



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Íons majoritários em fase gasosa, no material particulado e na água de chuva da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo”

Dayane Cristina Oliveira dos Reis

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química.**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2021



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Íons majoritários em fase gasosa, no material particulado e na água de chuva da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo”

Dayane Cristina Oliveira dos Reis

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química.**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Reis, Dayane Cristina Oliveira dos

Íons majoritários em fase gasosa, no material particulado e na água de chuva da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canvieira do estado de São Paulo. Ribeirão Preto, 2021.

132 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura.

1. Gases atmosféricos. 2. Material particulado. 3. Água de chuva. 4. Íons majoritários. 5. Nitrogênio reativo.

Nome: Reis, Dayane Cristina Oliveira dos
Título:

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo,
como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe (Neusa, O amor da minha vida), pelo amor, vida carinho, auxílio, apoio, enfim por tudo. Infelizmente você não pode estar aqui para ver esse trabalho concluído, mas tenho certeza que está junto de Deus e Nossa Senhora em paz e sem dor. Este trabalho foi feito por você e para você. Perdão por não ter dado tudo o que você merecia e pelas falhas que tive como filha. Eternamente irei te amar.

AGRADECIMENTOS:

A Deus e Nossa Senhora, por serem luz na minha vida nos momentos mais sombrios.

Ao meu pai (José), pelo amor, preocupação, cuidado, auxílio e carinho que teve comigo a vida toda.

Ao meu amor (Gabriel), pelo amor, carinho, compreensão, auxílio na correção dessa tese e principalmente por sempre estar ao meu lado e nunca desistir de mim, até mesmo quando eu própria já tinha desistido.

A minha orientadora professora doutora Maria Lúcia, pelo conhecimento, paciência, compreensão, confiança e amizade, que foram fundamentais para minha formação não só acadêmica, mas como ser humano.

Aos meus companheiros de laboratório, André, Caroline, Cristina, Fernanda, Gisdélia, Jacques e Roberta por compartilharem comigo conhecimento, alegrias, auxílio e muito café com guloseimas.

As minhas amigas Daniela e Thaís, pela amizade e carinho que sempre tiveram comigo.

A professora doutora Rogéria, por ter sido a primeira pessoa a ter me despertado o interesse pela pesquisa.

Ao técnico Cláudio, pela disponibilidade que sempre teve em me ajudar nos trabalhos difíceis.

A CAPES pela bolsa concedida para realização deste trabalho.

*“Senhor, dai-me força para mudar o que pode ser mudado...
Resignação para aceitar o que não pode ser mudado...
E sabedoria para distinguir uma coisa da outra.”*

Oração de São Francisco de Assis

RESUMO

REIS, D.C.O. **Íons majoritários em fase gasosa, no material particulado e na água de chuva da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo.** 2021. 132 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.

A atmosfera é um compartimento bastante dinâmico que recebe gases e material particulado de diversas fontes, que sofrem reações, são transportados de uma região para outra, e posteriormente depositados no ambiente terrestre e marinho. Essa dinâmica traz importantes consequências para o ambiente e para a saúde humana. O objetivo desse trabalho consistiu em determinar a concentração de espécies majoritárias solúveis presentes na fase gasosa, particulada e água de chuva da atmosfera de Ribeirão Preto, a fim de caracterizar a composição química da atmosfera e avaliar possíveis alterações causadas pela implementação do processo de colheita mecanizada da cana de açúcar, e pelas alterações na formulação dos combustíveis fósseis. Foram realizadas amostragens de gases, MP e água de chuva entre os anos de 2017 e 2019, sendo que os resultados foram incorporados àqueles obtidos em trabalhos anteriores no mesmo local de estudo para investigação de tendências temporais. Os íons analisados no MP e água de chuva foram: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e N orgânico. Em fase gasosa: SO_2 , HCl , HNO_3 e NH_3 . Todas as espécies foram analisadas por cromatografia de troca iônica. A avaliação da concentração do marcador químico de queima de biomassa (K^+ no $\text{MP}_{2,5}$), mostrou que embora a queima da palha da cana não ocorra com o emprego da colheita mecanizada, a queima de biomassa ainda é uma das principais fontes de emissão na região de estudo durante o período seco. Houve um decréscimo na concentração de SO_2 , com médias de $0,45 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2015/16 passando a $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2019, possivelmente associado à redução do teor de enxofre nos combustíveis fósseis. No caso da NH_3 na fase gasosa houve aumento gradual na concentração média, que passou de $1,78 \mu\text{g m}^{-3}$ (2015/16) a $4,92 \mu\text{g m}^{-3}$ (2019), e na água de chuva passou de $18,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (2005) a $27,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (2019). Esse aumento foi atribuído à volatilização e ressuspensão de fertilizantes aplicados em maiores escalas, aumento das emissões devido ao uso obrigatório de catalisadores mais eficientes em veículos novos, além da, ainda frequente, queima de biomassa na região. Os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e K^+ , apresentaram maiores concentrações na fração fina do MP do que na fração grossa, corroborando com a importância das fontes na queima de biomassa e nos combustíveis automotivos. Por meio da análise de componentes principais, foi possível inferir

