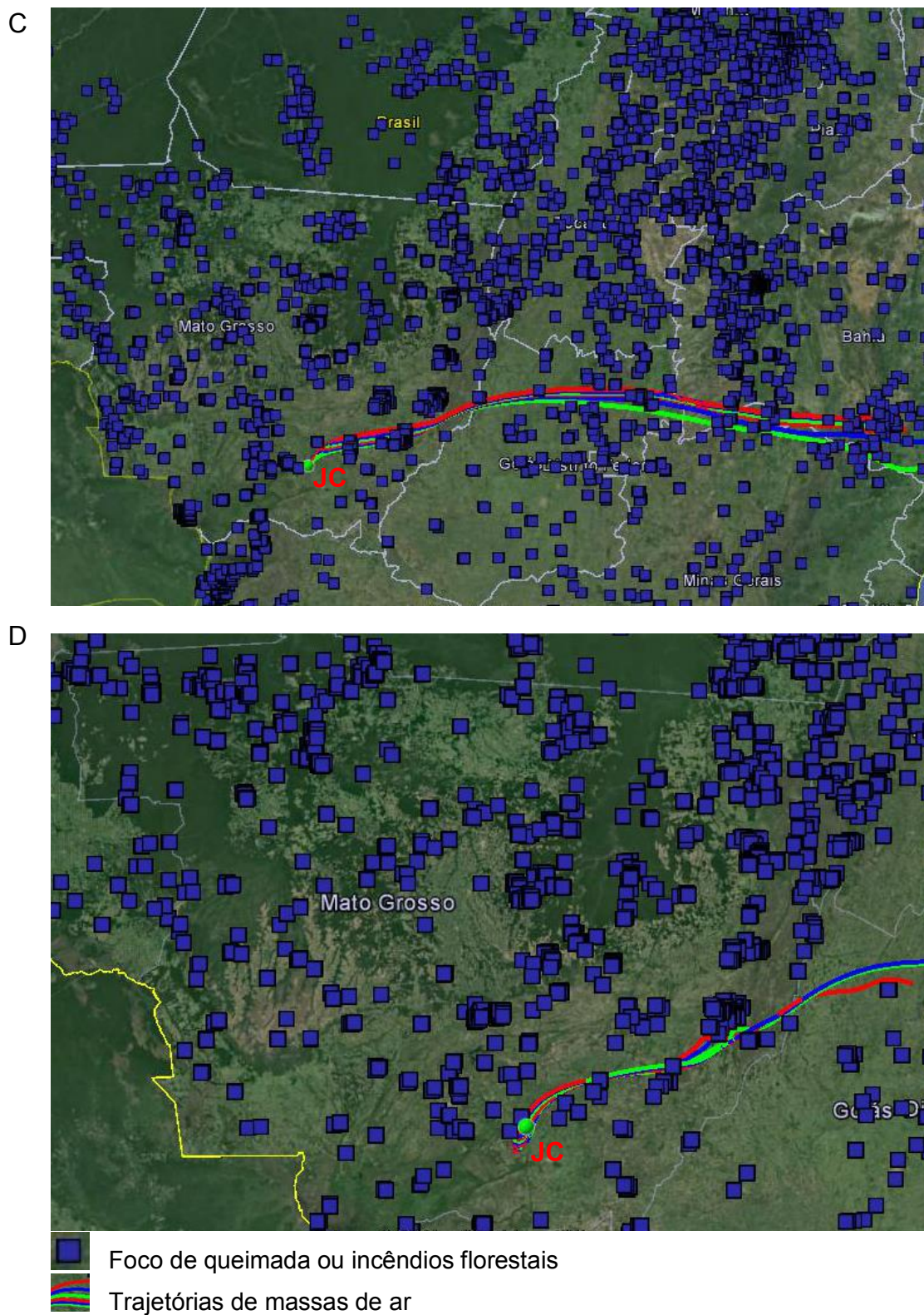


Figura 19 - (continuação) Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2012.

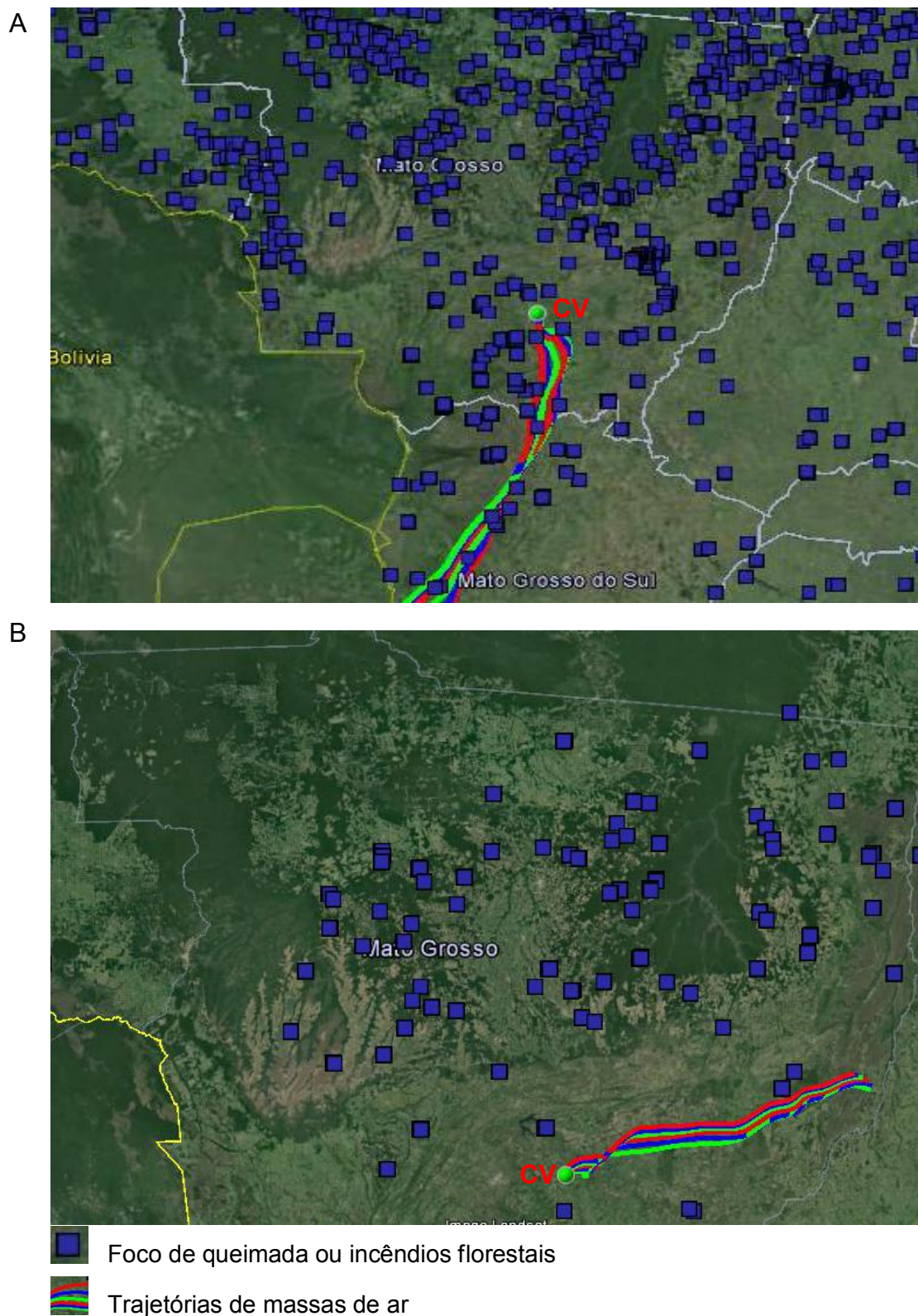


Figura 20 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2013.

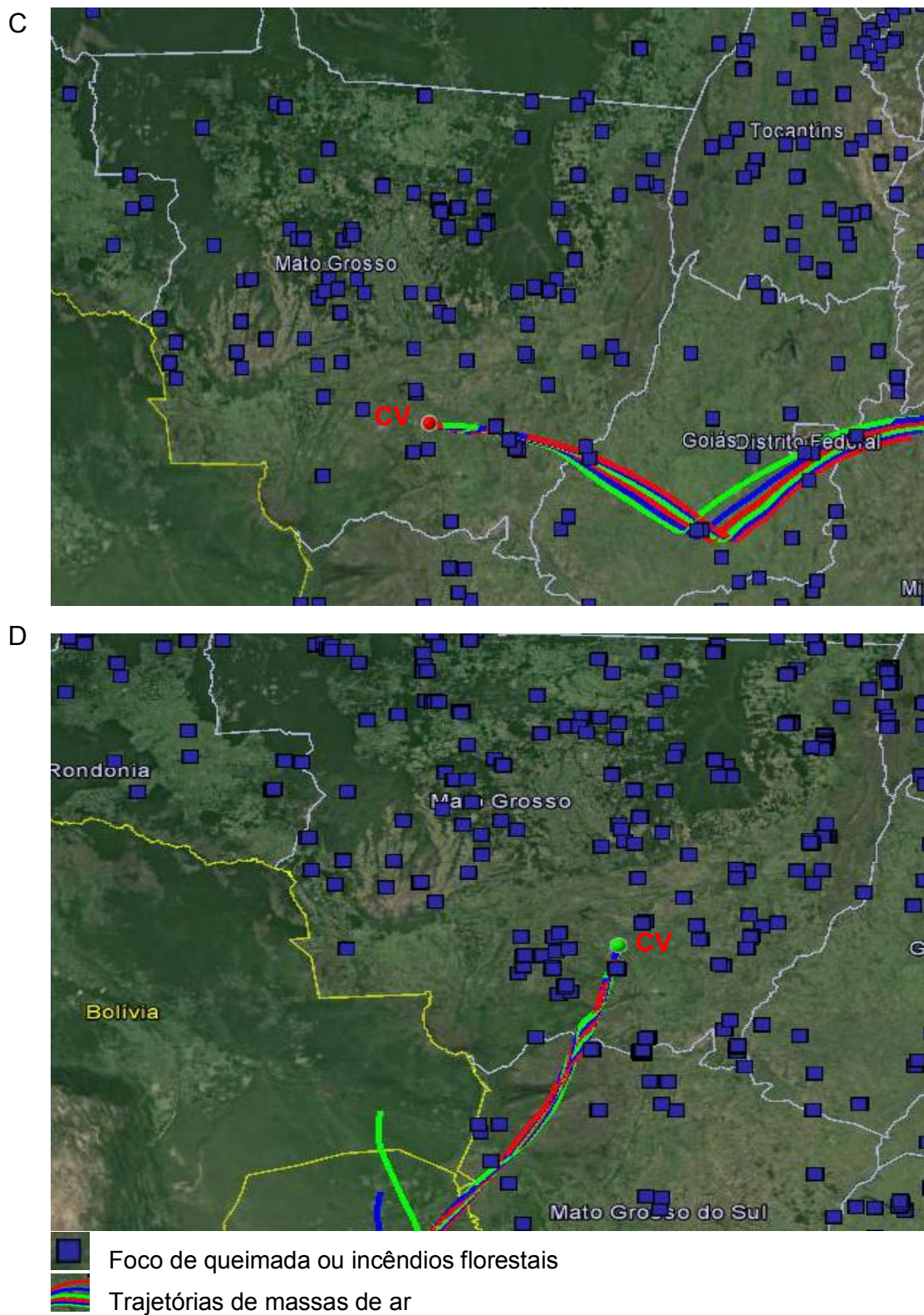


Figura 20 - (continuação) Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2013.

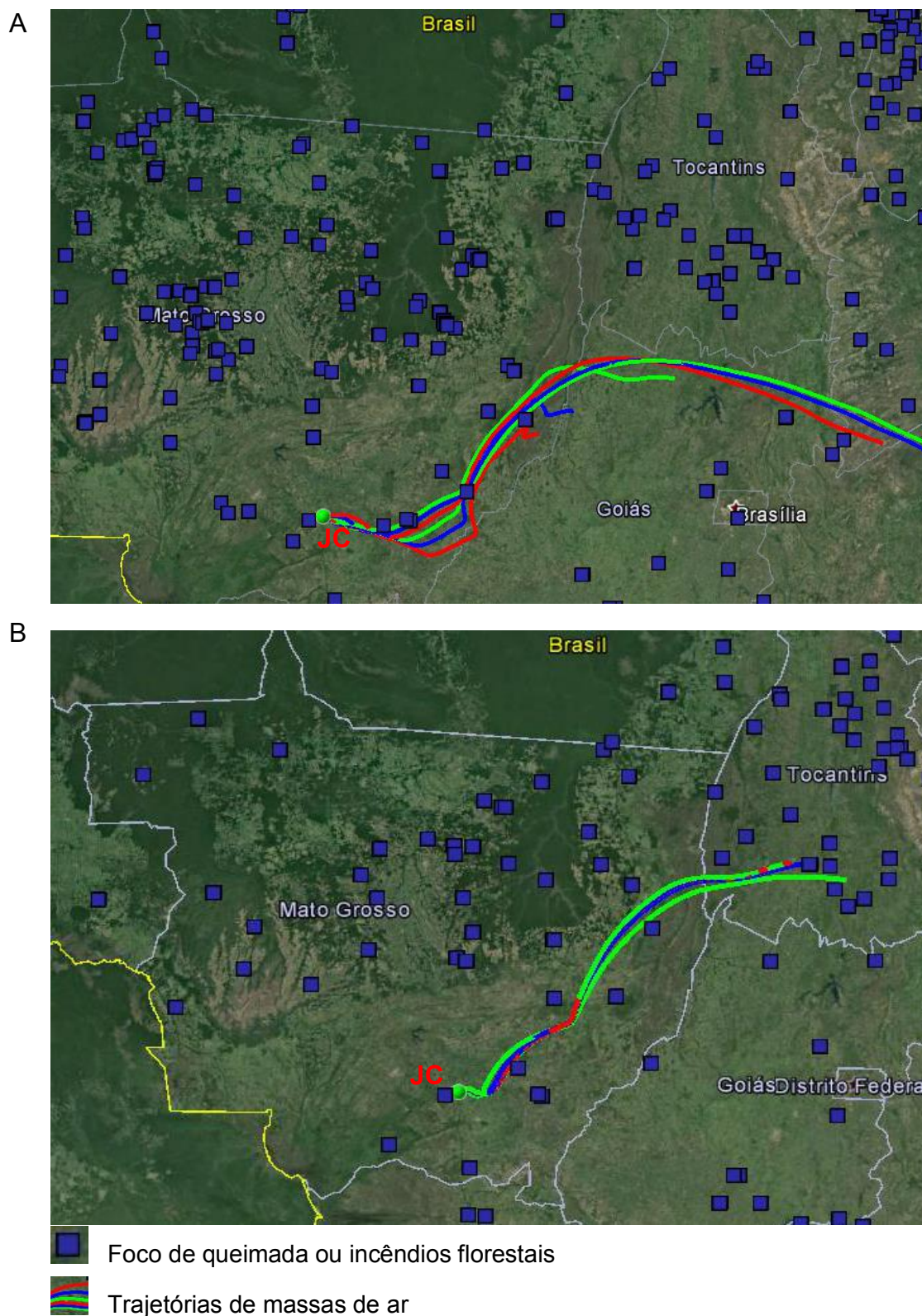


Figura 21 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2013.

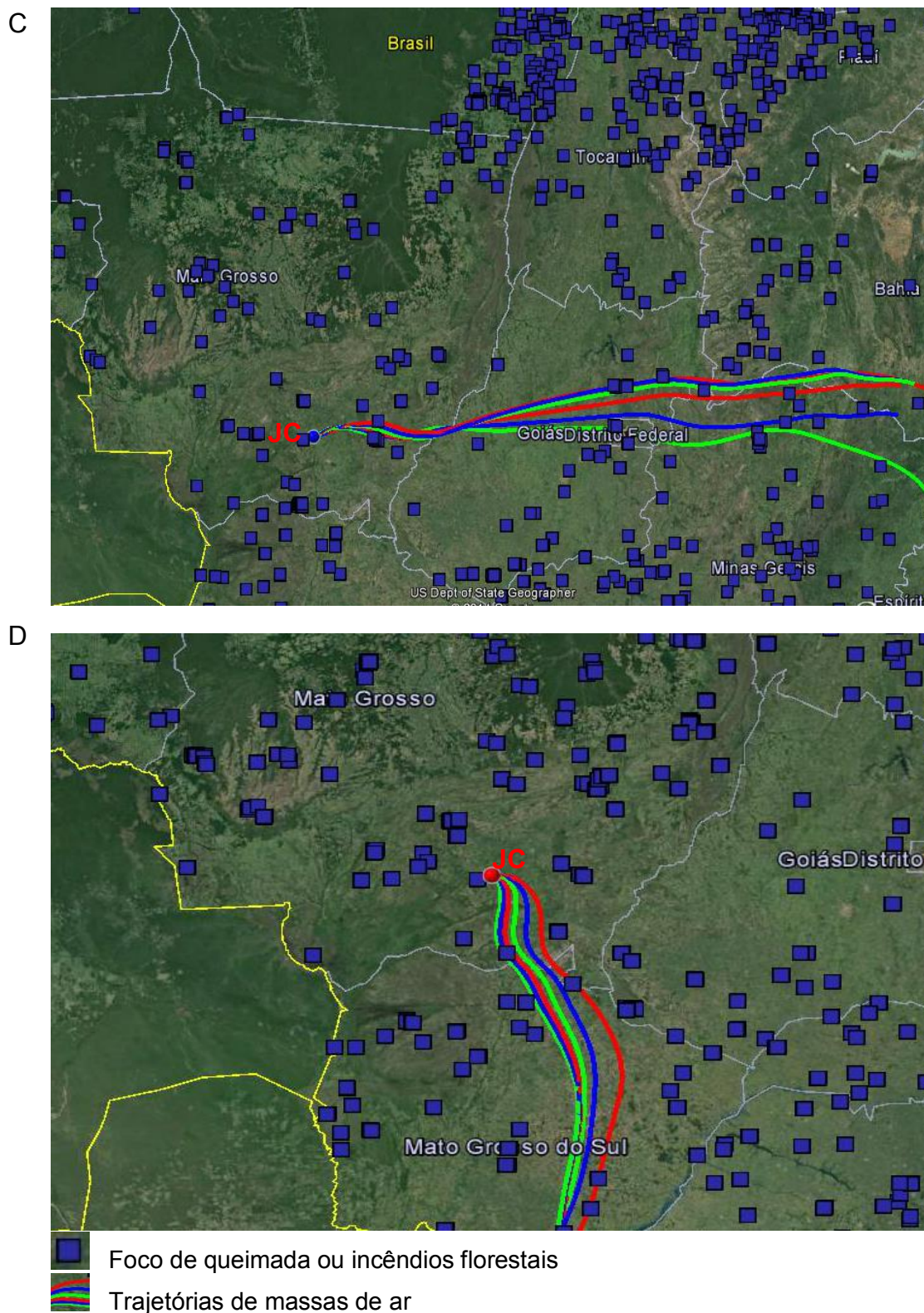


Figura 21 - (continuação) Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração de HNO_3 máxima (A), mínima (B) e concentração de SO_2 máxima (C) e mínima (D) do período seco de 2013.

4.1.3 Estudo das correlações da fase gasosa

A correlação positiva e significativa ao nível de 5% entre HNO_3 e SO_2 (Tabela 6) em ambos os turnos de JC e no diurno de CV no período chuvoso sugerem fontes emissoras em comum para essas espécies. Em CV noturno do período chuvoso (PC) a correlação não significativa ao nível de 5% para HNO_3 e SO_2 pode reforçar a proposição de que estes sejam emitidos predominantemente por fontes distintas nesse turno. Colabora neste sentido a diferença acentuada das médias de HNO_3 e SO_2 e os altos valores de desvio padrão no turno noturno do período, Tabela 4. No Período seco (PS) tem correlação positiva entre HNO_3 e SO_2 em ambos os sítios, turnos e período estudados. As correlações mais intensas no diurno de ambos os sítios pode ser indicativos de maior queima de combustíveis fósseis em JC e queimadas de vegetação em CV.

O número de queimadas (NQ) apresenta correlação positiva ao nível de 5% com HNO_3 e também com SO_2 em CV. As correlações com maiores intensidade foram registradas entre número de queimadas e HNO_3 em ambos os turnos de CV. Indicando que a queima de vegetação tendem a influenciar mais a composição de HNO_3 que SO_2 nesse sítio. Observação que pode contribuir na justificativa das maiores concentrações médias de HNO_3 em relação a SO_2 no sítio CV, Tabela 5. Em ambos os turnos de JC não foram obtidos correlações ao nível de 5% do número de queimadas com HNO_3 ou SO_2 . O que reforça a justificativa que emissões predominantes dessas espécies nesse sítio sejam de outras fontes, como a queima de combustível.

Correlações negativas ao nível de 5% foram encontradas, em CV, entre umidade relativa do ar (UR) e HNO_3 e umidade relativa do ar com SO_2 . Sendo as correlações mais intensas encontradas com HNO_3 em ambos os turnos de CV. Correlações negativas são esperadas entre as espécies da fase gasosa analisadas e umidade relativa do ar. Dado que o aumento da umidade pode representar oxidação das espécies aos seus respectivos ácidos. Dessa forma, facilitar a reação com amônia atmosférica ou com superfície básica de MP e assim a transição para a fase particulada.

As correlações de HNO_3 , SO_2 com a velocidade do vento foram negativas e significativas em CV. Os ventos mais rápidos foram registrados em CV em comparação com JC. Nos turnos de CV os ventos mais velozes ocorreram no

período diurno. Com maior intensidade na correlação entre velocidade do vento e HNO_3 para o período diurno de CV. Ventos mais rápidos podem influenciar na dispersão de emissões locais, contribuindo assim para diminuir a concentração das espécies amostradas na fase gasosa em locais próximos as fontes emissoras.

Tabela 6 - Correlações das espécies da fase gasosa e elementos do clima

Sítio - turno	n			$\text{HNO}_3 \times \text{SO}_2$		$\text{NQ} \times \text{NO}_x$	$\text{NQ} \times \text{SO}_2$	$\text{UR} \times \text{NO}_x$	$\text{UR} \times \text{SO}_2$	$\text{VV} \times \text{NO}_x$	$\text{VV} \times \text{SO}_2$
	P C	P S	Total	PC	PS	PS	PS	PS	PS	Total	Total
CV - N	21	51	72	0,365	0,460*	0,579*	0,428*	-0,593*	-0,305*	-0,209	-0,302*
CV - D	19	50	69	0,782*	0,681*	0,765*	0,424*	-0,621*	-0,395*	-0,499*	-0,363*
JC - N	39	33	72	0,633*	0,380*	0,311	0,061	-0,018	-0,189	-0,031	-0,079
JC - D	35	33	68	0,679*	0,829*	-0,151	-0,331	-0,252	-0,354*	-0,072	-0,100

* significativo ao nível de 5%

N = noturno; D = diurno; n= número de pares correlacionados; PC = período chuvoso; OS = período seco; NQ = número de focos de queimadas; UR = umidade relativa do ar; VV = velocidade do vento.