que os íons majoritários solúveis presentes no MP têm como principal origem a queima de biomassa (41%), seguida de 13,1% na ressuspensão do solo; 8,2% de emissão veicular; 7,5% na formação fotoquímica e 5,8% queima de plástico/contribuição marinha. Dentre as espécies nitrogenadas do material particulado, a fração orgânica representa aproximadamente 50% do total. O fluxo de nitrogênio reativo foi estimado em $14,2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que 76% ocorre por deposição úmida; 22,7% por deposição gasosa e 1,3% por material particulado.

Palavras chaves: Gases atmosféricos, material particulado, água de chuva, íons majoritários, nitrogênio reativo.

ABSTRACT

REIS, D.C.O. **Atmospheric major ions in gaseous phase, particulate matter and rainwater from Ribeirão Preto, a city with predominant sugarcane activities in the State of São Paulo.** 2021. 132 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.

The atmosphere is a very dynamic compartment that receives gases and particulate material from different sources, which undergo reactions, are transported from one region to another, and subsequently deposited in the terrestrial and marine environment. These dynamic processes have important consequences for the environment and human health. The objective of this work was to determine the concentration of soluble major species present in the gaseous phase, particulate matter and rainwater of the atmosphere of Ribeirão Preto, in order to characterize the chemical composition of the atmosphere and evaluate possible changes caused by the implementation of the mechanized harvesting process of sugarcane, and by changes in the formulation of fossil fuels. Sampling of gases, PM and rainwater was carried out between 2017 and 2019, and the results were incorporated to those obtained in previous works in the same study site to investigate temporal trends. The ions analyzed in MP and rainwater were: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and organic N. In gaseous phase: SO_2 , HCl , HNO_3 and NH_3 . All species were analyzed by ion exchange chromatography. The evaluation of the concentration of the biomass burning chemical marker (K^+ in $\text{PM}_{2.5}$) showed that although the burning of sugarcane leaves does not occur with the use of mechanized harvesting, biomass burning is still one of the main sources of emission in the study region during the dry period. There was a decrease in the concentration of SO_2 , with averages of $0.45 \mu\text{g m}^{-3}$ in 2015/16 to $0.13 \mu\text{g m}^{-3}$ in 2019, possibly associated with the reduction in the sulfur content in fossil fuels. In the case of NH_3 in the gas phase, there was a gradual increase in the average concentration, which went from $1.78 \mu\text{g m}^{-3}$ (2015/16) to $4.92 \mu\text{g m}^{-3}$ (2019), and in rainwater, it went from $18, 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (2005) to $27.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (2019). This increase was attributed to the volatilization and resuspension of fertilizers applied on larger scales, increased emissions due to the mandatory use of more efficient catalysts in new vehicles, in addition to the still frequent burning of biomass in the region. NH_4^+ , SO_4^{2-} and K^+ ions showed higher concentrations in the fine fraction of PM than in the coarse fraction, confirming the importance of sources in biomass burning and in automotive fuels. Through principal component analysis, it was possible to infer that the major soluble ions present in PM

have as their main origin biomass burning (41%), followed by 13.1% in soil resuspension; 8.2% in vehicle emissions; 7.5% in photochemical formation and 5.8% plastic burn/marine. Among the nitrogenous species of the PM, the organic fraction represents approximately 50% of the total. The reactive nitrogen flux was estimated at $14.2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, with 76% occurring by wet deposition; 22.7% by gaseous deposition and 1.3% by particulate material.