4.2 Composição iônica do material particulado (MP)

4.2.1 Visão Geral da composição iônica da atmosfera dos sítios amostrais

As concentrações totais das espécies iônicas de $\text{MP}_{>12}$ e $\text{MP}_{>1}$ tiveram variação entre o período chuvoso e seco em ambos os sítios, Tabela 7. As maiores médias foram observadas para o período seco de 2012 para ambos os sítios amostrais e frações de MP. Para o sítio amostral CV observa-se que o período seco de 2012 apresentou, no somatório das duas frações, concentrações em torno de 30% maiores que o período chuvoso do mesmo ano. Enquanto que para o sítio JC, a concentração iônica total das duas frações foi 50% maior no período seco de 2012 que o período chuvoso do mesmo ano.

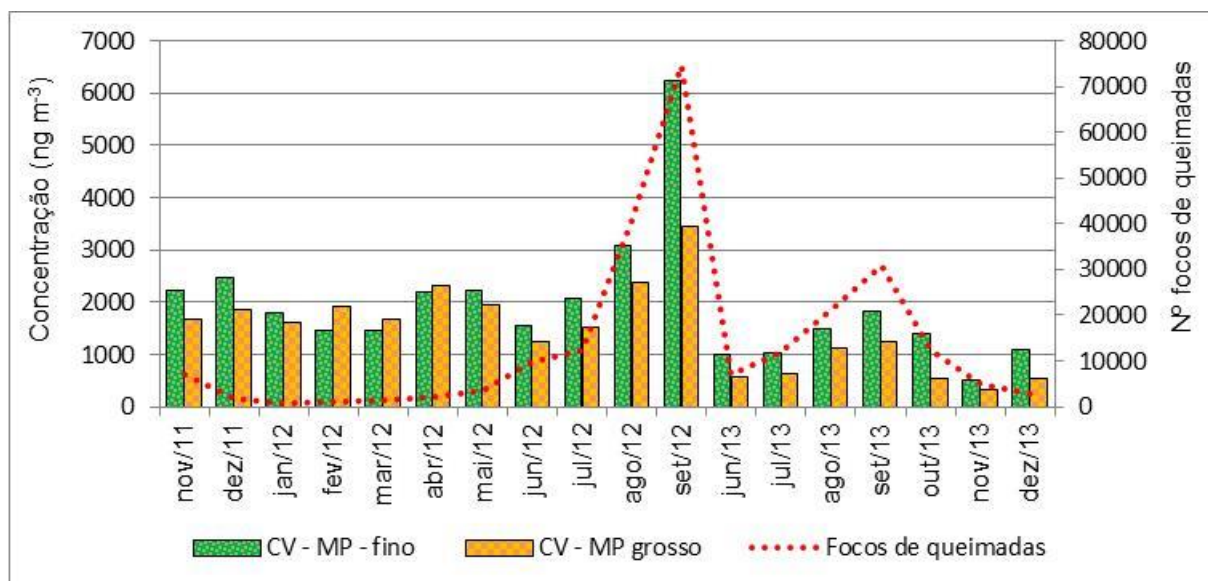
No período seco, o aumento do número de focos de queimadas e incêndios florestais pode ter contribuição considerável no aumento da concentração iônica total d MP atmosférico em ambas as frações e sítios. Estudos indicam que as queimadas podem influenciar consideravelmente a química da atmosfera, com alterações que podem chegar a 75% da composição da atmosfera no período seco e 16% no período chuvoso.^{65,104}

Tabela 7 - Resumo estatístico das concentrações totais das espécies iônicas determinadas no MP dos sítios amostrais por período do ano

Fração - Sítio	Média (ng m⁻³)	Mediana	Mín.- máx. (ng m⁻³)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período chuvoso - 2012					
MP>12 - CV	1867,08	1858,26	1618,38 - 2327,17	243,80	13,06
MP>1 - CV	1990,77	2208,14	1469,49 - 2470,77	399,56	20,07
MP>12 - JC	1235,88	1338,67	544,87 - 1913,02	540,36	43,72
MP>1 - JC	2158,53	1968,76	1532,82 - 3188,80	566,76	26,26
Período seco - 2012					
MP>12 - CV	2157,24	1947,82	1257,14 - 3476,16	1000,84	46,39
MP>1 - CV	3245,10	2590,28	1558,89 - 6240,93	2096,40	64,60
MP>12 - JC	3758,95	3750,54	2748,55 - 4786,17	838,14	22,30
MP>1 - JC	3174,73	2768,36	2162,72 - 4999,47	1255,64	39,55
Período seco - 2013					
MP>12 - CV	829,83	637,35	544,03 - 1256,65	333,67	40,21
MP>1 - CV	1365,07	1424,5	1022,2 - 1837,51	342,62	25,10
MP>12 - JC	1984,40	1980,57	1806,26 - 2170,22	141,49	7,13
MP>1 - JC	1835,05	1787,25	1021,24 - 2554,13	708,22	38,59

Na distribuição mensal da concentração iônica de MP (Figura 22) observa-se em ambos os sítios, distribuições semelhantes entre os valores médios de concentração e o número de focos de queimadas e incêndios florestais. Principalmente para o MP>1, o que indica a contribuição das queimadas para a composição da atmosfera da região, principalmente na fração fina. Que tem uma maior capacidade de ser transportada a grande distância do local de emissão.

A)



B)

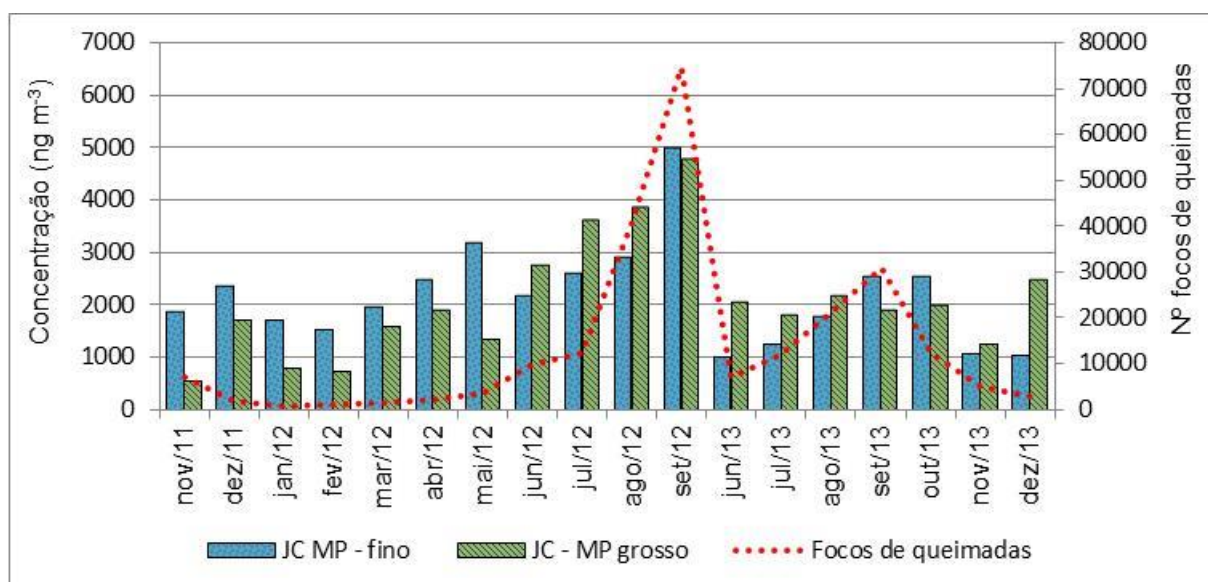


Figura 22 - Distribuições temporais das concentrações médias totais das espécies iônicas nos MP>1 e MP>12 e números de focos de queimadas de CV (A) e JC (B).

Além de queimadas e incêndios florestais, a composição da atmosfera pode ser influenciada local, regional e globalmente por diversas outras fontes, como preparo do solo para agricultura, pela movimentação de veículos, ação do vento, formações de compostos secundários. As maiores diferenças entre os dois períodos estudados em 2012 foram encontrados no sítio amostral JC, o que pode ser atribuídos para o MP>12 a maior movimentação de veículos de carga e no MP>1 a queima de combustível fóssil, condições favorecidas pela proximidade do ponto de

coleta a rodovia por onde ocorre todo o escoamento da produção agrícola do Estado.

Comparando os dois períodos secos dos anos 2012 e 2013, neste último houve diminuição no número de focos de queimadas e incêndios florestais e em mais de 40%. Ainda assim, observa-se que em 2013, como em 2012, as distribuições temporais mensais das médias das concentrações iônicas acompanham o número de focos de queimadas. A variação na concentração das espécies iônicas totais ($MP_{>12} + MP_{>1}$) entre os períodos secos de 2012 e 2013 foi maior no sítio amostral CV, com diminuição em torno de 60% da média da composição das espécies iônicas analisadas para este último período. O que pode representar uma forte influência das queimadas e incêndios florestais na composição atmosférica desse sítio. Para o sítio JC a diminuição na concentração dos componentes atmosféricos analisados representou uma redução em torno de 45% no ano de 2013. O que leva a propor que em JC exista contribuições consideráveis de outras fontes emissoras, como, a movimentação de veículos de carga e a queima de combustível fóssil.

4.2.2 Período chuvoso

4.2.2.1 Distribuições das espécies iônicas no material particulado grosso

Para o período chuvoso, CV tem-se a concentração total, em $ng\ m^{-3}$, das espécies iônicas (obtida pelo somatório das concentrações dos íons) distribuídos igualmente entre dias e noite (Tabela 7). Enquanto que em JC as concentrações totais apresentam leve elevação para o período diurno. O que pode ser atribuído à proximidade deste sítio a rodovia com intensa movimentação de veículo durante o dia.

Em análise geral, ambos os sítios são muito similares com relação à composição do $MP_{>12}$, Tabela 8. Observa-se que a composição do $MP_{>12}$ é mais rica em cátions, com percentual representando mais que 70% das espécies analisadas (Figura 23). Com predomínio de Ca^{2+} representando mais de 50% dos íons determinados em ambos os sítios. O que pode representar a esta fração boa capacidade na neutralização de espécies ácidas.

Tabela 8 - Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>12 de CV e JC no período chuvoso

Espécies	Média (ng m⁻³)	Mediana	Mín.- máx. (ng m⁻³)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período chuvoso – 2012 – MP>12 - CV					
Na⁺	115,29	111,11	42,74 - 227,74	46,96	40,73
NH₄⁺	142,17	128,21	48,84 - 352,56	70,79	49,79
K⁺	79,99	73,79	21,37 - 263,89	56,60	70,76
Mg²⁺	43,37	41,67	n.d. - 97,22	21,44	49,42
Ca²⁺	1155,67	1152,78	589,04 - 1729,14	354,17	30,65
Cl⁻	93,57	86,43	n.d. - 337,30	57,76	61,73
NO₃⁻	138,91	125,53	19,84 - 436,51	83,18	59,88
SO₄²⁻	91,20	90,75	n.d. - 178,57	41,08	45,04
PO₄³⁻	24,76	25,55	n.d. - 53,56	13,09	52,89
C₂O₄²⁻	34,85	32,34	n.d. - 50,62	10,07	28,89
Período chuvoso – 2012 – MP>12 - JC					
Na⁺	117,94	85,69	32,05 - 429,10	83,53	70,82
NH₄⁺	102,58	96,15	40,06 - 576,92	72,22	70,40
K⁺	75,29	55,56	10,68 - 458,33	71,97	95,59
Mg²⁺	60,28	55,56	n.d. - 194,44	36,67	60,83
Ca²⁺	1081,74	823,25	170,94 - 3847,22	806,22	74,53
Cl⁻	100,34	83,33	32,05 - 638,89	89,35	89,05
NO₃⁻	110,30	83,33	13,89 - 445,38	98,21	89,04
SO₄²⁻	130,17	83,24	n.d. - 1055,56	153,35	117,81
PO₄³⁻	107,55	68,79	n.d. - 240,65	91,05	84,66
C₂O₄²⁻	22,55	17,72	n.d. - 35,92	10,15	45,01

As principais fontes de MP>12 para a atmosfera em ambos os sítios podem estar relacionados com atividades que promovem a ressuspensão de partículas, principalmente as provenientes do solo (rica em Ca²⁺), como ação do vento, movimentação de veículos e máquinas agrícolas, calagem e outras formas de

manejo do solo para a atividade agrícola. A presença de Ca^{2+} como cátion mais abundante no MP atmosférico já foi observada em outros estudos. Com essa espécie desempenhando importante função neutralizante de gases ácidos, principalmente HNO_3 em fase gasosa, para formar NO_3^- em partícula grossa.⁶⁶⁻⁶⁸

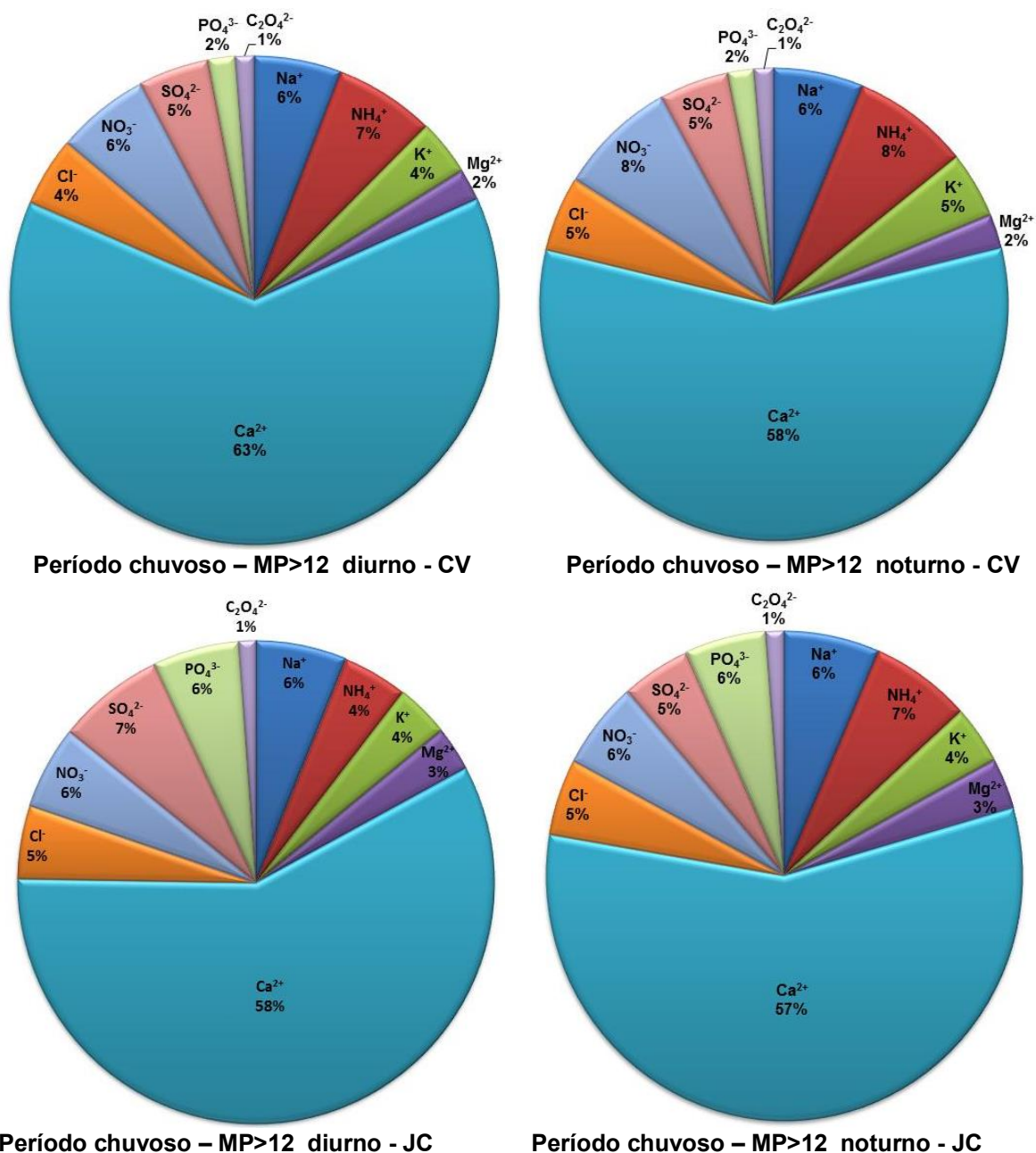


Figura 23 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>12 nos turnos diurnos e noturnos do período chuvoso de 2012.

O segundo cátion em abundância no MP>12 de CV foi NH_4^+ , representando em torno de 8% dos íons presentes nessa fração. Com o NO_3^- representando o

ânion com maior concentração, que somado ao NH_4^+ representam em torno de 15%, em massa, de espécies nitrogenadas presente no MP>12 desse sítio amostral. Em ambos os sítios as maiores concentrações de NH_4^+ ocorrem no período noturno. O que pode estar relacionado à reação de neutralização da amônia, que ocorre preferencialmente em presença de maior umidade.¹⁰⁵

Em CV as maiores concentrações de NO_3^- ocorrem no período noturno. Enquanto no sítio JC, há uma igualdade percentual entre distribuições diurnas e noturnas de NO_3^- (Figura 23). As justificativas para a presença dessas espécies em MP>12 pode ser a atividade de ressuspensão de partículas de solos com esse nutriente. Ou ainda mais provável reações entre HNO_3 , em fase gasosa, com a superfície básica de MP>12, possibilitando assim a presença de NO_3^- na fração MP>12.

Na atmosfera o MP>12 pode promover reações atmosféricas, influenciar a qualidade do ar, a visibilidade e condições climáticas através da dispersão e absorção da radiação solar. O MP>12, geralmente insolúvel, também pode ser higroscópico quando revestido por espécies solúveis como, NO_3^- e SO_4^{2-} . Característica que possibilita a essa fração atuar como núcleos de condensação de água para formação de chuvas, sendo importante para o ciclo hidrológico.^{5,6}

4.2.2.2 Distribuições das espécies iônicas no MP>1 do período chuvoso

A concentração total, em ng m^{-3} , obtido no MP>1 no período chuvoso é levemente maior em JC, quando comparado com valores de CV. Em relação ao MP>12 do mesmo período, o MP>1 de ambos os sítios apresenta diminuição na concentração das espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} . Como esses íons estão mais relacionados às partículas de solo, pode propor menor influência da ressuspensão na composição do MP>1. A presença das espécies iônicas no MP>1 pode ser de fontes primárias ou secundárias, a partir de reações na atmosfera. Maior possibilidades de reações *in situ*, maiores tempo de residência na atmosfera e a possibilidade de transporte a longas distancia torna o MP>1 importante sob o aspecto ambiental, econômico e de saúde pública.

Em ambos os sítios as concentrações de NH_4^+ e SO_4^{2-} foram maiores no MP>1 do que às encontradas no MP>12 do mesmo período (Tabela 9). O que pode ser justificado pela formação destas espécies a partir de reações de neutralizações

da NH_3 com solução ácida proveniente da solubilização do SO_2 a gotículas de água na atmosfera.^{36,37} Ao comparar os dois sítios as maiores médias de SO_4^{2-} foram obtidas no MP>1 de JC, o que pode estar relacionado a maior emissão de SO_2 decorrente da queima de combustível na rodovia próxima ao sítio de amostragem.

Tabela 9 - Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>1 de CV e JC no período chuvoso de 2012

Espécies	Média (ng m⁻³)	Mediana	Mín.- máx. (ng m⁻³)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período chuvoso – 2012 – MP>1 - CV					
Na⁺	132,94	125,00	53,42 - 247,22	54,99	41,37
NH₄⁺	348,67	254,09	117,52 - 1303,42	263,62	75,61
K⁺	86,22	69,93	13,89 - 320,51	72,32	83,88
Mg²⁺	29,79	27,78	n.d. - 128,21	20,46	68,66
Ca²⁺	1000,32	972,22	472,22 - 1730,77	315,54	31,54
Cl⁻	71,51	74,79	39,68 - 119,40	23,78	33,25
NO₃⁻	112,69	96,15	19,84 - 295,98	78,88	69,99
SO₄²⁻	163,07	182,55	19,84 - 395,30	101,39	62,18
PO₄³⁻	19,62	20,19	n.d. - 24,02	3,92	19,98
C₂O₄²⁻	35,97	41,33	n.d. - 70,83	19,45	54,08
Período chuvoso – 2012 – MP>1 - JC					
Na⁺	156,61	152,78	21,37 - 472,22	97,44	62,22
NH₄⁺	511,85	423,62	24,66 - 1549,15	352,74	68,92
K⁺	70,02	53,42	21,37 - 349,14	59,31	84,71
Mg²⁺	39,31	32,05	n.d. - 125,00	21,79	55,45
Ca²⁺	935,57	861,11	223,63 - 2211,54	482,90	51,62
Cl⁻	64,39	64,10	n.d. - 166,67	28,46	44,19
NO₃⁻	72,99	59,88	13,89 - 277,78	56,92	77,98
SO₄²⁻	301,19	246,26	32,05 - 1180,56	228,58	75,89
PO₄³⁻	34,74	34,87	n.d. - 76,24	23,56	67,80
C₂O₄²⁻	53,43	52,60	n.d. - 92,80	26,54	49,67

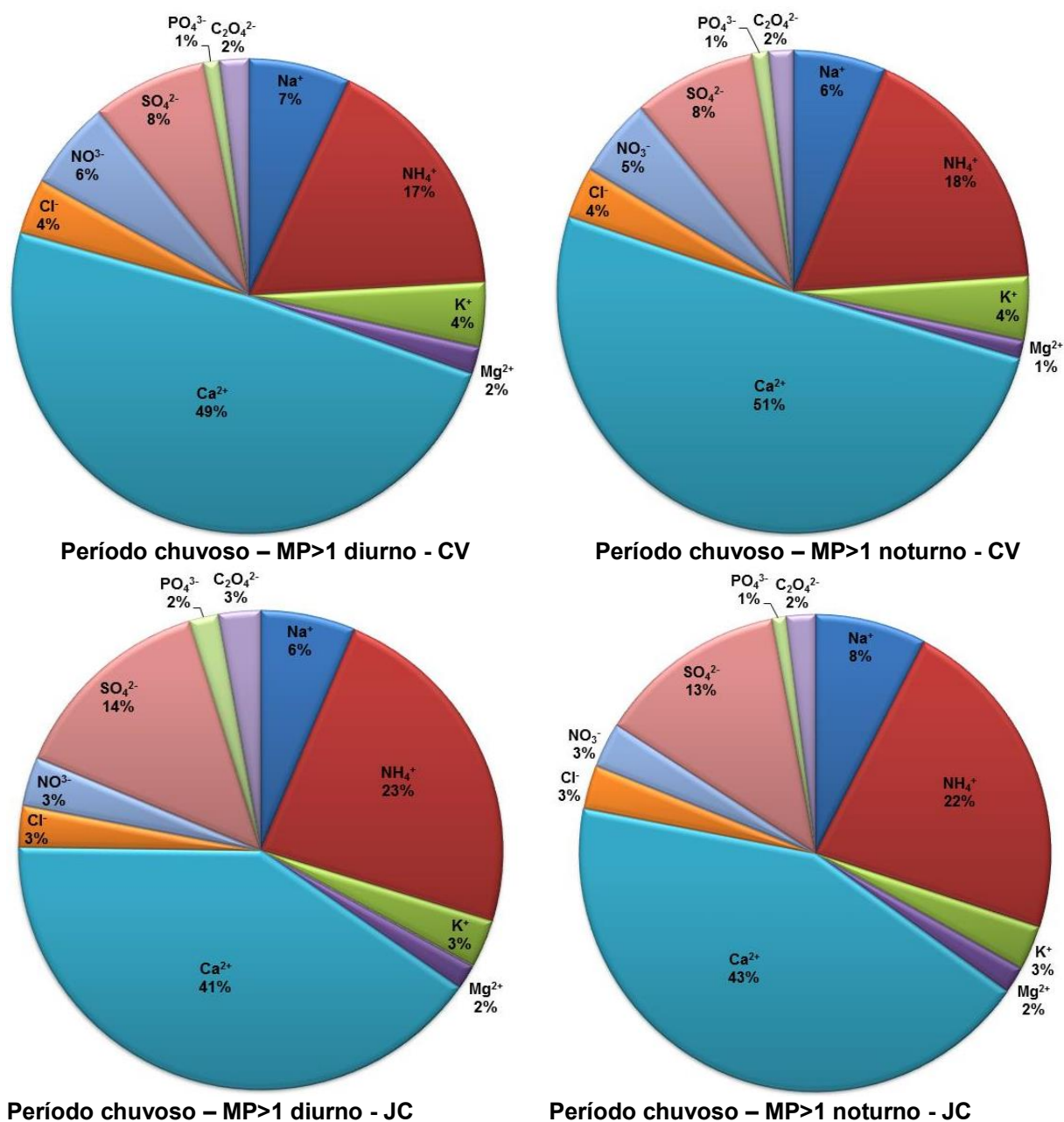


Figura 24 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>1 nos turnos diurnos e noturnos do período chuvoso de 2012.

A maior concentração de NH_4^+ em JC quando comparado ao MP>1 de CV, pode ter relação com fontes de emissão de NH_3 próximos ao sítio de amostragem. Além da queima de biomassa e de combustíveis que são indicadas dentre as principais fontes de emissão de NH_3 . A criação de gado para produção de carne e leite é uma atividade que tem chamado a atenção pela sua grande capacidade de emissão de amônia em todas as etapas dessa cadeia produtiva.^{28,29} Nesse contexto,

as maiores médias nas concentrações de NH_4^+ em JC podem ser justificadas pela proximidade deste sítio as grandes unidades de criação de bovinos e queima de combustível em maior escala.

Em $\text{MP} > 1$ de JC, comparando diurno e noturno, tem-se maior concentração percentual de NH_4^+ e SO_4^{2-} (Figura 24) para o diurno, concordante com maior concentração de SO_2 e HNO_3 na fase gasosa desse sítio. A origem do NH_4^+ pode ser explicada pela reação da amônia com os H_2SO_4 e HNO_3 , originados a partir de SO_2 e NO_2 , respectivamente.

As Figuras 25 e 26 mostram as trajetórias de massas de ar em relação aos focos de queimadas e incêndios florestais nos 3 últimos dias que antecederam as coletas com concentrações máximas e mínimas para as principais espécies determinadas. No período chuvoso pode ser observada baixa influência das queimadas em relação às concentrações máximas e mínimas das espécies em estudo em ambos os sítios. Uma vez que as principais massas de ar que chegam aos pontos amostrais nas coletas com amostras com concentrações máximas e mínimas não interceptam focos de queimadas e incêndios florestais.

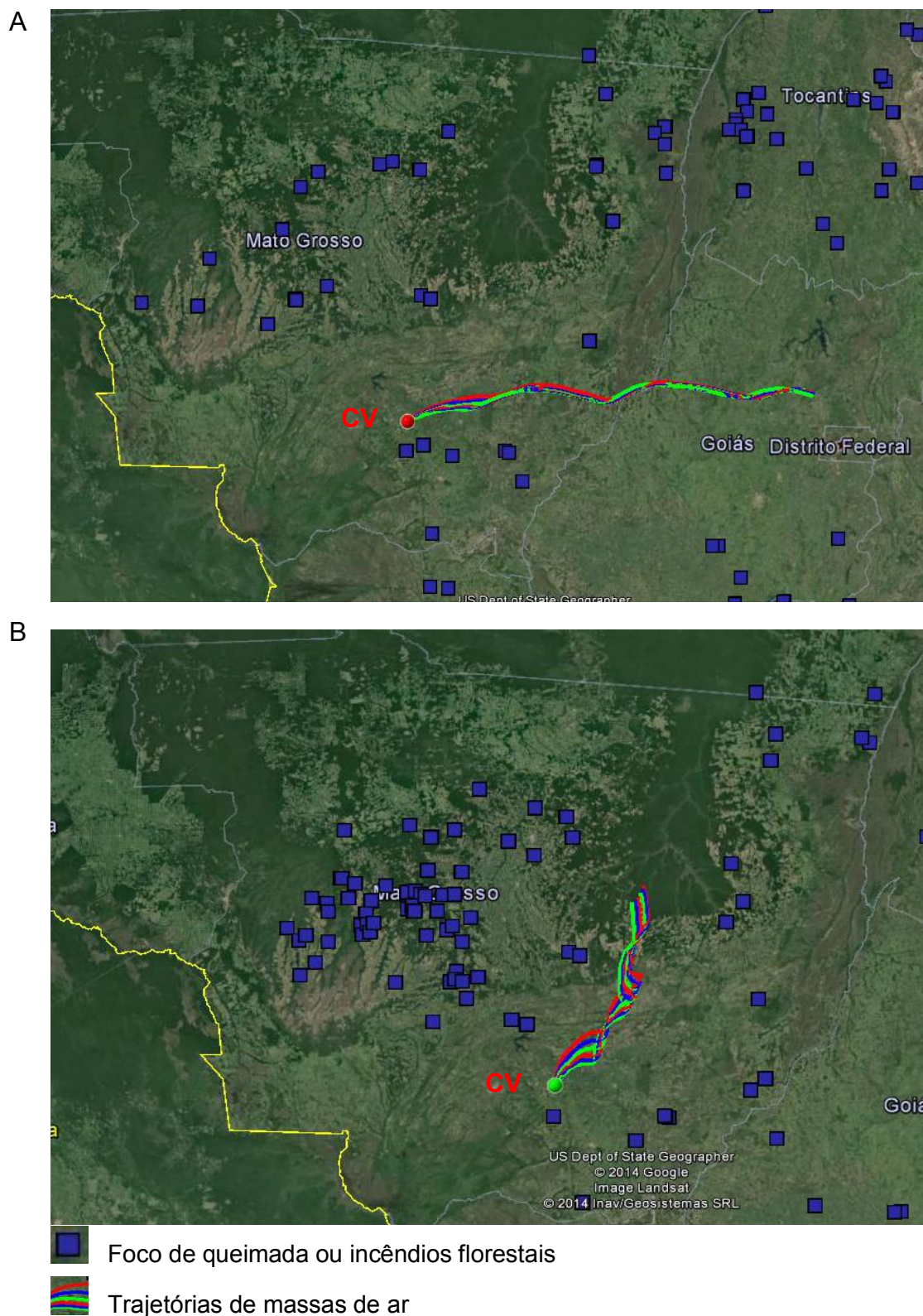


Figura 25 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período chuvoso.

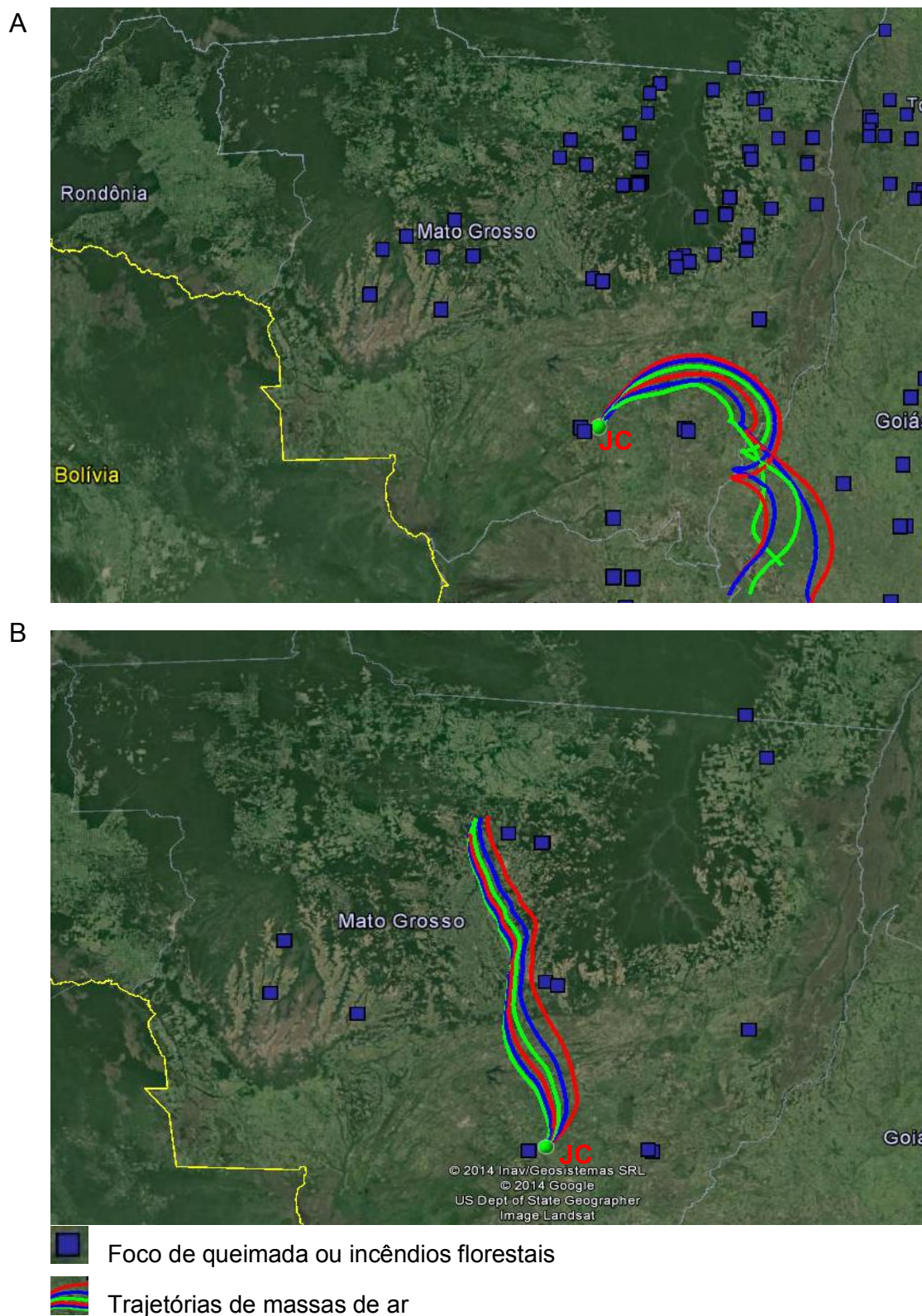


Figura 26 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período chuvoso.

4.2.3 Período seco

4.2.3.1 Distribuições das espécies iônicas no MP>12 do período seco de 2012

No período seco houve aumento nas concentrações das principais espécies iônicas de MP>12 de ambos os sítios, comparado ao período chuvoso. O que para a maioria das espécies pode estar relacionado ao número de queimadas e a menor remoção dessas espécies da atmosfera devido a ausência de chuva no período. Justifica neste sentido o aumento nas concentrações de espécies atribuídas a queima de vegetação como o K^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} .

Os ânions com maiores concentrações foram o NO_3^- no sítio CV e SO_4^{2-} em JC, Tabela 10. Sendo que neste último foi observado maior concentração de SO_4^{2-} em relação ao NO_3^- . O que pode ser justificado pela reação de H_2SO_4 , formado a partir do SO_2 , com superfície alcalina de MP>12. O HNO_3 , formado a partir do NO_2 , pode ocorrer em fase gasosa. O que possibilita sua reação com MP>12, justificando a sua presença nesta fração de MP, geralmente em concentrações mais elevadas que SO_4^{2-} . As maiores concentrações de SO_4^{2-} em JC quando comparado com CV pode ser atribuído à condição de maior emissão de SO_2 em JC.

A espécie iônica com maior concentração média em ambos os turnos foi o Ca^{2+} , Tabela 10. As maiores concentrações relativas (%), Figura 27, no turno diurno de ambos os sítios sugere a sua origem a partir de ressuspensão. A movimentação de veículos, máquinas agrícolas e manejo do solo agrícola são atividades predominantemente diurnas e pode contribuir para a produção de MP diurno em ambos os sítios.

Em CV foram observadas grandes variações entre as médias diurnas e noturnas para MP>12 na maioria das espécies analisadas. As maiores concentrações de Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- e $C_2O_4^{2-}$ foram obtidas para o período noturno. A diferença entre as médias concentrações diurna e noturna de Ca^{2+} é pequena, menor que 10%. Com valores próximos também para as concentrações máximas e mínimas no período. A concentração relativa, Figura 27, indica maior composição percentual Ca^{2+} para o turno diurno, devido ao aumento mais elevado nas concentrações das demais espécies nesse turno. O que pode sugerir atividades similares relacionados à ressuspensão de MP entre os turnos desse sítio.

Tabela 10 - Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>12 de CV e JC no período seco de 2012

Espécies	Média (ng m⁻³)	Mediana	Mín.- máx. (ng m⁻³)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período seco – 2012 – MP>12 - CV					
Na⁺	60,54	58,76	n. d. - 97,22	20,81	34,36
NH₄⁺	266,3	239,86	42,35 - 606,36	133,23	50,03
K⁺	183,28	173,86	58,06 - 361,84	84,90	46,32
Mg²⁺	81,64	92,48	n. d. - 148,46	43,48	53,26
Ca²⁺	1049,51	1016,12	435,36 - 1890,6	457,06	43,55
Cl⁻	77,25	74,69	14,24 - 219,66	51,55	66,73
NO₃⁻	297,31	307,38	74,26 - 513,26	139,16	46,81
SO₄²⁻	118,81	117,07	19,84 - 366,6	72,59	61,09
PO₄³⁻	272,75	262,04	47,18 - 417,21	112,55	41,27
C₂O₄²⁻	136,86	137,47	15,61 - 331,64	77,59	56,69
Período seco – 2012 – MP>12 - JC					
Na⁺	177,50	154,72	50,73 - 452,34	110,04	62,00
NH₄⁺	200,47	174,89	59,89 - 439,38	108,20	53,97
K⁺	279,42	252,27	84,33 - 519,61	130,44	46,68
Mg²⁺	127,14	130,11	32,17 - 265,61	55,32	43,51
Ca²⁺	1927,07	1869,59	612,11 - 3990,76	992,05	51,48
Cl⁻	143,40	140,56	51,21 - 457,90	88,72	61,87
NO₃⁻	353,74	300,09	122,76 - 632,98	154,43	43,66
SO₄²⁻	464,90	388,21	132,82 - 886,24	242,51	52,16
PO₄³⁻	344,66	308,10	141,08 - 709,65	145,67	42,26
C₂O₄²⁻	119,11	105,00	30,02 - 276,48	61,49	51,63

Em JC foram encontradas as maiores concentrações de médias de Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ e C₂O₄²⁻ para o período diurno. O aumento mais expressivo foi para Ca²⁺, que a média diurna correspondeu aproximadamente 3 vezes a encontrada no noturno. O que sugere que a atividade de ressuspensão tem

importante contribuição para a presença dessas espécies no MP atmosférico desse turno.

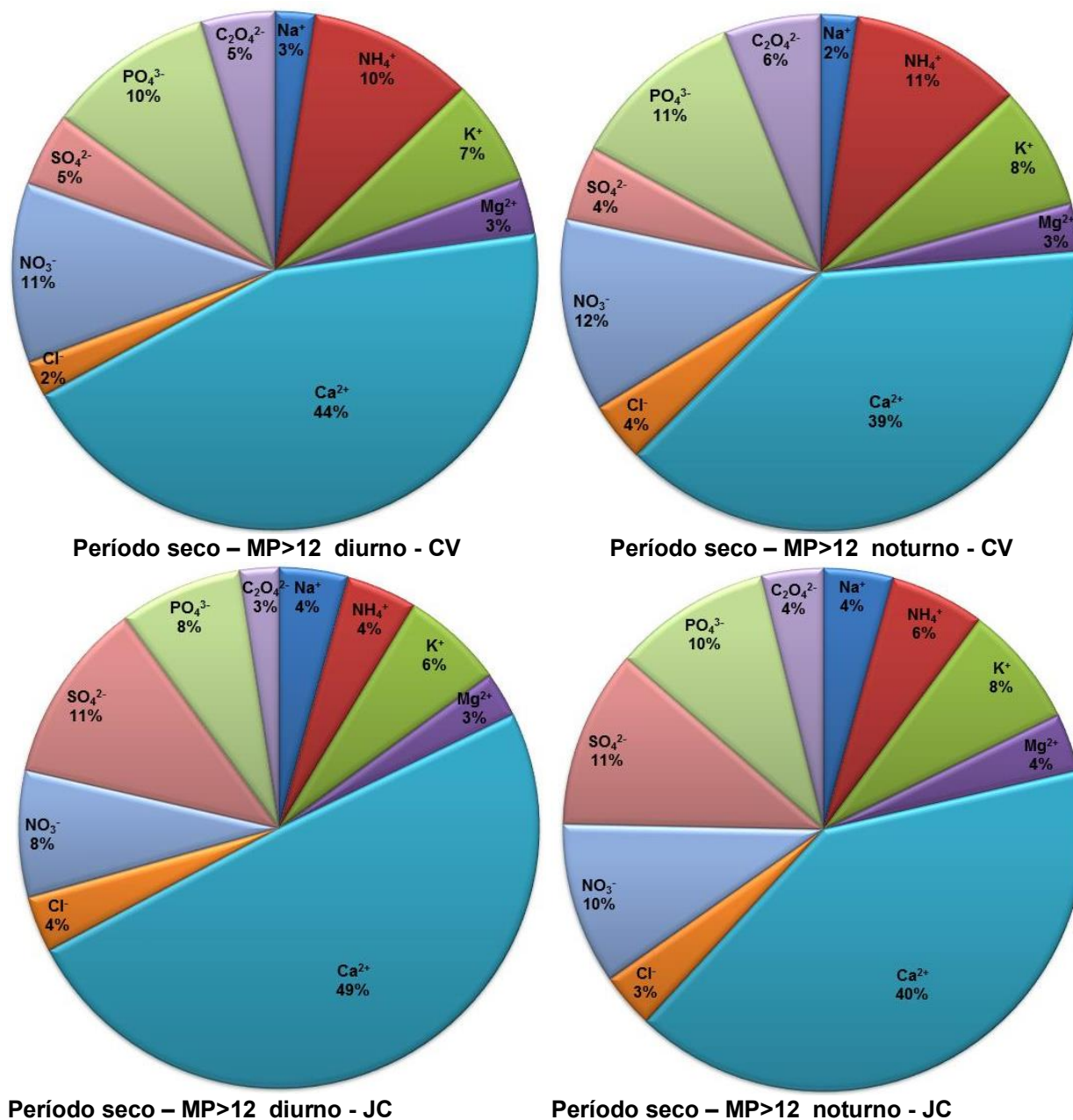


Figura 27 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>12 nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2012.

4.2.3.2 Distribuições das espécies iônicas no MP>1 do período seco de 2012

As distribuições das concentrações médias das espécies analisadas dos dois sítios não apresentaram grandes diferenças entre si. As maiores diferenças foram

observadas para NH_4^+ , K^+ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, que foram maiores em CV. Que pode ser indicativo que este sítio tenha maior influencia de queima de vegetação. Colabora com esta proposição a tendência de MP oriundos de queima de vegetação apresentar concentrações mais elevadas de SO_4^{2-} em comparação a NO_3^- .^{37,100} Outra justificativa para maiores concentrações médias de SO_4^{2-} em relação a NO_3^- no MP>1 pode ser dado pela oxidação do SO_2 ocorrer predominantemente em meio aquoso e o H_2SO_4 formado reagir preferencialmente com MP>1. Enquanto o HNO_3 , formado a partir do NO_2 , ocorre também em fase gasosa e assim tende a reagir com superfície alcalina de MP>12. Esta justificativa parece menos provável para a formação de SO_4^{2-} em CV, em função da baixa concentração de SO_2 encontrada para este sítio (Tabela 5). Em JC está última justificativa encontra maior aplicação, dada a maior concentração de SO_2 e maiores concentração média de NO_3^- em MP>12 (Tabela 10) em comparação com o MP>1 do mesmo período (Tabela 11).

As concentrações médias entre os turnos diurnos e noturnos de ambos os sítios não apresentaram grandes variações. Exceto para a concentração média de Ca^{2+} em JC, onde a concentração diurna dessa espécie representou o dobro da noturna. Enquanto que para CV as concentrações médias diurna e noturna de Ca^{2+} foram semelhantes. Nas concentrações relativas, Figura 28, observa redução de Ca^{2+} no noturno de ambos os sítios. A justificativa pode ser a diminuição de atividades relacionada à ressuspensão nesse turno.

Em ambos os sítios foram encontrados concentrações médias noturnas levemente maiores para NO_3^- , SO_4^{2-} e K^+ . Essa tendência também foi observada na concentração relativa, Figura 28. O que pode ser indicativo de maior influencia de emissões de queimadas locais e/ou importações de outras regiões nesse turno. As contribuições de emissões locais podem ser acentuadas pela diminuição da velocidade do vento nesse turno, o que dificulta a dispersão dessas espécies. A diminuição da temperatura no turno noturno e a variações da camada limite atmosférica podem ter contribuições para as concentrações encontradas.

As concentrações relativas das espécies no MP>1 de ambos os sítios e turnos tiveram pequenas diferenças. Onde em CV parece mais atuante a contribuição das queimadas na formação do SO_4^{2-} . Em JC a presença dessa espécie pode ter contribuição considerável da reação de SO_2 , com sua incorporação no MP. Colabora neste sentido a maior a maior concentração relativa de NH_4^+ no período noturno, que pode estar relacionado ao aumento de umidade no turno.

Representando maior formação de H_2SO_4 , a partir de SO_2 , com reação de neutralização com NH_3 atmosférica, formando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na fase particulada. Razão de encontrar maiores concentrações noturnas para NH_4^+ e SO_4^{2-} .