Key-words: Atmospheric gases, particulate matter, rainwater, major ions, reactive nitrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de distribuição de tamanho do aerossol atmosférico	17
Figura 2 - Dados anuais do número de focos de incêndio (1998-2019; INPE, 2020) e percentual de colheita manual (2007-2020; UNICA, 2020) no estado de São Paulo	29
Figura 3 - Frota veicular nas cidades de Ribeirão Preto (A) e de São Paulo (B) no período de 2006 a 2019	32
Figura 4 - (A) Mapa da cidade de Ribeirão Preto, com área circulado referente ao Campus da USP-RP; (B) Mapa das principais micro-regiões geográficas do estado de São Paulo	38
Figura 5 - (A) Amostrador dicotômico (Amdic) do tipo <i>Gent – Stacked Filter Unit</i> (SFU); (B) amostrador sequencial de teflon tipo <i>holder filter pack</i>	40
Figura 6 - (A) Sítio de amostragem 1; (B) sítio de amostragem 2	47
Figura 7 - Exemplos de perfil cromatográfico de cátions (Solução padrão)	52
Figura 8 - Exemplos de perfil cromatográfico de ânions (Solução padrão)	53
Figura 9 - Curva analítica dos íons solúveis analisados neste trabalho	54
Figura 10 - (A) Recorte do cromatograma referente à diluição da solução de fosfato na concentração do limite de detecção (0,003 μM); (B) Cromatograma (com zoom) após nova diluição (2x o volume; 0,0015 μM)	56
Figura 11 – Percentual de recuperação por espécie nitrogenada nos testes individuais utilizando soluções de glicina e serina (50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$) como padrão	58
Figura 12 - Concentração de nitrito após processo foto-Fenton, (A) de soluções padrões de glicina (50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$), serina (50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$), e branco de reagente; (B) amostras de MP grosso (MPG) e fino (MPF)	59
Figura 13 – Concentração de nitrato após processo foto-Fenton, (A) solução padrão de glicina (50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$), serina (50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$), e branco de reagente; (B) amostras reais de MP grosso (MPG) e fino (MPF)	59
Figura 14 – Correlação linear entre as concentrações de SO_2 versus (A) HNO_3 e (B) HCl . Para elaborar a correlação foram retirados os valores 5% inferiores (6 amostras) e 5% superiores (6 amostras) em relação à concentração de SO_2 (n= 107)	64
Figura 15 – Distribuição por amostra da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos gases amônia, ácido nítrico e dióxido de enxofre coletados na cidade de Ribeirão Preto (sítio 1) no período de 2015 a 2019 (n= 119)	66
Figura 16 – Precipitação acumulada mensal (mm) na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019	68