Tabela 11 - Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>1 de CV e JC no período seco de 2012

Espécies	Média (ng m⁻³)	Mediana	Mín.- máx. (ng m⁻³)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período seco – 2012 – MP>1 - CV					
Na⁺	77,49	69,45	n. d. - 162,78	31,84	41,09
NH₄⁺	764,25	464,85	152,08 - 2149,46	582,65	76,24
K⁺	485,59	362,28	132 - 1811,61	370,46	76,29
Mg²⁺	35,23	32,82	13,89 - 118,61	20,8	59,05
Ca²⁺	853,77	814,55	273,17 - 1587,3	388,17	45,47
Cl⁻	32,57	21,02	n. d. - 101,93	29,87	91,71
NO₃⁻	294,08	292,85	82,56 - 460,5	111,91	38,05
SO₄²⁻	800,03	440,78	256,33 - 2265,85	617,93	77,24
PO₄³⁻	99,34	93,18	30,24 - 237,42	47,55	47,87
C₂O₄²⁻	304,31	214,93	93,18 - 862,18	224,95	73,92
Período seco – 2012 – MP>1 - JC					
Na⁺	100,14	88,26	57,85 - 183,13	31,74	31,70
NH₄⁺	629,23	469,66	224,27 - 1278,71	344,99	54,83
K⁺	382,11	273,77	144,77 - 1095,54	245,58	64,27
Mg²⁺	64,2	60,99	19,28 - 130,45	30,21	47,06
Ca²⁺	830,09	734,57	252,41 - 1329,74	322,94	38,90
Cl⁻	55,27	51,10	24,62 - 123,49	21,86	39,56
NO₃⁻	246,87	209,44	147,61 - 560,25	106,36	43,08
SO₄²⁻	899,44	696,02	331,05 - 1940,36	508,93	56,58
PO₄³⁻	226,72	93,89	n. d. - 770,96	253,84	111,96
C₂O₄²⁻	73,48	59,24	n. d. - 208,58	56,33	76,67

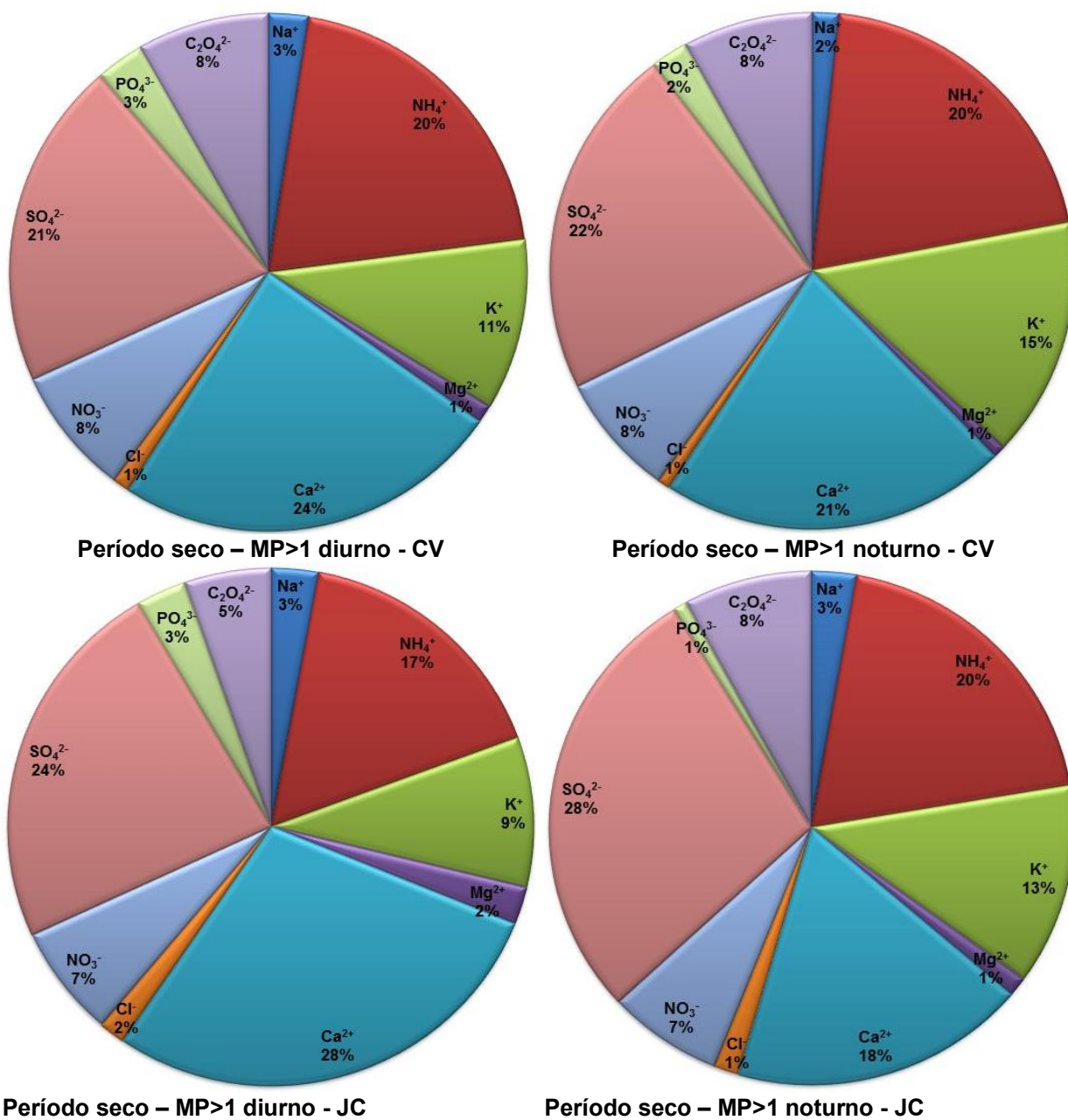


Figura 28 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>1 nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2012.

As Figuras 29 e 30 mostram as trajetórias de massas de ar em relação aos focos de queimadas e incêndios florestais nos 3 últimos dias que antecederam as coletas com concentrações máximas e mínimas para as principais espécies determinadas. No período seco de 2012 a influência das queimadas nas concentrações das espécies determinadas neste estudo possivelmente venha de atividades de queima fora dos municípios dos sítios amostrais e até Estado de Mato Grosso. Observa nas coletas com concentrações máximas em ambos os sítios que as massas de ar interceptam um maior número de focos de queimadas e incêndios florestais. Em CV isso ocorre dentro do próprio Estado, enquanto que as massas de ar que chegaram a JC são provenientes do Paraguai passando pelo Estado de Mato Grosso do Sul.

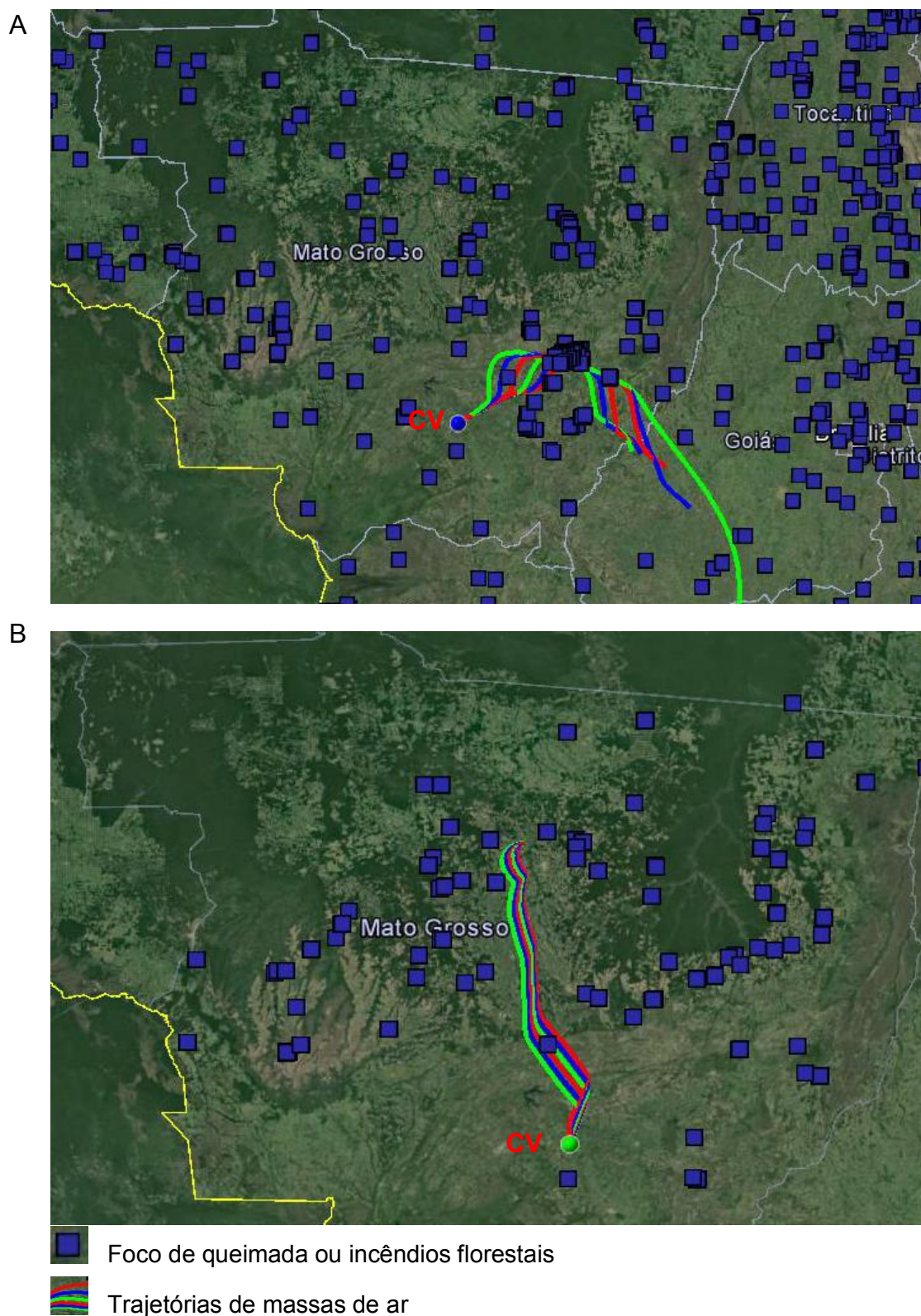


Figura 29 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2012.

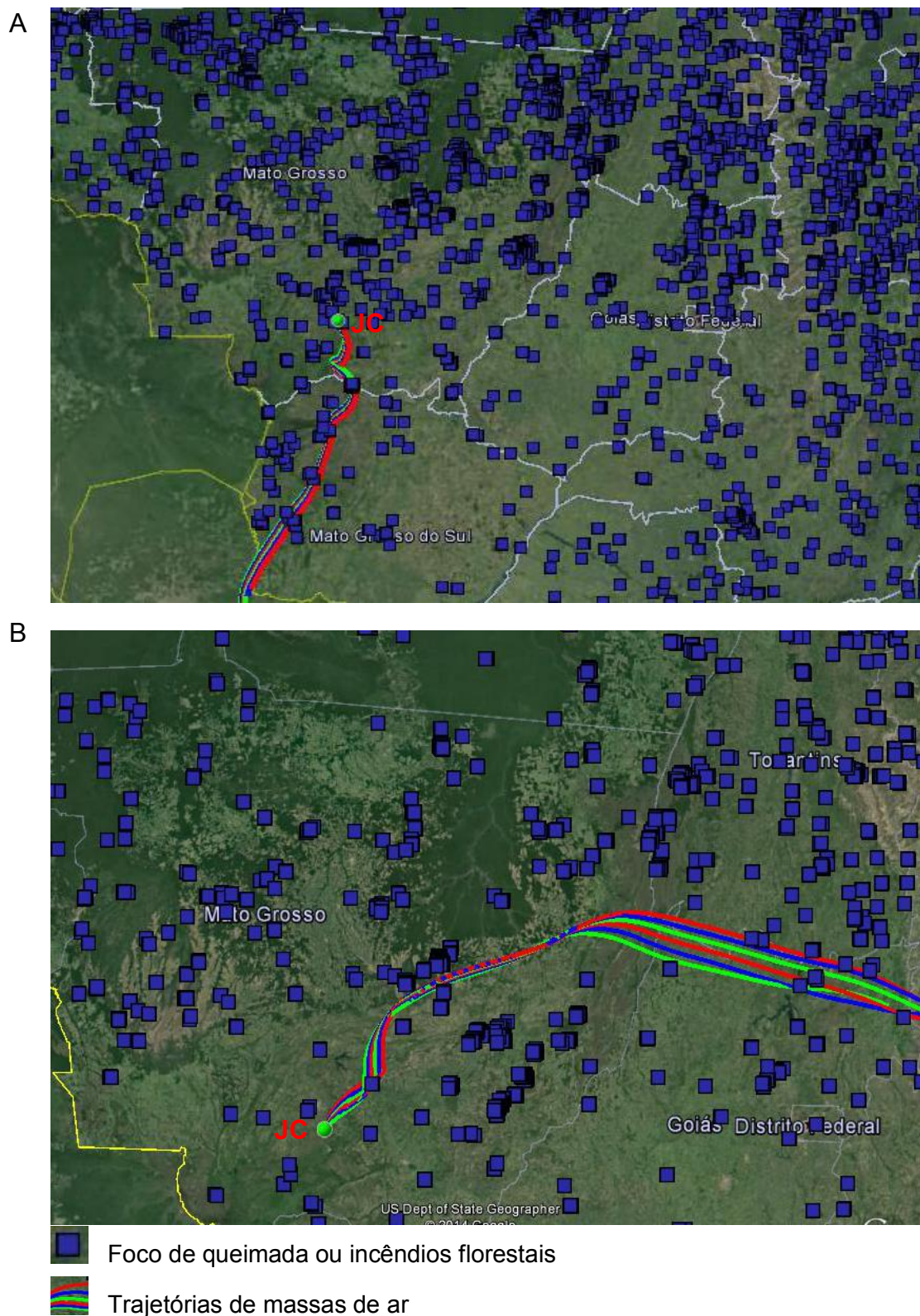


Figura 30 – Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2012.

4.2.3.3 Distribuições das espécies iônicas no MP>12 do período seco de 2013

No período seco de 2013 houve diminuição em torno de 40% do número de queimadas e incêndios florestais no Estado de Mato Grosso. O que pode ter contribuído para reduzir as concentrações da maioria das espécies estudada em ambos os sítios, Tabela 12.

Em ambos os sítios foram observadas diferenças consideráveis nas concentrações médias de NH_4^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e SO_4^{2-} entre os períodos secos de 2012 e 2013. Em ambos os sítios a redução de NH_4^+ e K^+ entre os dois períodos secos foram semelhantes, maior que 70% para ambas as espécies. Com aumento do desvio padrão relativo para NH_4^+ em 2013 e suas concentrações máximas equivalendo aproximadamente a 5 vezes as médias em ambos os sítios. A concentração média de NO_3^- não apresentou diferença acentuada entre os dois períodos secos. Observa-se em 2013 que essa menor diferença na concentração desta espécie pode ser atribuída aos altos valores máximos encontrados para esse íon nos dos sítios. Sendo estes valores máximos maiores que os de 2012 e contribuíram para a elevação do desvio padrão. Em CV as concentrações máximas ocorreram em datas e turnos diferentes. O maior valor para NO_3^- foi encontrado no turno noturno, em semana com elevado número de queimada no Estado, baixa umidade relativa do ar e ventos lentos. Sendo observado nesse turno concentração de HNO_3 acima da média do período. Enquanto que a máxima de SO_4^{2-} foi no turno diurno, em semana com grande numero de queimadas, elevada umidade relativa do ar, ventos com velocidade mediana e baixa temperatura. Não sendo observado nesta data elevação na concentração de SO_2 . Sugerindo que a presença de SO_4^{2-} em MP>12 deste sítio tenha sua emissão a partir de queimadas locais ou regiões próximas. Dado que a capacidade de transporte do MP>12 é limitada a pequenas distancias, em função da maior ação da força gravitacional.

Em JC os valores máximos de NO_3^- e SO_4^{2-} coincidiram entre si em mesma data e turno. Foram encontradas em noite com valores médios de umidade relativa do ar, temperatura e velocidade do vento. Inserida em semana com números medianos de queimadas. As concentrações máximas de NO_3^- e SO_4^{2-} em MP>12 de JC coincidem com as máximas de HNO_3 e SO_2 em fase gasosa para este sítio.

Em ambos os sítios as concentrações médias de NO_3^- em MP>12 foram maiores que as encontradas para SO_4^{2-} . Resultado justificado pela possibilidade do

HNO₃ se apresentar na fase gasosa com possibilidade de reagir com superfície básica de MP>12, o que pode ser a explicação para maior concentração NO₃⁻. A maior concentração de SO₄²⁻ em JC em comparação com CV pode estar relacionado a maior concentração de SO₂ em JC.

Tabela 12 - Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>12 de CV e JC no período seco de 2013

Espécies	Média (ng m⁻³)	Mediana	Mín.- máx. (ng m⁻³)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período seco – 2013 – MP>12 - CV					
Na⁺	55,45	51,39	n. d. - 240,04	46,72	84,26
NH₄⁺	61,9	46,44	8,52 - 288,75	50,69	81,89
K⁺	34,29	29,56	9,35 - 122,16	19,14	55,82
Mg²⁺	69,53	54,81	n. d. - 306,05	53,9	77,52
Ca²⁺	560,17	500,07	123,67 - 1650,2	279,34	49,87
Cl⁻	29,81	22,075	3,67 - 156,41	27,22	91,33
NO₃⁻	206,64	202,48	24,04 - 614,45	114,85	55,58
SO₄²⁻	47,93	42,51	15,44 - 215,06	30,99	64,65
PO₄³⁻	71,48	67,27	38,47 - 162,02	25,45	35,61
Período seco – 2013 – MP>12 - JC					
Na⁺	60,45	44,94	9,43 - 241,28	52,47	86,8
NH₄⁺	175,53	79,42	14,42 - 846,7	192,92	109,9
K⁺	68,64	57,54	10,31 - 267,42	52,56	76,57
Mg²⁺	107,22	79,07	8,68 - 370,24	79,47	74,12
Ca²⁺	1023,2	817,57	171,59 - 3516	769,6	75,22
Cl⁻	55,02	43,08	12,43 - 197,41	40,96	74,44
NO₃⁻	227,99	186,33	35,57 - 974,64	171,98	75,43
SO₄²⁻	129,24	78,03	22,02 - 835,86	139,81	108,17
PO₄³⁻	136,41	138,6	48,62 - 327,55	69,9	51,25
C₂O₄²⁻	92,39	82,76	37,5 - 269,54	55,56	60,14

As distribuições das concentrações relativas entre os turnos diurnos e noturnos em CV são muito semelhantes. Com pequenas variações percebidas para o NH_4^+ e Ca^{2+} entre os turnos desse sítio. A concentração relativa de NH_4^+ se apresenta levemente maior no noturno, enquanto o Ca^{2+} maior no diurno. Em JC as diferenças nas concentrações relativas são mais expressivas. As maiores concentrações relativas de NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ foram maiores no turno noturno, sugerindo maior influência das queimadas nesse turno.

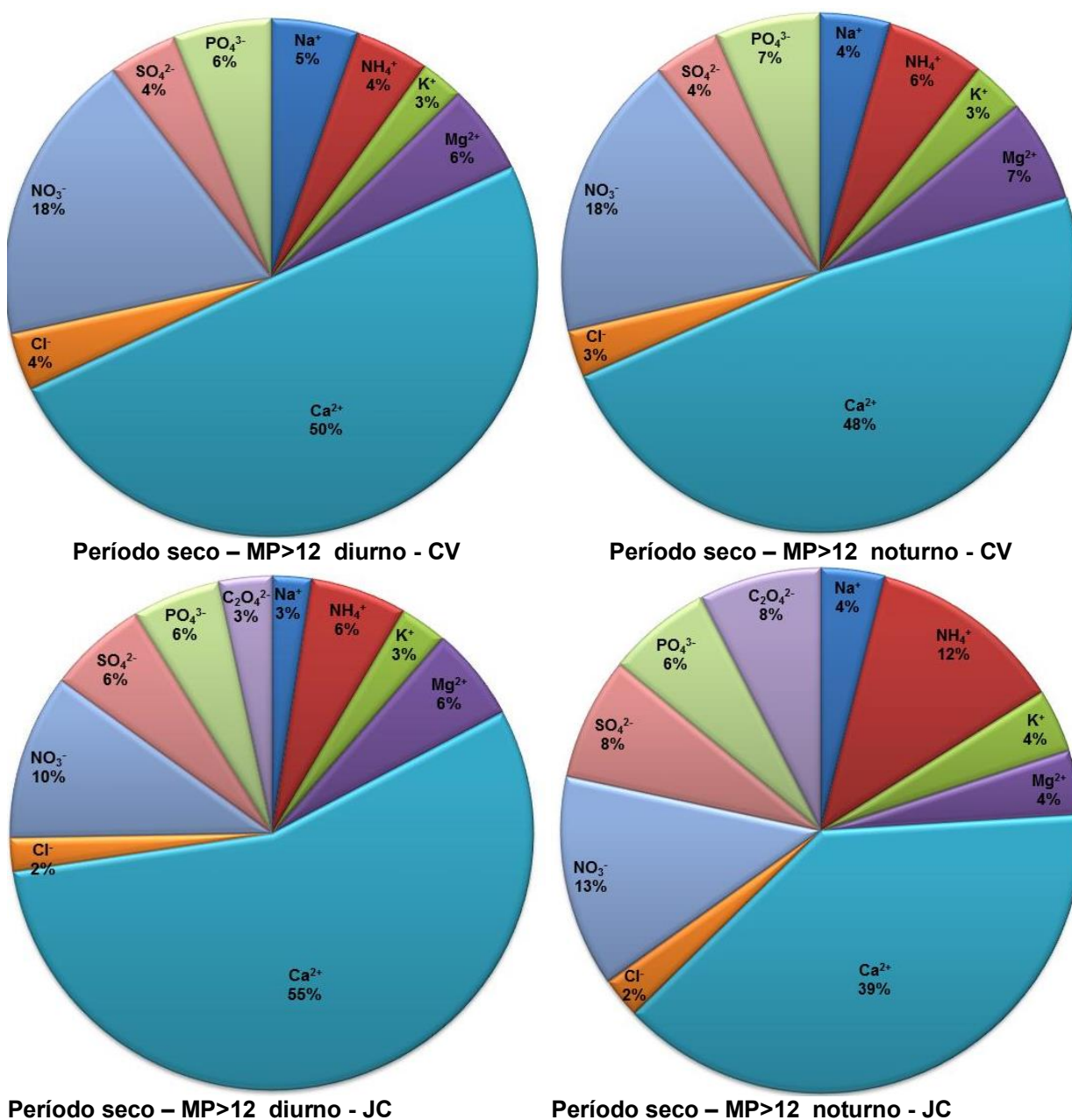


Figura 31 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>12 nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2013.

4.2.3.4 Distribuições das espécies iônicas no MP>1 do período seco de 2013

Em ambos os sítios foram encontrados no período seco de 2013 concentrações menores que as encontrados para 2012 para os seguintes íons: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Tabela 13). Em CV a concentração média de K^+ , espécie atribuída principalmente a queima de vegetação, reduziu a menos de um terço do obtido no período seco de 2012. Em JC a média de K^+ no período seco de 2013 correspondeu a menos de um quinto do valor encontrado em 2012. Observações que reforçam a influencia das queimadas ocorridas no Estado nos sítios estudados. Mesmo que estes sítios não registrem número expressivo de queimadas, pode ocorrer importações das emissões de queimadas ocorridas em outras regiões do Estado.

Em CV a diminuição do SO_4^{2-} apresentou redução para menos da metade do valor encontrado para esta espécie no período seco de 2012. A mesma diferença não foi observada para o NO_3^- neste sítio que teve as suas médias bem próximas nos dois períodos secos estudados. Com a maior média de NO_3^- , o máximo da concentração e maior desvio padrão para o turno noturno. Estas observações podem ser indicativas que além das queimadas exista fontes adicionais de NO_3^- atuando neste sítio. Ou ainda queimadas ocasionais de materiais diferentes, que segundo a literatura a queima de tipos diferentes de vegetações produz padrões diferenciados de emissões.^{37,100} Uma terceira proposição seria a formação do NO_3^- a partir da neutralização de HNO_3 pela amônia. Justificativa reforçada pela manutenção de concentrações semelhantes para HNO_3 nos 2 períodos secos analisados, 2012 e 2013. O NH_3 não foi quantificado neste estudo, mas entende o sítio CV com atividades tidas como emissoras em potenciais desse gás, como a criação de suínos e aves.

Em relação à presença de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, em ambos os sítios houve redução na concentração desta espécie a ponto de não permitir ser quantificado na maioria das amostras do período. O $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a partir do ácido oxálico que é o membro mais abundante dos ácidos dicarboxílicos presentes no MP atmosférico.¹⁰⁵ A sua presença na atmosfera pode ser resultante de emissão primaria associada à combustão de combustíveis fósseis, a queima de biomassa e principalmente, como resultado de reações fotoquímicas envolvendo compostos orgânicos voláteis.¹⁰⁵ Na atmosfera o ácido oxálico pode reagir com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ formando composto pouco

solúvel (CaC_2O_4), liberando HNO_3 que por sua vez reagem com CaCO_3 formando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, resultando em mistura de sais de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaC}_2\text{O}_4$ no MP.¹⁰⁸

Tabela 13 - Resumo estatístico das concentrações das espécies iônicas encontradas em MP>1 de CV e JC no período seco de 2013

Espécies	Média (ng m^{-3})	Mediana	Mín.- máx. (ng m^{-3})	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Período seco – 2013 – MP>1 - CV					
Na^+	49,90	38,87	9,71 - 278,51	42,82	85,82
NH_4^+	398,14	339,94	102,71 - 1228,5	242,95	61,02
K^+	118,37	96,25	15,91 - 405,89	84,46	71,35
Mg^{2+}	24,97	19,18	n.d. - 112,09	22,25	89,13
Ca^{2+}	375,75	334,69	82,47 - 1451,7	218,24	58,08
Cl^-	42,97	32,185	10,58 - 135,31	34,48	80,23
NO_3^-	226,53	199,54	28,72 - 806,07	147,94	65,31
SO_4^{2-}	276,98	240,24	71,19 - 783,1	152,74	55,14
PO_4^{3-}	132,54	99,215	35,65 - 572,46	103,17	77,84
Período seco – 2013 – MP>1 - JC					
Na^+	59,08	49,07	n. d. - 164,11	41,53	70,3
NH_4^+	185,63	191,19	17,41 - 558,86	144,57	77,88
K^+	75,22	62,555	7,68 - 306,19	62,78	83,46
Mg^{2+}	100,59	51,885	13,44 - 345,34	93,82	93,27
Ca^{2+}	914,35	626,67	132,35 - 3913,6	793,61	86,79
Cl^-	13,92	11,285	n. d. - 55,85	11,72	84,21
NO_3^-	106,02	106,94	13,45 - 242,9	63,15	59,56
SO_4^{2-}	282,99	265,75	53,26 - 607,45	133,48	47,17
PO_4^{3-}	101,18	85,045	n. d. - 416,67	74,8	73,93

Em JC a concentração média de Ca^{2+} no MP>1 do período seco de 2013 foi maior que 2012 no mesmo período. Com a maior média encontrada para o turno diurno, equivalente ao dobro da média noturna. Condição que pode ser indicativa de atividades ligadas a ressuspensão de partícula do solo, concordante com maior

contribuição no diurno. Dada a proximidade do sítio amostral JC a rodovia com maior intensidade de veículo no diurno.

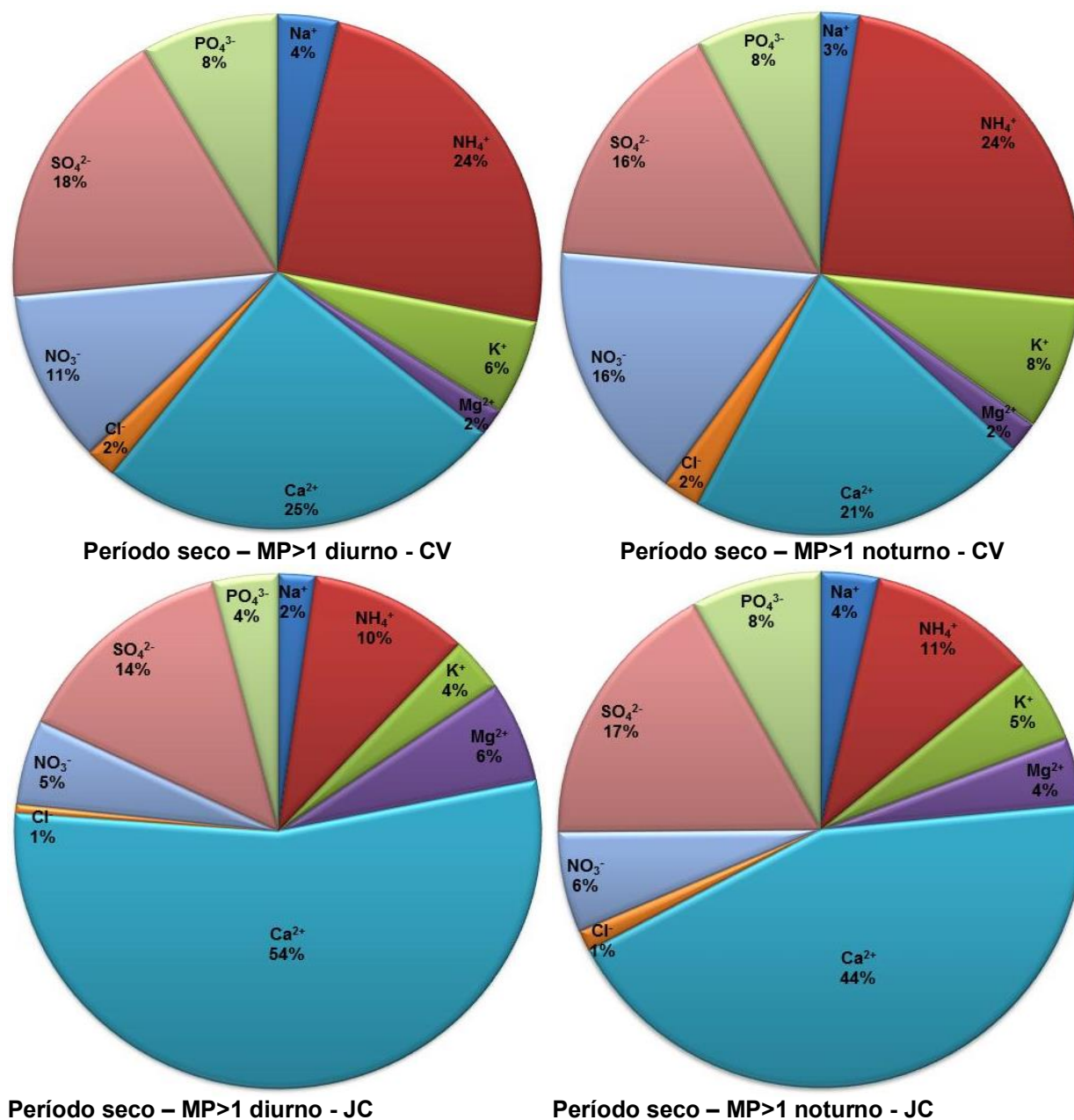


Figura 32 - Concentração relativa (%) das espécies químicas amostradas no MP>1 nos turnos diurnos e noturnos do período seco de 2013.

As concentrações relativas apresentaram características diferentes entre os dois sítios, Figura 32. Em CV foram encontrados menores valores percentuais para Ca^{2+} que em JC. As concentrações percentuais de Ca^{2+} em JC foram maiores que 50% e 40% nos turnos diurno e noturno,

respectivamente. Concordante com maior atividade de ressuspensão no turno diurno.

É possível perceber a partir da composição relativa que em CV tem $MP > 1$ com a composição iônica mais variada, provavelmente pela atuação maior diversidade de fontes. Em CV a predominância de Ca^{2+} pode indicar intensa atividade de ressuspensão, que pode ser atribuído ao trânsito na rodovia. O que pode ser considerado também como fonte coadjuvante para a presença de NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ deste sítio.

As Figuras 33 e 34 mostram as trajetórias de massas de ar em relação aos focos de queimadas e incêndios florestais nos 3 últimos dias que antecederam as coletas com concentrações máximas e mínimas para as principais espécies determinadas. Observa-se semelhança entre os períodos secos de 2012 e 2013, em relação as trajetórias das principais massas de ar que chegam nos sítios amostrais nas coletas de amostras com concentração máxima e mínima. Assim como em 2012, a influência das queimadas nas concentrações das espécies determinadas neste estudo possivelmente venha de atividades de queima fora dos municípios dos sítios amostrais e até Estado de Mato Grosso. Observa nas coletas com concentrações máximas em ambos os sítios que as massas de ar interceptam um maior número de focos de queimadas e incêndios florestais. Em CV isso ocorre dentro do próprio Estado, enquanto que as massas de ar que chegaram a JC são provenientes do Paraguai passando pelo Estado de Mato Grosso do Sul.

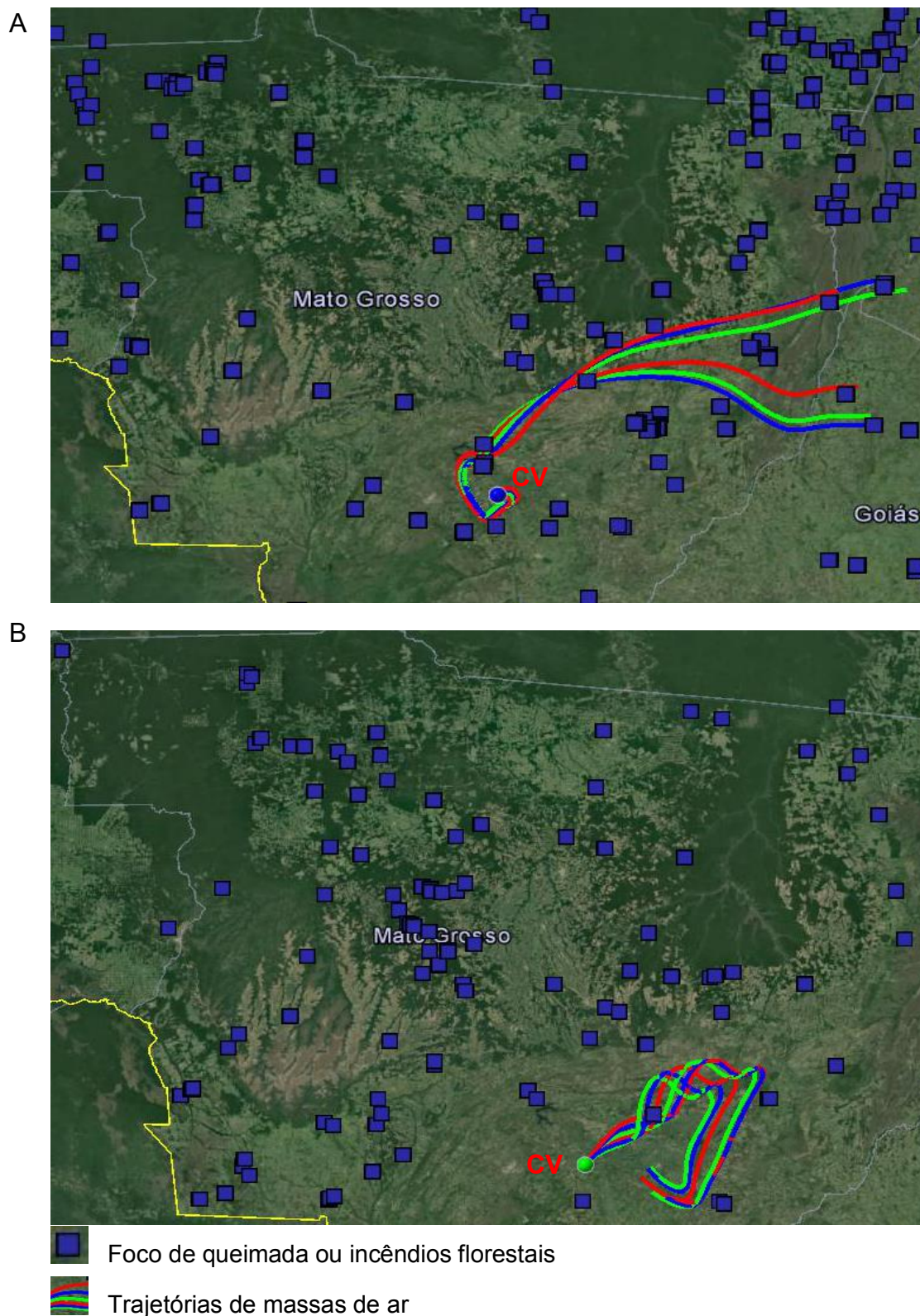


Figura 33 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a CV nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2013.

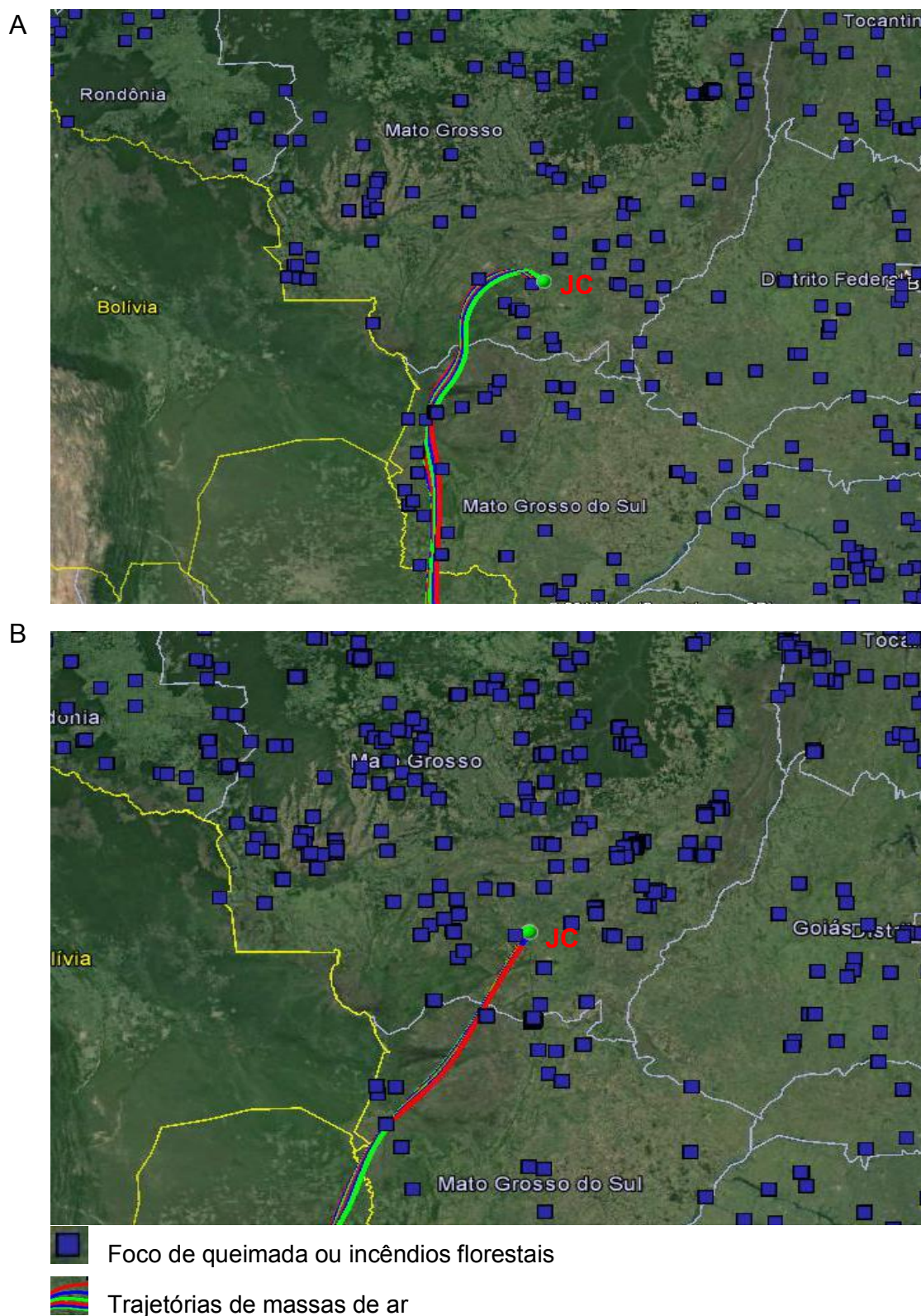


Figura 34 - Trajetórias de massas de ar que chegaram a JC nos turnos onde foram obtidas amostras com concentração máxima para a maioria das espécies determinadas (A), e mínimas (B) do período seco 2013.

4.2.4 Comparações das espécies de N, K e S em MP dos períodos chuvoso e seco

As concentrações médias de NH_4^+ em CV foram maiores no período seco de 2012 em ambas as frações e turnos. Com concentrações de MP>12 do período seco de NH_4^+ de ambos os turnos de CV sendo menores que do período chuvoso. As médias das concentrações encontradas MP>1 foram maiores que as encontradas em MP>12. Com elevações no período seco de 2012 e valores similares nos períodos chuvoso e seco de 2013.

Em JC houve aumento na concentração de NH_4^+ em MP>12 no turno diurno do período seco de 2012. As concentrações de ambos os turnos dessa fração de MP no período seco de 2013 foram maiores que as do período chuvoso. No MP>1 em ambos os turnos as maiores concentrações foram obtidas para o período seco de 2012. Sendo que as médias de ambos os turnos de JC no período seco de 2013 ficaram abaixo do período chuvoso.

Os maiores valores de concentração de NH_4^+ em ambos os sítios, frações e turnos no período seco de 2012 foram obtidos em dias de coletas inseridos em semanas com registro de elevado numero de focos de queimadas. Enquanto que no período seco de 2013 não foi observado essa relação tão claramente para nenhum sítio ou fração. A justificativa pode ser que em período com intensa atividade de queima, como em 2012, esta pode influenciar consideravelmente na formação desta espécie no MP>12 e fino. Na diminuição ou ausência de queima a contribuição predominante para o MP>12 pode ser a ressuspensão. No período chuvoso a umidade relativa do ar pode favorecer a formação de NH_4^+ , o que explica concentrações similares em MP>1 de CV entre os períodos chuvoso e seco de 2013. As maiores médias em MP>1 chuvoso de JC em relação ao período seco de 2013 pode ter a mesma justificativa. Outra possibilidade é que com solo úmido e calor, a ação de bactérias que emitem amônia é maior. Esta amônia na atmosfera reage com espécies acidas e forma o íon amônio.

As maiores concentrações de K^+ em ambos os sítios e frações foram encontradas no período seco de 2013. O íon potássio é emitido principalmente pela queima de biomassa. Em CV foram encontradas concentrações mais elevadas no noturno para ambas às frações de MP nos períodos chuvoso, seco de 2012 e seco

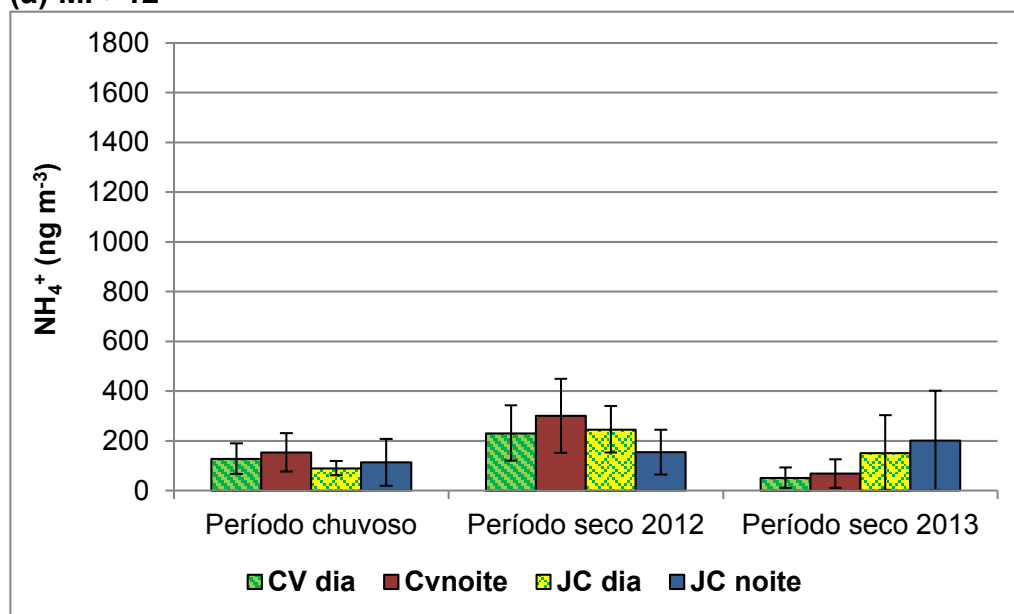
de 2013. No MP>12 a maior diferença entre diurno e noturno foi no período seco de 2013. Para o MP>1 as concentrações médias noturnas foram maiores que as diurnas em 36% nos dois períodos secos avaliados.

Em JC a maior média diurna de K^+ no MP>12 foi no período seco de 2012. As médias de K^+ no período seco de 2013 foram semelhantes às obtidas no período chuvoso de 2012. A maior média de K^+ no MP>1 foi encontrada no noturno do período seco de 2012. Sendo esta superior em mais de duas vezes a média de K^+ do MP>1 do período seco de 2013.

A presença de K^+ no MP>12 pode estar relacionada predominantemente a ressuspensão de partícula de solo. Possivelmente com contribuição adicional de queimadas. Com a atividade de ressuspensão sendo a justificativa possível para maior média de K^+ ter sido obtida em JC diurno. No MP>1 a maior contribuição possivelmente tenha origem nas queimadas. MP com maior tempo de residência em relação ao MP>12, razão que pode justificar maior concentração noturna nos períodos secos.

O NO_3^- representa uma fração significativa das espécies nitrogenadas totais na troposfera. Devido a volatilidade do ácido nítrico (HNO_3) este pode ser o precursor do NO_3^- presente no aerossol, desta forma ele pode se distribuir entre as fases gasosa e particulada da atmosfera. NO_3^- formado na superfície de MP pode evaporar como HNO_3 para a fase gasosa se o meio for ácido, enquanto o NO_3^- da fase gasosa pode condensar sobre as partículas com características básicas.^{108,109} Em ambos os sítios e nos três períodos avaliados as maiores médias de NO_3^- foram obtidas para o MP>12. A justificativa para esse resultado pode ser contribuições da incorporação de HNO_3 gasoso nessa fração que contem íon Ca^{+2} possivelmente na forma de $CaCO_3$ que possui características básicas. Colabora nesse sentido a maior média encontrada no MP>12 de JC. Sítio com aparente maior atividade de ressuspensão e com maior concentração de HNO_3 na fase gasosa. Em CV não foi observado grande diferença nas médias de ambas as frações entre os dois períodos secos estudados. Situação que pode indicar outras fontes, além das queimadas e atividades de ressuspensão para esse sítio. O que pode representar para esta fração a importante função de diminuir a acidez atmosfera pela incorporação de gases ácidos.

(a) MP>12



(b) MP>1

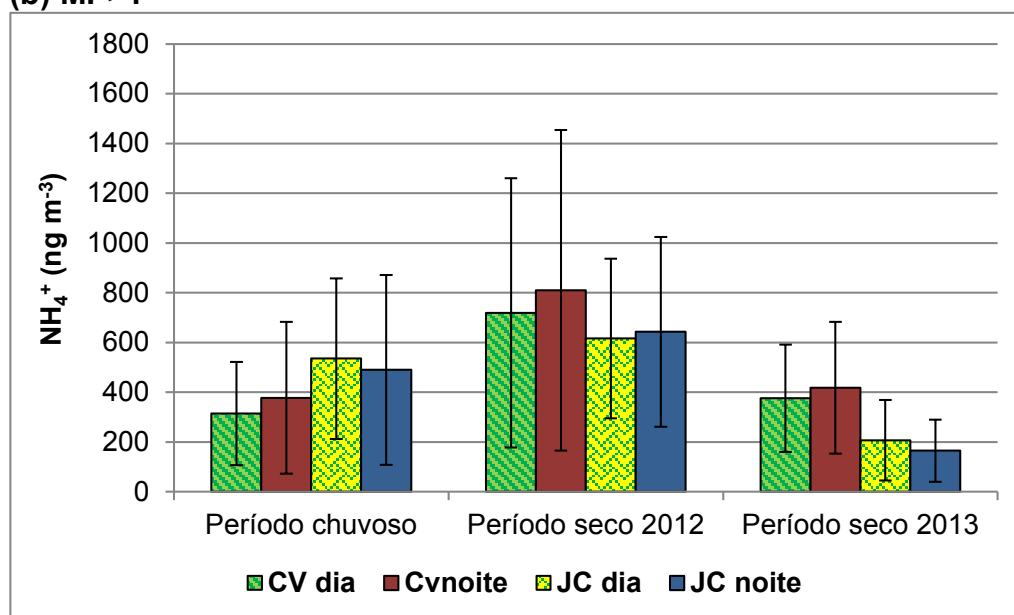
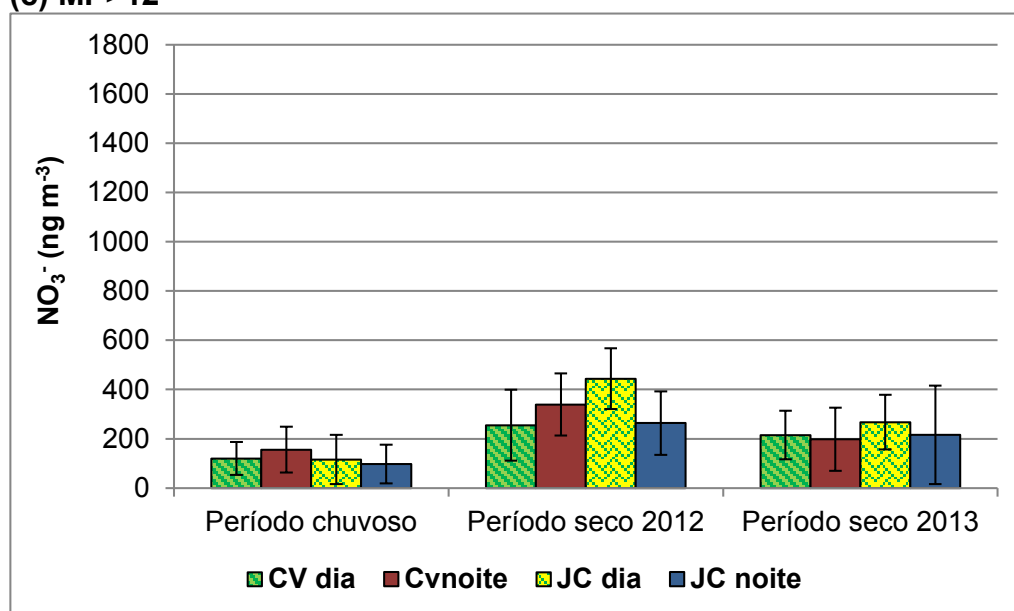


Figura 35 - Concentrações das médias, em ng m^{-3} , das espécies iônicas NH_4^+ (a; b), NO_3^- (c; d), K^+ (e; f), e SO_4^{2-} (g; h) no MP>12 e MP>1 dos sítios CV e JC nos períodos chuvoso e períodos seco 2012 e 2013.

(c) MP>12



(d) MP>1

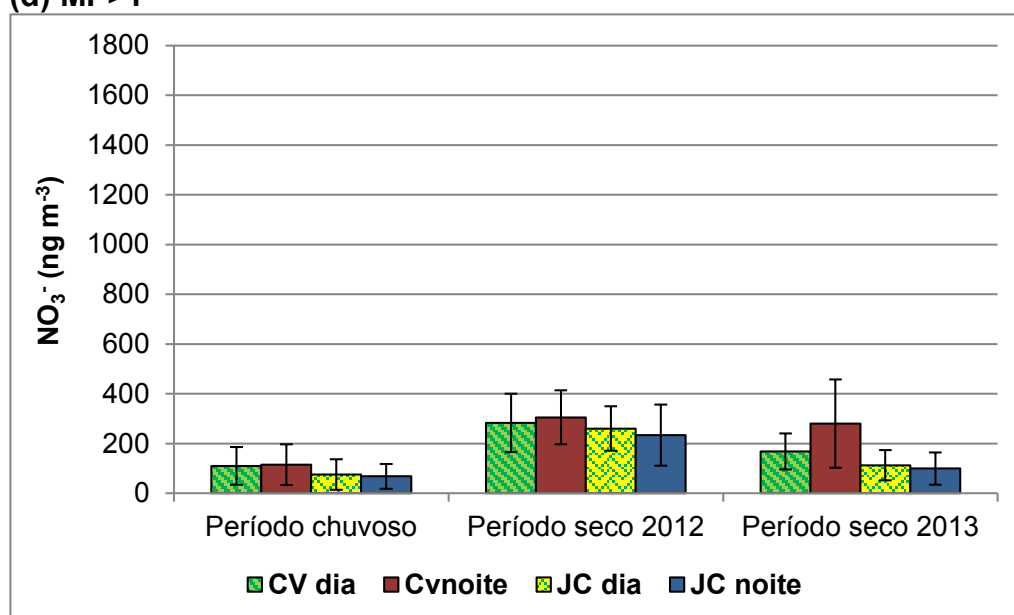
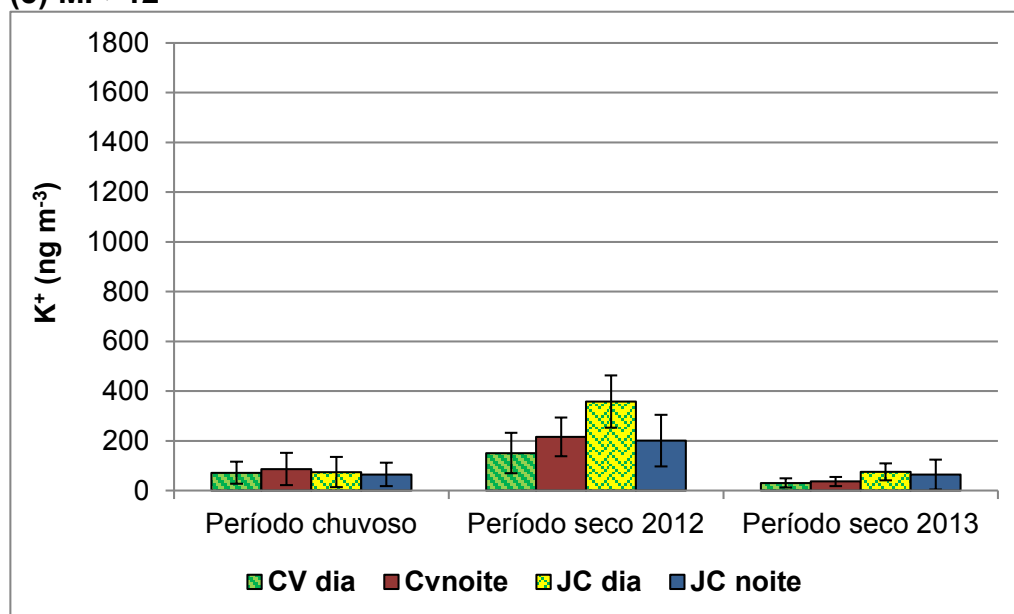


Figura 35 - (Continuação) Concentrações das médias, em ng m^{-3} , das espécies iônicas NH_4^+ (a; b), NO_3^- (c; d), K^+ (e; f), e SO_4^{2-} (g; h) no MP>12 e MP>1 dos sítios CV e JC nos períodos chuvoso e períodos seco 2012 e 2013.

(e) MP>12



(f) MP>1

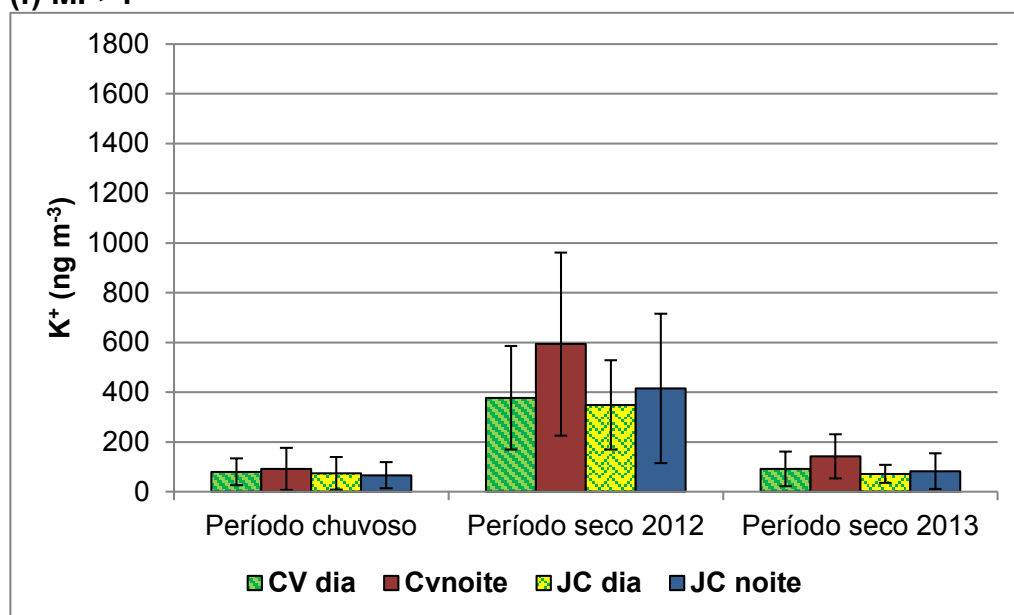
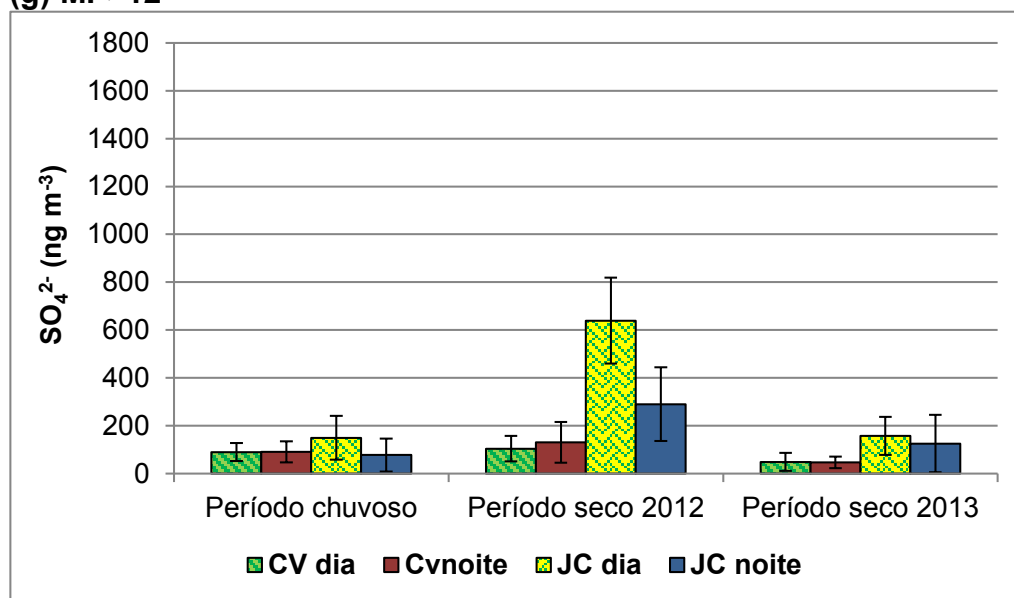


Figura 35 - (Continuação) Concentrações das médias, em $ng\ m^{-3}$, das espécies iônicas NH_4^+ (a; b), NO_3^- (c; d), K^+ (e; f), e SO_4^{2-} (g; h) no MP>12 e MP>1 dos sítios CV e JC nos períodos chuvoso e períodos seco 2012 e 2013.

(g) MP>12



(h) MP>1

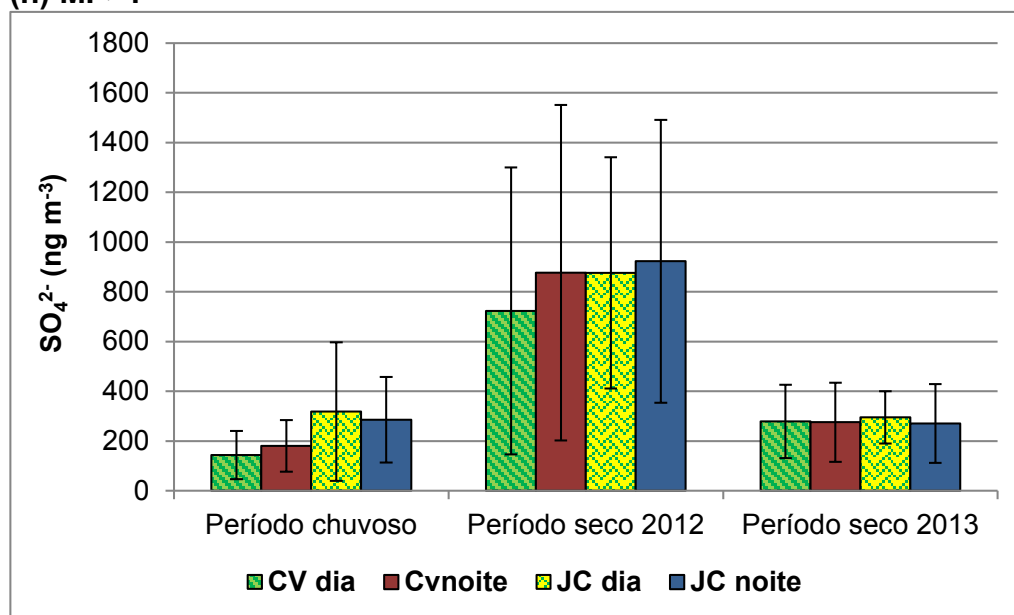


Figura 35 - (Continuação) Concentrações das médias, em ng m^{-3} , das espécies iônicas NH_4^+ (a; b), K^+ (c; d), NO_3^- (e; f), e SO_4^{2-} (g; h) no MP>12 e MP>1 dos sítios CV e JC nos períodos chuvoso e períodos seco 2012 e 2013.

As duas maiores médias encontradas para SO_4^{2-} no MP>12 foram encontradas no período seco de 2012 no sítio JC. Com a média diurna desse sítio maior em mais de duas vezes a noturna. Indicativo que a presença dessa espécie nessa fração de MP tenha contribuição local de atividade de ressuspensão. Sendo que a utilização do gesso agrícola pode justificar a presença de SO_4^{2-} em MP>12 associado à atividade de ressuspensão.¹⁰⁸ Outra justificativa é a maior concentração

de SO_2 na fase gasosa neste sítio, provavelmente proveniente da queima de combustível e biomassa que ocorre na proximidade do sítio.

As concentrações médias de SO_4^{2-} no $\text{MP}>1$ foram maiores que as encontradas no $\text{MP}>12$, resultado pode ser justificado pelas condições de oxidação do SO_2 que favorece a formação do SO_4^{2-} na fração fina do MP.^{26,36,37} Em ambos os sítios o elevado número de queimadas de 2012 possivelmente tenha influenciado as maiores médias encontradas em os turnos desse período. No período seco de 2013 as concentrações de CV foram maiores que do período chuvoso de 2012, enquanto que em JC as concentrações em ambos os turnos desses dois períodos foram similares. Indicativo que as queimadas provavelmente tenham maior influência em CV que em JC. Reforça essa proposição as distribuições de NH_4^+ , K^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} .

4.2.5 Índice de oxidação de SO_2 em $\text{MP}>12$ e fino dos sítios amostrados nos períodos chuvoso e secos

O índice de oxidação trata-se da razão $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$.¹⁰⁹ Tem sido utilizado em vários estudos com o objetivo de relacionar a proporção de SO_2 que é oxidado a SO_4^{2-} e consequentemente incorporado ao MP.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Em ambos os sítios e turnos os maiores índices de oxidação foram encontrados para o $\text{MP}>1$, Tabela 14. Resultado esperado, como já mencionado neste trabalho, o SO_4^{2-} secundário tende a formar e/ou incorporar a fração fina do MP. A existência de fontes emissoras de SO_4^{2-} pode influenciar o julgamento a respeito do índice de oxidação. Como por exemplo, em CV foram obtidos os maiores índices de oxidações de SO_2 , quando comparado aos atribuídos a JC. A ausência de grandes fontes emissoras de SO_2 no sítio e a incorporação de MP com SO_4^{2-} a partir da queima de vegetação, pode ter contribuído para a elevação do índice de oxidação em CV. Em JC os baixos valores para o índice de oxidação pode ser atribuído a maior emissão de SO_2 neste sítio. Justifica-se nesse sentido as concentrações similares de SO_4^{2-} em $\text{MP}>1$ de ambos os sítios.

Tabela 14 - Índice de oxidação de SO₂ nos períodos chuvoso, seco de 2012 e seco de 2013

Sítio - turno	MP	Período chuvoso	Período seco 2012	Período seco 2013
CV - diurno	Grosso	0,39 ± 0,13	0,13 ± 0,07	0,23 ± 0,15
	Fino	0,41 ± 0,24	0,46 ± 0,25	0,59 ± 0,15
CV - noturno	Grosso	0,30 ± 0,16	0,18 ± 0,14	0,21 ± 0,12
	Fino	0,35 ± 0,23	0,49 ± 0,20	0,60 ± 0,18
JC - diurno	Grosso	0,13 ± 0,06	0,19 ± 0,08	0,12 ± 0,10
	Fino	0,21 ± 0,12	0,24 ± 0,14	0,21 ± 0,18
JC - noturno	Grosso	0,08 ± 0,06	0,17 ± 0,07	0,10 ± 0,07
	Fino	0,21 ± 0,14	0,37 ± 0,18	0,25 ± 0,15

4.2.6 Índice de neutralização e balanço iônico em MP>12 e fino dos sítios amostrados nos períodos chuvoso e secos

O índice de neutralização (adaptado) é obtido pela seguinte equação, com as espécies em neq m⁻³ (numero de equivalente-grama por metro cubico):¹⁰⁹

$$\text{Índice de neutralização} = \frac{\text{NH}_4^+}{(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})}$$

No índice de neutralização a concentração de NH₄⁺, em neq m⁻³, é tratado como o produto da reação de neutralização de NH₃ com H₂SO₄ e HNO₃, para formar (NH₄)₂SO₄ e NH₄NO₃. Quando o índice de neutralização for igual ou maior que 1, indica a presença de sulfato e nitrato predominantemente como sais de amônio. Índices de neutralização menores que 1 é indicativo de neutralização de H₂SO₄ e HNO₃ por outras espécies como K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e outros.¹¹⁰

Os maiores valores de índice de neutralização foram obtidos no período chuvoso, Tabela 15. Uma das justificativas para o observado pode ser atribuído a maior umidade relativa do ar no período, o que pode favorecer a reação de neutralização de NH₃ por gases ácidos. A diminuição na concentração de SO₂ e HNO₃ na fase gasosa desse período, pela menor emissão e /ou maior remoção da atmosfera pela ação da chuva, pode ser outra razão para índices de neutralizações mais elevados no período chuvoso.

Valores de índices de neutralização menores que 1 foram encontrados apenas nos períodos secos de 2012 e 2013. Sendo que no período seco de 2012 o MP>12 de JC apresentou índice menor que 1 para ambos os turnos. Em 2013 no período seco o MP>12 de CV apresentou índices de neutralização menor que a unidade em ambos os turnos. Situação indicativa de que o NO_3^- e SO_4^{2-} presente no MP>12 tenha contribuições de outras fontes além da formação secundária na atmosfera, com origem provável em atividade de ressuspensão, como a movimentação de veículos e manejo do solo.

Tabela 15 - Índice de neutralização em MP>12 e fino nos períodos chuvoso, seco de 2012 e seco de 2013

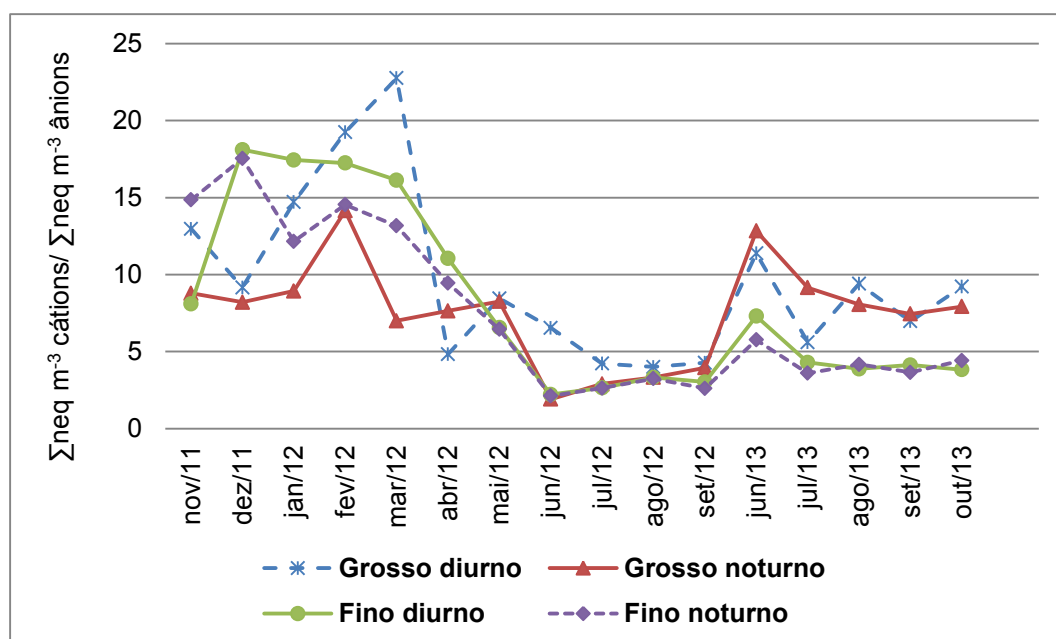
Sítio - turno	MP	Período chuvoso	Período seco 2012	Período seco 2013
CV - diurno	Grosso	1,02 ± 0,19	2,00 ± 0,61	0,61 ± 0,47
	Fino	7,36 ± 6,77	1,96 ± 0,44	2,44 ± 0,55
CV - noturno	Grosso	1,66 ± 1,05	1,99 ± 0,46	0,87 ± 0,62
	Fino	5,06 ± 4,44	1,85 ± 0,29	2,31 ± 0,73
JC - diurno	Grosso	1,26 ± 0,71	0,66 ± 0,18	1,43 ± 1,50
	Fino	6,43 ± 6,12	1,48 ± 0,15	1,36 ± 0,96
JC - noturno	Grosso	2,51 ± 1,75	0,84 ± 0,28	2,23 ± 3,17
	Fino	4,45 ± 2,39	1,54 ± 0,19	1,41 ± 1,03

O balanço iônico é a razão do somatório de equivalente grama de cátions e ânions, Figura 36. É uma forma indireta para conhecer a característica ácida ou básica do MP atmosférico, a razão entre $\sum \text{eq-cátions} / \sum \text{eq-ânions}$ maior que 1, indica uma maior concentração de cátions o que atribui ao MP caráter básico, já valores menores que 1 indicam maior contribuição dos ânions e caráter ácido ao MP atmosférico. Os íons majoritários como: H^+ , OH^- , carbonato e bicarbonato não podem ser determinados pela técnica utilizada.

Em todo o intervalo do estudo o balanço iônico foi maior que 1, o que indica predominância de cátions. O Ca^{2+} é o que se apresenta em maior concentração em ambas as frações e turnos. Sendo a sua origem associada a partícula do solo. Na atmosfera, assim como outros cátions metálicos, como o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , pode atuar em reações de neutralizações de espécies ácidas.^{66,67,111} O segundo cátions mais

abundante no MP em estudo foi o NH_4^+ , com predominância no $\text{MP}>1$ de ambos sítios. A sua origem provável a partir da neutralização de NH_3 por ácidos em fase gasosa é provável que esteja relacionado com formação considerável de NO_3^- e SO_4^{2-} nos sítios avaliados, Tabela 15.

(a)



(b)

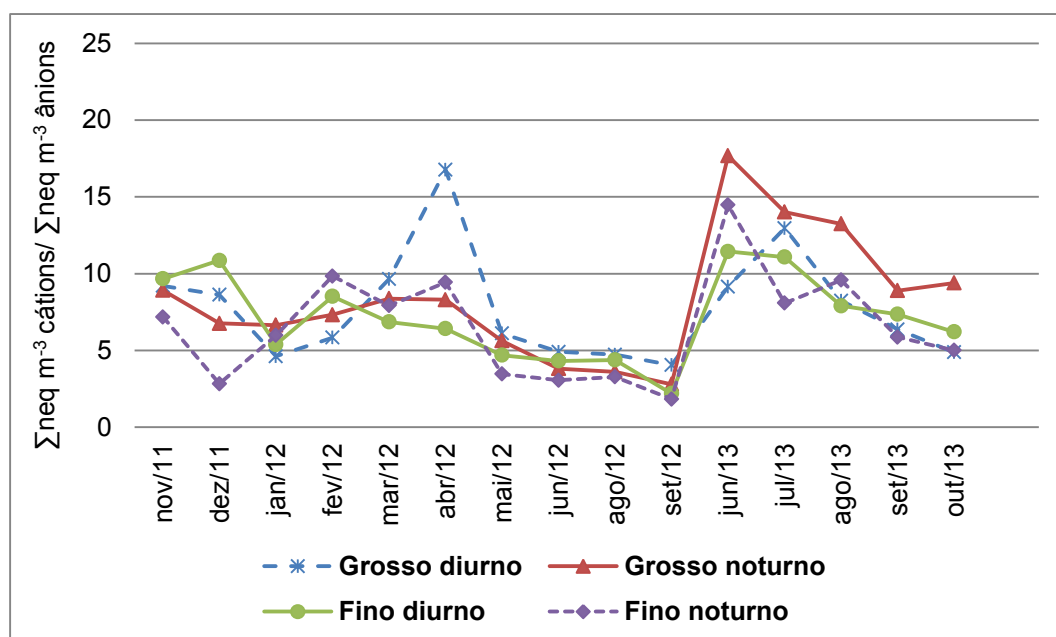


Figura 36 - Distribuição mensal do balanço iônico das espécies presentes nas frações de MP de CV (a) e de JC (b).

Em ambos os sítios houve diminuição do balanço iônico do período chuvoso para o período seco de 2012. O que pode ser atribuído ao aumento na concentração de ânions como o NO_3^- e SO_4^{2-} no período seco, proveniente de formação secundária e queima de vegetação. A ausência de chuva também pode contribuir no aumento da concentração dessas espécies na atmosfera, principalmente em $\text{MP}>1$.

4.2.7 Estudo das correlações entre as concentrações das espécies determinadas em MP

A Presença do Ca^{2+} no MP atmosférico está associada principalmente a atividade de ressuspensão de partículas de solo. As correlações positivas entre Ca^{2+} e ânions podem ser justificadas pela composição da partícula de solo. Ou ainda, pela reação do Ca^{2+} com espécies ácidas atmosférica, levando a formação do respectivo sal no MP atmosférico.

Em CV as correlações entre Ca^{2+} com as espécies Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ e Mg^{2+} pode ser indicativo que a presença desses íons esteja associada predominantemente a ressuspensão de partícula de solo. Argumentam nesse sentido correlações mais intensa para o diurno. Turno onde se observa maiores atividades com potencial de ressuspensão de partículas, como movimentação de veículos, máquinas agrícolas e maior velocidade do vento. A correlação positiva entre Ca^{2+} e K^+ no $\text{MP}>12$ de CV sugere fontes em comum para essas espécies, principalmente ressuspensão proveniente do manejo de solo fertilizado. A correlação entre K^+ com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HNO_3 e SO_2 indica que parte da concentração de K^+ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em $\text{MP}>12$ desse sítio pode ter origem na queima de vegetação. As presenças de NO_3^- em ambos os turnos e SO_4^{2-} no diurno pode ter influencia adicional de reações de neutralização de espécies ácidas da fase gasosa. Justifica essa proposição a correlação mediana entre HNO_3 e NO_3^- em ambos os turnos e entre SO_2 e SO_4^{2-} no diurno. A correlação positiva de NH_4^+ com SO_4^{2-} e NO_3^- em ambos os turno argumenta em favor da proposta de formação de SO_4^{2-} e NO_3^- a partir de neutralização dos seus precursores na fase gasosa.

Em CV fino observa se a diminuição em número e intensidade das correlações significativas entre Ca^{2+} com as demais espécies. O que pode estar associado à contribuição diversa na formação deste MP. Com diminuição da influencia da atividade de ressuspensão, quando comparado com o $\text{MP}>12$. A ausência de correlação significativa em ambos os turnos de K^+ e Ca^{2+} indica

provavelmente fontes distintas para estes. A correlação positiva de K^+ com NO_3^- , SO_4^{2-} e HNO_3 sugere que a concentração destas espécies tenham fontes em comum. Sendo provável a atividade de queima de vegetação. A baixa correlação entre K^+ e SO_2 no MP>1 diurno de CV e ausência de correlação significativa entre eles no noturno, pode ser justificado pela tendência da queima de vegetais contribuírem mais no aporte de NO_x que SO_2 na fase gasosa.^{38,99,100} Correlações mais fortes entre K^+ e as espécies NO_3^- , SO_4^{2-} e HNO_3 foram encontrados no turno diurno. O que pode estar relacionado queimadas locais, pois mais 70% dos focos de queimadas registrados no município de Campo Verde foram no turno diurno.

Tabela 16 - Coeficientes de correlação sobre as concentrações das espécies iônicas em MP de CV e JC

CV grosso diurno (n= 68)

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	PO_4^{3-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HNO_3
NO_3^-	0,714*										
SO_4^{2-}	0,592*	0,781*									
$C_2O_4^{2-}$	0,046	0,613*	0,663*								
PO_4^{3-}	0,264	0,618*	0,902*	0,755*							
Na^+	0,819*	0,604*	0,483*	0,065	0,227						
NH_4^+	0,278*	0,572*	0,698*	0,812*	0,752*	0,329*					
K^+	0,627*	0,886*	0,920*	0,702*	0,827*	0,493*	0,631*				
Mg^{2+}	0,390*	0,614*	0,770*	0,777*	0,895*	0,314*	0,697*	0,702*			
Ca^{2+}	0,711*	0,686*	0,751*	0,247	0,640*	0,567*	0,461*	0,677*	0,677*		
HNO_3	0,136	0,562*	0,543*	0,789*	0,593*	0,153	0,635*	0,643*	0,458*	0,183	
SO_2	0,146	0,420*	0,558*	0,674*	0,832*	0,220	0,607*	0,514*	0,467*	0,310*	0,636*

CV grosso noturno (n=72)

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	PO_4^{3-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HNO_3
NO_3^-	0,236*										
SO_4^{2-}	0,092	0,778*									
$C_2O_4^{2-}$	0,018	0,883*	0,652*								
PO_4^{3-}	0,051	0,770*	0,389*	0,787*							
Na^+	0,239	0,028	0,291	-0,498*	-0,505*						
NH_4^+	0,003	0,662*	0,635*	0,922*	0,764*	-0,099					
K^+	0,250*	0,915*	0,774*	0,823*	0,757*	0,077	0,537*				
Mg^{2+}	0,120	0,719*	0,620*	0,735*	0,725*	-0,132	0,448*	0,694*			
Ca^{2+}	0,327*	0,316*	0,340*	0,173	0,136	0,200	0,142	0,232	0,305*		
HNO_3	0,027	0,523*	0,557*	0,587*	0,535*	-0,020	0,491*	0,571*	0,364*	0,190	
SO_2	-0,046	0,105	0,069	0,614*	0,659*	-0,356*	0,276*	0,104	0,189	-0,045	0,418*

Tabela 16 - (Continuação) Coeficientes de correlação sobre as concentrações das espécies iônicas em MP de CV e JC**CV fino diurno (n=68)**

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HNO ₃
NO ₃ ⁻	0,213										
SO ₄ ²⁻	0,100	0,734*									
C ₂ O ₄ ²⁻	0,212	0,584*	0,503*								
PO ₄ ³⁻	-0,108	0,475*	0,868*	-0,220							
Na ⁺	0,162	-0,294*	-0,316*	-0,162	-0,139						
NH ₄ ⁺	0,145	0,188	0,513*	0,465*	0,849*	-0,183					
K ⁺	-0,056	0,783*	0,860*	0,358	0,898*	-0,288*	0,357*				
Mg ²⁺	0,133	0,386*	0,120	0,837*	-0,305	0,000	-0,138	0,156			
Ca ²⁺	0,485*	0,192	0,028	0,315	-0,376*	0,058	0,100	-0,061	0,436*		
HNO ₃	-0,024	0,779*	0,623*	0,137	0,633*	-0,274*	0,188	0,774*	0,281*	-0,112	
SO ₂	-0,028	0,473*	0,249*	0,634*	0,132	-0,091	0,089	0,309*	0,536*	0,024	0,636*

CV fino noturno (n=72)

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HNO ₃
NO ₃ ⁻	0,076										
SO ₄ ²⁻	-0,032	0,618*									
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,227	0,579*	0,966*								
PO ₄ ³⁻	0,093	0,247	-0,031	0,040							
Na ⁺	-0,042	-0,174	-0,178	-0,219	-0,498						
NH ₄ ⁺	-0,178	0,349*	0,815*	0,974*	-0,093	-0,183					
K ⁺	0,446*	0,710*	0,758*	0,672*	0,267	-0,173	0,506*				
Mg ²⁺	0,034	0,141	0,015	0,181	0,447*	0,128	0,125	0,061			
Ca ²⁺	0,111	0,228	0,194	0,127	0,391*	0,208	0,345*	0,111	0,125		
HNO ₃	-0,051	0,463*	0,507*	0,567*	-0,067	0,339*	0,295*	0,532*	-0,029	0,120	
SO ₂	-0,142	0,216	0,222	0,437*	0,376*	0,428*	0,151	0,223	0,201	0,074	0,418*

Tabela 16 - (Continuação) Coeficientes de correlação sobre as concentrações das espécies iônicas em MP de CV e JC

JC grosso diurno (n= 68)

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HNO ₃
NO ₃ ⁻	0,389*										
SO ₄ ²⁻	0,375*	0,813*									
C ₂ O ₄ ²⁻	0,376	0,917*	0,720*								
PO ₄ ³⁻	0,694*	0,755*	0,827*	0,725*							
Na ⁺	0,124	0,225	0,176	-0,004	0,203						
NH ₄ ⁺	0,094	0,401*	0,285*	0,155	0,155	-0,197					
K ⁺	0,272*	0,678*	0,571*	0,394	0,697*	0,125	0,716*				
Mg ²⁺	0,253*	0,462*	0,428*	0,068	0,364	0,349*	-0,135	0,343*			
Ca ²⁺	0,296*	0,310*	0,365*	-0,044	0,309	0,369*	-0,198	0,286*	0,919*		
HNO ₃	0,491*	0,788*	0,800*	0,685*	0,694*	0,132	0,360*	0,666*	0,337*	0,244*	
SO ₂	0,346*	0,642*	0,857*	0,485*	0,744*	0,094	0,184	0,527*	0,529*	0,451*	0,781*

JC grosso noturno (n=70)

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HNO ₃
NO ₃ ⁻	0,816*										
SO ₄ ²⁻	0,842*	0,652*									
C ₂ O ₄ ²⁻	0,815*	0,831*	0,901*								
PO ₄ ³⁻	0,937	0,880	0,748	0,654							
Na ⁺	0,784*	0,690*	0,837*	0,815*	0,462						
NH ₄ ⁺	0,726*	0,671*	0,850*	0,829*	0,813	0,717*					
K ⁺	0,877*	0,678*	0,976*	0,891*	0,870	0,775*	0,844*				
Mg ²⁺	0,686*	0,768*	0,510*	0,613*	0,989*	0,478*	0,492*	0,565*			
Ca ²⁺	0,884*	0,788*	0,886*	0,878*	0,953*	0,756*	0,795*	0,901*	0,759*		
HNO ₃	0,593*	0,607*	0,351*	0,616*	0,981*	0,227	0,401*	0,398*	0,582*	0,572*	
SO ₂	0,770*	0,576*	0,734*	0,634*	0,923	0,489*	0,674*	0,806*	0,520*	0,811*	0,505*

Tabela 16 - (Continuação) Coeficientes de correlação sobre as concentrações das espécies iônicas em MP de CV e JC**JC fino diurno (n= 68)**

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HNO ₃
NO ₃ ⁻	-0,049									
SO ₄ ²⁻	-0,055	0,620*								
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,038	0,517*	0,670*							
Na ⁺	0,096	0,405*	0,399*	0,291						
NH ₄ ⁺	-0,062	0,535*	0,579*	0,519*	0,048					
K ⁺	0,102	0,654*	0,636*	0,627*	0,452*	0,620*				
Mg ²⁺	0,032	0,089	0,281*	-0,101	0,552*	-0,350*	0,135			
Ca ²⁺	0,164	0,132	0,307*	-0,145	0,497*	-0,274*	0,245*	0,923*		
HNO ₃	0,386*	0,268*	0,411*	0,108	0,481*	0,060	0,459*	0,509*	0,616*	
SO ₂	0,341*	-0,010	0,214	-0,230	0,321*	-0,072	0,212	0,523*	0,590*	0,781*

JC fino noturno (n=70)

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HNO ₃
NO ₃ ⁻	0,257*									
SO ₄ ²⁻	0,083	0,278*								
C ₂ O ₄ ²⁻	0,090	0,246	0,852*							
Na ⁺	0,602*	0,248*	0,202	0,190						
NH ₄ ⁺	0,027	0,554*	0,843*	0,803*	0,142					
K ⁺	0,204	0,492*	0,877*	0,817*	0,264*	0,752*				
Mg ²⁺	0,241	0,512*	0,470*	0,556*	0,446*	0,504*	0,530*			
Ca ²⁺	0,187	0,339*	0,405*	0,336*	0,395*	0,327*	0,502*	0,619*		
HNO ₃	0,117	0,374*	0,365*	0,482*	0,159	0,508*	0,422*	0,405*	0,357*	
SO ₂	0,171	0,250*	0,496*	0,499*	0,341*	0,402*	0,622*	0,335*	0,561*	0,505*

* significativo ao nível de 5%

A correlação entre NO₃⁻ e SO₄²⁻ e os seus respectivos percussores da fase gasosa indica correlações de NO₃⁻ e HNO₃ em ambos os turnos, com maior intensidade no diurno. Entre SO₄²⁻ e SO₂ somente foi observado correlação significativa no diurno. Constatações que levam a propor maior contribuição de NO₃⁻ que SO₄²⁻ para o MP, a partir da fase gasosa.

No MP>12 de JC o maior número e as maiores intensidade das correlações significativas entre Ca²⁺ e as demais espécies foram encontradas no noturno. A correlação significativa entre Ca²⁺ com as espécies da fase gasosa pode sugerir formação de NO₃⁻ e SO₄²⁻ em MP>12 deste sítio a partir de reações de neutralizações de gases ácidos com a superfície alcalina do MP. A maior intensidade dessas correlações no noturno pode indicar condições meteorológicas favoráveis a

esta incorporação, como o aumento da umidade relativa do ar. Contribuições para as concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} a partir dos seus percussores de fase gasosa são sugeridas pelas correlações positivas entre HNO_3 e NO_3^- e SO_2 e SO_4^{2-} , em ambos os turnos.

As correlações entre K^+ com NO_3^- , SO_4^{2-} , HNO_3 e SO_2 sugerem contribuição de fontes de queimadas na composição do MP>12 desse sítio. Correlações mais intensas no noturno podem ser indicativas de maior influência da queima de vegetação nesse turno.

No MP>1 de JC a correlação entre K^+ e HNO_3 em ambos os turnos evidencia a contribuições de queimadas. A correlação mais intensa entre K^+ e SO_4^{2-} no noturno pode indicar maior contribuição dessa atividade nesse turno. Outra contribuição a ser considerada no noturno pode ser a formação de SO_4^{2-} e NO_3^- a partir dos seus percussores da fase gasosa. A forte correlação entre NH_4^+ e SO_4^{2-} nesse turno, pode sugerir maior formação de ambos a partir da absorção de água pelo MP>1 e posteriormente o SO_2 , dada a sua alta solubilidade. Ocorre a formação do H_2SO_3 que é oxidado a H_2SO_4 que posteriormente reage com amônia formando o sulfato correspondente.

O número de amostras de MP>1 com concentração detectável de PO_4^{3-} pela metodologia adotada foi insuficiente para estabelecer correlações. O que leva a propor que o PO_4^{3-} solúvel esteja predominantemente no MP>12 e tenha a sua origem a partir de ressuspensão de partícula de solo fertilizado.

A presença do Cl^- em baixa concentração na fase gasosa e não detectável na maioria das amostras pode indicar baixas emissões dessa espécie. Ou ainda a rápida neutralização do Cl^- por agentes neutralizantes na fase gasosa como o NH_3 ou MP. Reforça esta proposição a presença de Cl^- em MP>12 e fino de ambos os sítios.

4.3 Comparações dos resultados com estudos similares na literatura

Concentração de SO_2 e HNO_3 são parâmetros importantes no estudo da química da atmosfera, em razão disso, diversos trabalhos têm sido realizados nos mais diversos locais e ambiente visando esse conhecimento.¹¹⁴⁻¹²¹ Em parque de preservação florestal no Canadá foram encontrados médias de concentrações de SO_2 de 0,24 e 0,21 ppb para o inverno e verão respectivamente.¹²¹ Em Pequim,

China, medições realizadas em locais próximos a áreas residências encontraram concentrações médias de SO_2 de 70 ppbv.¹¹⁶ No Recôncavo da Bahia, importante região industrial do nordeste brasileiro, foram realizados quantificações de poluentes atmosféricos, sendo encontrados concentrações médias de SO_2 de 0,22 e 2,22 ppb nas cidades de Itacimirim e Camaçari, respectivamente.⁵⁴ Em região agrícola do Canadá foi encontrado média anual de HNO_3 de 0,23 ppbv. Com maior média no verão, 0,34 ppbv e a menor no inverno com 0,17 ppbv.¹²¹ Estudo realizado no Texas, EUA, durante o verão e em locais com influencias de emissões urbanas, industriais e de rodovia, encontrou concentração média de HNO_3 de 0,29 ppbv.¹¹⁶ Em região urbana de Beijing (China) pesquisa registrou concentração média de HNO_3 de 0,14 ppb no inverno e 0,75 ppb no verão.¹¹⁷ Medições de SO_2 e HNO_3 em região montanhosa na China encontraram concentrações médias de $0,45 \pm 0,14$ e $0,08 \pm 0,07$ ppbv para SO_2 e HNO_3 , respectivamente.¹¹⁸ Sendo observada elevação na concentração de HNO_3 no período de altas temperaturas, enquanto que o inverso foi observado para SO_2 . Nesse estudo correlação positiva foi observada entre essas espécies na maioria dos meses estudados.¹¹⁸

Estudo realizado na Coreia em área com influencia de emissão proveniente de movimentação de veículo determinou concentrações diurnas e noturnas de SO_2 e HNO_3 . As maiores concentrações médias de HNO_3 foram registradas no verão, 3,78 ppb e menores no outono com 2,71 ppb. Enquanto que para SO_2 , as menores médias foram encontradas no verão 0,60 ppb e as maiores no inverno, 2,90 ppb. Sendo que as concentrações de HNO_3 foi superior a de SO_2 em todas as estações do ano. A maior diferença entre as duas espécie ocorreu no verão, onde a diminuição de SO_2 e o aumento do HNO_3 foram mais acentuados. Os menores índices de oxidação de SO_2 a SO_4^{2-} foram encontrados no inverno e os maiores no verão.¹¹⁹

As concentrações médias de HNO_3 encontradas em CV e JC estão acima das médias encontradas em área agrícola do Canadá.¹¹⁵ As concentrações de CV no período seco de 2012 foram semelhantes as encontradas no verão, em área urbana de Beijing, China. Enquanto que as concentrações médias de HNO_3 em JC no mesmo período são maiores em mais de duas vezes as encontradas no estudo chinês.¹¹⁷ Estudo realizado em área com influencia de transito na Coreia registrou concentrações de HNO_3 maiores em aproximadamente duas vezes as encontradas em CV e JC.¹¹⁹

As concentrações de SO_2 em CV e JC no período seco de 2012 foram maiores que as encontradas no parque de preservação do Canadá.¹¹⁹ As concentrações de SO_2 em CV no período seco de 2012 foi semelhante a encontrada em região montanhosa na China.¹¹⁸ As concentrações de SO_2 encontradas na Coreia são maiores em mais de duas vezes as encontradas em CV e JC.¹¹⁹ As concentrações de SO_2 encontradas em CV e JC estão abaixo do máximo estabelecido na legislação brasileira.¹²² As concentrações de SO_2 encontradas em área urbana de Pequim, China são maiores que em mais de cinquenta vezes a maior média encontrada em JC.¹¹⁴ As concentrações de SO_2 encontradas em CV no período chuvoso e no período seco de 2013 estão abaixo do registrado na cidade de Itacimirim, no Recôncavo da Bahia. Enquanto as concentrações de CV no período seco de 2012 e JC em todos os períodos em estudo estão abaixo dos valores encontrados para Camaçari, também no Recôncavo Baiano.⁵⁴

Estudo realizado na Coreia em área com influencia de emissão proveniente de movimentação de veículo determinou concentrações diurnas e noturnas de espécies iônicas de $\text{MP} > 1$. Não sendo encontradas diferenças significativas entre dias e noite para os íons secundários NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . No trabalho mencionado a concentração média de NO_3^- superou a de SO_4^{2-} em mais de duas vezes. A variabilidade diurna de NO_3^- e NH_4^+ mostrou distribuição semelhante, independente da estação do ano. Com o balanço iônico tendendo a igualdade entre neq de cátions e ânions nessa fração do MP.¹¹⁹ Trabalho realizado em Araraquara - SP encontrou concentrações médias predominantes de SO_4^{2-} para as frações de $\text{MP} > 1$ e grosso. No MP intermediário a concentração média predominante foi NO_3^- .¹²⁰ Em relação aos cátions o NH_4^+ e K^+ foram as duas espécies predominantes no $\text{MP} > 1$ e também no $\text{MP} > 12$, enquanto Ca^{2+} e K^+ tiveram maiores concentrações no MP intermediário. Comparando com os dois estudos anteriores, as distribuições das espécies iônicas no MP de CV e JC tem maior concordância com os valores encontrados em estudo realizado em Araraquara.¹²⁰ Principalmente o período seco de 2012, onde no $\text{MP} > 1$ de ambos os sítios tem predominância de SO_4^{2-} em relação ao NO_3^- . Em relação aos cátions, os mais expressivos nessa fração em ambos os sítios foram Ca^{2+} , NH_4^+ e K^+ . Em $\text{MP} > 12$ de CV as maiores concentrações de ânions foram de NO_3^- e PO_4^{3-} . Enquanto que em JC foram NO_3^- e SO_4^{2-} . Em ambos os sítios os cátions predominantes no $\text{MP} > 12$ foram Ca^{2+} e K^+ .

5 CONCLUSÕES

As concentrações das espécies avaliadas na fase gasosa e no MP atmosféricos de ambos os sítios tendem, de forma geral, a ser influenciada pelas atividades de queima de vegetação local e regionalmente. Além das condições meteorológicas as queimadas se apresentam com capacidade para promover a diferença consideravelmente nas concentrações das espécies analisadas entre os períodos chuvoso e seco.

As possíveis fontes das espécies da fase gasosa são queimadas e solos fertilizados em CV. Em JC as queimadas e a emissões provenientes do tráfego de veículos pesados na rodovia próxima ao sítio amostral são dadas como as fontes mais prováveis.

Na fase gasosa de CV a predominância de HNO_3 em relação ao SO_2 pode ser influencia de queimadas e fontes adicionais de NO_x , como solos fertilizados. Em JC o tráfego de veículo de carga parece ter contribuição considerável na concentração de SO_2 e HNO_3 da fase gasosa.

Em ambos os sítios, turnos e períodos as concentrações de HNO_3 encontradas foram maiores que outros estudos realizados em área agrícola e urbana com desenvolvimento industrial. As concentrações médias de HNO_3 encontradas em CV e JC tendem a ser maior no noturno.

Em ambos os sítios o $\text{MP}>12$ parece ser proveniente predominantemente por atividades de ressuspensão, com contribuições adicionais de neutralização de gases ácidos por cátion metálicos com propriedades alcalinas como o Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ . Em JC as atividades de ressuspensão e a reação de neutralização parecem mais efetivas levando a maior abundancia de NO_3^- e SO_4^{2-} no $\text{MP}>12$ que CV.

Em $\text{MP}>1$ as concentrações médias de NO_3^- e SO_4^{2-} são equiparáveis entre os dois sítios amostrados.

Em CV foram encontrados maiores concentrações de NH_4^+ em ambos os períodos, o que implica maior emissão de NH_3 e consequentemente maior índice de neutralização para este sítio.

As concentrações das espécies de N no MP ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) foram maiores em CV. Com maior concentração de NH_4^+ em CV, indicando maior emissão de NH_3 e consequentemente maior índice de neutralização para este sítio.

REFERÊNCIAS

- 1 FOWLER, D. et al. Atmospheric composition change: ecosystems-atmosphere interactions. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33 p. 5193-5267, 2009.
- 2 WARD, P. L. Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 11, p. 3188-3203, 2009.
- 3 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. California: Academic Press, 2000. 969 p.
- 4 ALLEN, A. G. et al. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 87-97, 2010.
- 5 MA, J. et al. Strong air pollution causes widespread haze-clouds over China. **Journal of Geophysical Research**, v. 115, 2010. DOI:10.1029/2009JD013065.
- 6 XUE, M. et al. Impacts of pollution and dust aerosols on the atmospheric optical properties over a polluted rural area near Beijing city. **Atmospheric Research**, v. 101, n. 4, p. 835-843, 2011.
- 7 PERRONE, M. G.; GUALTIERI, M.; CONSONNI, V. Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. **Environmental Pollution**, v. 176, p. 215-227, 2013.
- 8 MACKENZIE, F. T. **Our changing planet: an introduction to earth system science and global environmental change**. 4th ed. London: Prentice Hall, 2010. 600 p.
- 9 GALLOWAY, J. N. et al. The nitrogen cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341-356, 2003.
- 10 OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1971. v. 1/2, 774 p.
- 11 LEIGH, G. J. **The world's greatest fix: a history of nitrogen and agriculture**. New York: Oxford University Press, 2004. 242 p.
- 12 LEVINE, J. S. et al. Tropospheric sources of NO_x: lightning and biology. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 9, p. 1797-1804, 1984.
- 13 GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen fixation: anthropogenic enhancement-environmental response. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 9, n. 2, p. 235-252, 1995.
- 14 STANDAGE, T. **Uma história comestível da humanidade**. Rio de Janeiro: Zahar, 2010. 276 p.

- 15 PENROSE, R. A. F. Jr. The nitrate deposits of Chile. **The Journal of Geology**, v. 18, n. 1, p. 1-32, 1910.
- 16 GARCIA, G.; SANTOS, O. A. M.; CARDOSO, A. A. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, n. 9, v. 36, p. 1468-1476, 2013.
- 17 DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, v. 36, p. S14-S22, 2011.
- 18 CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 240-247, 2007.
- 19 ROCKSTRÖM, J. et al. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, p. 472-475, 2009.
- 20 KRUPA, S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation. **Environmental Pollution**, v. 124, n. 2, p. 179-221, 2003.
- 21 PRENNI, A. J. et al. Gas-phase reactive nitrogen near Grand Teton National Park: impacts of transport, anthropogenic emissions, and biomass burning. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 749-756, 2014.
- 22 FELIX, J. D.; ELLIOTT, E. M. Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide emissions: vehicle, soil and livestock source signatures. **Atmospheric Environment**, v. 92, p. 359-366, 2014.
- 23 RICHARDS, L. W. Comments on the oxidation of NO_2 to nitrate - day and night. **Atmospheric Environment**, v. 17, p. 397-402, 1983.
- 24 AIKIN, A. C. et al. Influence of peroxyacetyl nitrate (PAN) on odd nitrogen in the troposphere and lower stratosphere. **Planetary and Space Science**, v. 31, n. 9, p. 1075-1082, 1983.
- 25 SU, H. et al. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals. **Science**, v. 333, n. 6049, p. 1616-1618, 2011.
- 26 SAKUGAWA, H.; MATSUDA, T.; NAKATANI, N. Automobile exhaust gas as a source of aqueous phase OH radical in the atmosphere and its effects on physiological status of pine trees. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 812-819, 2011.
- 27 HEWITT, C. H. The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 7, p. 1155-1170, 2001.
- 28 ASMAN, W. A. H. et al. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. **New Phytologist**, v. 139, n. 1, p. 27-48, 1998.

- 29 SHEPPARD, S. C.; BITTMAN, S. Farm practices as they affect NH_3 emissions from beef cattle. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 92, p. 525-543, 2012.
- 30 HU, M. et al. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at a coastal site in the Pearl River Delta, China. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 25, p. 6310-6320, 2008.
- 31 PEREIRA, J. et al. Ammonia emissions from naturally ventilated dairy cattle buildings and outdoor concrete yards in Portugal. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 28, p. 3413-3421, 2010.
- 32 GAO, Z. et al. Estimating farm-gate ammonia emissions from major animal production systems in China. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 20-28, 2013.
- 33 FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH_3) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, p. 123-130, 2004.
- 34 CAPE, J. N. et al. Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. **Environmental Pollution**, v. 132, p. 469-478, 2004.
- 35 BETTEZ, N. D. et al. Roads as nitrogen deposition hot spots. **Biogeochemistry**, v. 114, p. 149-163, 2013.
- 36 FERM, M. Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 51, n. 1, p. 5-17, 1998.
- 37 ZHUANG, H. et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 6, p. 843-853, 1999.
- 38 SILLAPAPIROMSUK, S.; CHANTARA, S.; TENGJAROENKUL, U. Determination of PM_{10} and its ion composition emitted from biomass burning in the chamber for estimation of open burning emissions. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1912-1919, 2013.
- 39 GALLOWAY, J. N. et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, v. 320, p. 889-892, 2008.
- 40 GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153-226, 2004.
- 41 ALLEN, A. G.; MACHADO, C. D. M.; CARDOSO, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 1190-1197, 2011.
- 42 STEVENS, C. J.; DISE, N. B.; GOWING, D. J. Regional trends in soil acidification and exchangeable metal concentrations in relation to acid deposition rates. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 313-319, 2009.

- 43 RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, J. S.; PORTMANN, R. W. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. **Science**, v. 326, n. 5949, p. 123-125, 2009.
- 44 AGUILERA, E. et al. The potential of organic fertilizers and water management to reduce N₂O. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 164, p. 32-52, 2013.
- 45 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Overview of greenhouse gases**. Washington, DC . Disponível em: <<http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/n2o.html>>. Acesso em 20 fev. 2014.
- 46 MANDEVILLE, C. W. Sulfur: a ubiquitous and useful tracer in Earth and planetary sciences. **Elements**, n. 6, p. 75-80, 2010.
- 47 CARDOSO, A. A.; PITOMBO, L. R. M. Contribuição dos compostos reduzidos de enxofre no balanço global do enxofre ambiental. **Química Nova**, n. 3, v. 15, p. 213-219, 1992.
- 48 CHARLSON, R. J. et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. **Nature**, v. 326, p. 655-661, 1987.
- 49 CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. Atmospheric sulphur: natural and man-made sources. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 1, p. 19-27, 1984.
- 50 BENISON, K. C.; BOWEN, B. B. Extreme sulfur-cycling in acid brine lake environments of Western Australia. **Chemical Geology**, v. 351, p. 154-167, 2013.
- 51 KLOSTER, S. et al. DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system - a global model study. **Biogeosciences**, v. 3, p. 29-51, 2006.
- 52 SIX, K. D. et al. Global warming amplified by reduced sulphur fluxes as a result of ocean acidification. **Nature Climate Change**, v. 3, p. 975-978, 2013.
- 53 NGUYEN, H. T.; KIM, K. Evaluation of SO₂ pollution levels between four different types of air quality monitoring stations. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 7066-7081, 2006.
- 54 CAMPOS, V. P. et al. Chemical speciation and phase fractionation of N, S and Cl compounds in the atmosphere of Reconcavo, Bahia, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 58-67, 2013.
- 55 SMITH, S. J.; AARDENNE, J.; KLIMONT, Z. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 1101-1116, 2011.
- 56 KLIMONT, Z.; SMITH, S. J.; COFALA, J. The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000-2011 emissions. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 1-6, 2013.

- 57 CUI, J.; ZHOU, J.; PENG, Y. Atmospheric wet deposition of nitrogen and sulfur in the agroecosystem in developing and developed areas of Southeastern China. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 102-108, 2014.
- 58 ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.
- 59 MOZURKEWICH, M. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size. **Atmospheric Environment**, v. 27, n. 2, p. 261-270, 1993.
- 60 IZQUIERDO, R. et al. Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine productivity. **Atmospheric Environment**, v. 49, p. 361-370, 2012.
- 61 VIGÁRIOS, W. C.; SICKMAN, J. O.; ZIEMANN, P. J. Atmospheric phosphorus deposition at a montane site: size distribution, effects of wildfire, and ecological implications. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2813-2821, 2010.
- 62 MAHOWALD, N. et al. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22, n. 4, p. 1-19, 2008.
- 63 PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 584 p.
- 64 LUO, L. et al. Total inputs of phosphorus and nitrogen by wet deposition into Lake Taihu, China. **Developments in Hydrobiology**, v. 194, p. 63-70, 2007.
- 65 ALVES, C. et al. Summer 2009 wildfires in Portugal: emission of trace gases and aerosol composition. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 641-649, 2011.
- 66 CLARKE, A. G.; KARANI, G. N. Characterisation of the carbonate content of atmospheric aerosols. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 14, p. 119-128, 1992.
- 67 PAKKANEN, T. A. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 2475-2482, 1996.
- 68 STORCH, R. B.; PIMENTEL, L. C. G.; ORLANDE, H. R. B. Identification of atmospheric boundary layer parameters by inverse problem. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 7, p. 1417-1425, 2007.
- 69 SANTOS, R. M. N. et al. Modelagem da camada limite noturna durante a época úmida na Amazônia, sob diferentes condições de desenvolvimento. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 22, n. 3, p. 387-407, 2007.
- 70 UHEREK, E. **Untere Atmosphäre**. 2004. Disponível em:
<<http://solarwerkstatt.webhosting-einfach.de/famosCD/Informationen/Klima/ESPEREdez05/ESPEREde/www.atmosph>

ere.mpg.de/enid/0,59a8eb73686f7774797065092d097072696e74/1__Oxidation_und_Beobachtung/-_Nacht___Nitrat_23v.html>. Acesso em: 10 fev. 2014.

71 WONG, K. W.; STUTZ, J. Influence of nocturnal vertical stability on daytime chemistry: a one-dimensional model study. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 31, p. 3753-3760, 2010.

72 VILLENA, G. et al. Vertical gradients of HONO, NO_x and O₃ in Santiago de Chile. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 23, p. 3867-3873, 2011.

73 LAITI, L. et al. Atmospheric boundary layer structures associated with the *Ora del Garda* wind in the Alps as revealed from airborne and surface measurements. **Atmospheric Research**, v. 132/133, p. 473-489, 2013.

74 NOTTROTT, A.; KLEISSL, J.; KEELING, R. Modeling passive scalar dispersion in the atmospheric boundary layer with WRF large-eddy simulation. **Atmospheric Environment**, v. 82, p. 172-182, 2014.

75 ERISMAN, J. W. et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, v. 1, p. 636-639, 2008.

76 TILMAN, D. et al. Forecasting agriculturally driven global environmental change. **Science**, v. 292, n. 5515, p. 281-284, 2001.

77 HOANG, V. Measuring and decomposing changes in agricultural productivity, nitrogen use efficiency and cumulative exergy efficiency: application to OECD agriculture. **Ecological Modelling**, v. 222, n. 1, p. 164-175, 2011.

78 JARVIE, H. P. et al. Climate change and coupling of macronutrient cycles along the atmospheric, terrestrial, freshwater and estuarine continuum. **Science of the Total Environment**, v. 434, p. 252-258, 2012.

79 WHITEHEAD, P. G.; CROSSMAN, J. Macronutrient cycles and climate change: key science areas and an international perspective. **Science of the Total Environment**, v. 434, p. 13-17, 2012.

80 HEFFER, P.; PRUD'HOMME, P. **Fertilizer outlook 2013-2017**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2013. Disponível em: <http://www.fertilizer.org/imis20/images/Library_Downloads/2013_chicago_ifa_summary.pdf?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306&=404%3bhttp%3a%2f%2fwww.fertilizer.org%3a80%2fen%2fimages%2fLibrary_Downloads%2f2013_chicago_ifa_summary.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2014.

81 DUAN, Y. et al. Nitrogen use efficiency in a wheat-corn cropping system from 15 years of manure and fertilizer applications. **Field Crops Research**, v. 157, n. 15, p. 47-56, 2014.

82 LEACH, A. M. et al. A nitrogen footprint model to help consumers understand their role in nitrogen losses to the environment. **Environmental Development**, v. 1, p. 40-66, 2012.

83 SMIL, V. Nitrogen in crop production: an account of global flows. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 13, n. 2, p. 647-662, 1999.

84 ANDERSSON, J.; LUNDGREN, J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. **Applied Energy**, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.02.029.

85 VITOUSEK, P. M. et al. Nutrient imbalances in agricultural development. **Science**, v. 234, n. 5934, p. 1519-1520, 2009.

86 INSTITUTO MATO-GROSSENSE DE ECONOMIA AGROPECUÁRIA. **Agronegócio no Brasil e em Mato Grosso**. Disponível em: <http://www.imea.com.br/upload/pdf/arquivos/R405_Apresentacao_MT_Portugues_Nova_31_01_2014.pdf>. Acesso em: 11 maio 2014.

87 MATO GROSSO. Secretaria do Estado de Planejamento e Coordenação Geral. **Plano de longo prazo de Mato Grosso**. Cuiabá, 2012. v. 1, 161 p. Disponível em: <<http://www.seplan.mt.gov.br/~seplan/mt20/vol01/files/assets/downloads/publication.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2014.

88 EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **O Estado do Mato Grosso**. Disponível em: <<http://www.qmdmt.cnpm.embrapa.br/713.htm>>. Acesso em: 02 maio 2014.

89 MATO GROSSO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Mapa de biomas do Estado de Mato Grosso**. Cuiabá, 2009. Disponível em: <http://www.sema.mt.gov.br/images/stories/templates/Mapa_Biomas_MT.jpg>. Acesso em: 12 fev. 2014.

90 PORTAL MATO GROSSO E SEUS MUNICÍPIOS. **Geografia de Mato Grosso**. Disponível em: <<http://www.mtseusmunicipios.com.br/NG/indexint.php?sid=267>>. Acesso em: 13 maio 2014.

91 RADA, N. Assessing Brazil's *Cerrado* agricultural miracle. **Food Policy**, v. 38, p. 146-155, 2013.

92 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Web Cart beta**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/webcart/tabelas.php#v_censoagro2006>. Acesso em: 12 fev. 2014.

93 INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE. **Evolução do consumo aparente de N, P, K e Total de NPK no Brasil**. Georgia, 2012. Disponível em: <<http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#evolucao>>. Acesso em: 13 maio 2014.

94 ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00&ver=por>>. Acesso em: 10 maio 2014.

95 ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE SOJA E MILHO DE MATO GROSSO.

Produção e logística de escoamento da soja. Disponível em:

<<http://www.aprosoja.com.br/campanha-publicitaria/producao-e-logistica-de-escoamento-da-soja/>>. Acesso em: 10 maio 2014.

96 GOMES, E. Uma estrada louca chamada BR-364. **Revista MTAqui**. Disponível

em: <<http://www.mtaquionline.com.br/artigos/2013/11/18/uma-estrada-louca-chamada-br-364-revista-mtaqui-edi%C3%A7%C3%A3o-de-novembro>>. Acesso em: 10 maio 2014.

97 INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Queimadas:**

monitoramento de focos. Disponível em:

<<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 06 mar. 2014.

98 FEARNSIDE, P. M. Desmatamento na Amazônia: dinâmica, impactos e controle.

Acta Amazônica, v. 36, n. 3, p. 395-400, 2006.

99 CAO, G. et al. Investigation on emission factors of particulate matter and gaseous pollutants from crop residue burning. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 1, p. 50-55, 2008.

100 PARK, S. et al. Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning. **Atmospheric Environment**, v. 73, p. 62-72, 2013.

101 ROCHA, G. O. **Avaliação de compostos iônicos majoritários presentes na fase gasosa e particulada da atmosfera da região de Araraquara**. 2003. 138 f.

Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

102 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. **DOQ-CGCRE-008**. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. 2006. Revisão 02 - junho 2007. Disponível em: <

http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso em: 09 set. 2014.

103 AIR RESOURCES LABORATORY. **Meteorology & starting location(s)**.

Disponível em: <<http://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl>>. Acesso em: 08 set. 2014.

104 MAENHAUT, W. et al. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 189, p. 243-248, 2002.

105 BAI, H.; LU, C.; LING, Y. M. A theoretical study on the evaporation of dry ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 3, p. 313-321, 1995.

- 106 ALLEN, A. G.; HARRISON, R. M.; ERISMAN, J. W. Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 23, p. 1591-1599, 1989.
- 107 SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 60-67, 2001.
- 108 MA, Q.; HE, H. Synergistic effect in the humidifying process of atmospheric relevant calcium nitrate, calcite and oxalic acid mixtures. **Atmospheric Environment**, v. 50, p. 97-102, 2012.
- 109 HAYAMI, H.; CARMICHAEL, G. R. Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju Island, South Korea. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 8, p. 1427-1434, 1998.
- 110 RAIJ, B. van. Gesso na agricultura. **Informações Agronômicas**, n. 122, p. 26-27, 2008.
- 111 OHTA, S.; OKITA, T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. **Atmospheric Environment**, v. 24, n. 4, p. 815-822, 1990.
- 112 BENCS, L. et al. Mass and ionic composition of atmospheric fine particles over Belgium and their relation with gaseous air pollutants. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, p. 1148-1157, 2008.
- 113 MMARI, A. G. et al. Elemental and ionic components of atmospheric aerosols and associated gaseous pollutants in and near Dar es Salaam, Tanzania. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 51-61, 2013.
- 114 QUAN, J. et al. Characteristics of heavy aerosol pollution during the 2012-2013 winter in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 88, p. 83-89, 2014.
- 115 ZBIERANOWSKI, A. L.; AHERNE, J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid in an intensive agricultural region. **Atmospheric Environment**, v. 70, p. 289-299, 2013.
- 116 GONG, L. et al. Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 893-900, 2013.
- 117 SPATARO, F. et al. Occurrence of atmospheric nitrous acid in the urban area of Beijing (China). **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 210-224, 2013.
- 118 LIN, W. et al. Observed levels and trends of gaseous SO₂ and HNO₃ at Mt. Waliguan, China: results from 1997 to 2009. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 4, p. 726-734, 2013.
- 119 SHON, Z. et al. Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 309-321, 2013.

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

121 GIBSON, M. D. et al. The spatial and seasonal variation of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in Cape Breton Highlands National Park, Canada, and the association with lichen abundance. **Atmospheric Environment**, v. 64, p. 303-311, 2013.

122 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução/CONAMA N. 003 de 28 de junho de 1990. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 ago. 1990. Seção I, p. 15.937-15.939. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 09 set. 2014.