Figura 17 – Representação dos parâmetros utilizados no gráfico de diagrama de caixa (box-plot).....	70
Figura 18 - Diagrama de caixa da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) das espécies em fase gasosa coletado na cidade de Ribeirão Preto (sítio 1): caixa representa 50% dos valores centrais de concentração (1° quartil – 3° quartil) (■) média aritmética da concentração, (-) media.....	74
Figura 19 - Concentração em $\mu\text{mol m}^{-3}$ de H^+ ($[\text{HCOOH}] + [\text{H}_3\text{CCOOH}] + [\text{HCl}] + [\text{HNO}_3] + 2[\text{SO}_2]$) versus NH_3 para as espécies gasosas coletadas na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.....	76
Figura 20 - A) Concentração ($\mu\text{mol m}^{-3}$) de NH_3 , e H^+ proveniente dos gases HNO_3 , HCl , H_3CCOOH , HCOOH e SO_2 ; (B) Percentual de NH_3 e H^+ coletado na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019	78
Figura 21 - Razão entre a concentração de ácido fórmico e acético em fase gasosa, na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.	80
Figura 22 – Distribuição por amostra da concentração (ng m^{-3}) dos íons analisados nesse trabalho na fração fina e grossa do material particulado coletados na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019	87
Figura 23 - Diagrama de caixa da concentração (ng m^{-3}) das espécies em fase particulada na fração fina e grossa, coletado na cidade de Ribeirão Preto (sítio 1): caixa representa 50% dos valores centrais de concentração (1° quartil – 3° quartil) (■) média aritmética da concentração, (-) mediana, (x) valores de concentração discrepantes (<i>outliers</i>).....	95
Figura 24 – Razão entre a somatória do número equivalente m^{-3} de cátions e ânions em: (A) material particulado fino (B) material particulado grosso, no período seco (●) e chuvoso (○). OBS: Para fins de melhor visualização o ponto referente a amostragem de 17/09/2019 (86,7;77,4) foi ocultado no gráfico para o material particulado fino.	100
Figura 25 - Concentração das espécies nitrogenadas da fração inorgânica e orgânica no (A) $\text{MP}_{2,5}$ e (B) MP_{10}	105
Figura 26 - MPV anual e nos períodos seco e chuvoso das espécies NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-} (A-F) presentes na água de chuva na cidade de Ribeirão Preto.	108
Figura 27 – Fluxo de deposição seca ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) por espécie, de acordo com cada modelo de velocidade de deposição, determinado na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019	113
Figura 28 – Fluxo de deposição seca e úmida de nitrogênio reativo ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) por matriz, estimado para cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de padrões de qualidade do ar para o material particulado segundo a USEPA, União Européia, OMS e Brasil para amostragem de 24 h.....	26
Tabela 2 - Concentração de íons majoritários solúveis em fase aquosa ($\mu\text{g m}^{-3}$) e percentual de material no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} coletados na pluma durante a fase flamejante e fumegante da queima da palha da cana-de-açúcar na cidade de Araraquara.....	31
Tabela 3 - Concentração e variação entre as concentrações (ng m^{-3}) do MP grosso, fino, amônia gasosa e gases ácidos obtidas no sítio 1 por dois amostradores sequenciais de teflon, coletados em duas amostragens simultâneas (12.07.2018 e 08.08.2018).....	48
Tabela 4 - Concentração e variação entre as concentrações (ng m^{-3}) de MP grosso, fino, amônia gasosa e gases ácidos obtidas no sítio 1 e 2 por dois amostradores sequenciais de teflon, coletados em três amostragens simultâneas (23/10/2018 e 24/10/2018).....	50
Tabela 5 - Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) em $\mu\text{mol L}^{-1}$ dos íons analisados por cromatografia iônica acoplado com detector de condutividade	56
Tabela 6 - Percentual médio ($n=3$) de recuperação das espécies iônicas	57
Tabela 7 - Intervalo bom, satisfatório e marginal de concentração para a amostra 3 de água de chuva sintética do estudo LIS 57 de intercalibração	60
Tabela 8 - Concentração média ($n = 3$) determinada para a amostra 3 do estudo Lis 57 e classificação segundo o intervalo apresentado na tabela 7	61
Tabela 9 – Concentração média, desvio padrão, concentração mínima e máxima ($\mu\text{g m}^{-3}$) das espécies gasosas avaliadas no período de 2015 a 2019 ($n= 199$) na cidade de Ribeirão Preto	62
Tabela 10– Média aritmética do logaritmo da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$), log da concentração mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$), coeficiente de assimetria (k_{ass}) e curtose. A classificação de curtose das espécies gasosas foi incluída	69
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para regressão em modelo linear. G.L.= grau de liberdade; SQ = somas quadráticas; MQ = Média quadrática	71
Tabela 12 – Média aritmética das razões AF/AA em fase gasosa.....	81
Tabela 13 – Média aritmética (\bar{X}), desvio padrão (dp), concentração mínima e máxima em ng m^{-3} dos íons nas frações fina e grossa do material particulado coletados na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019 ($n=119$)	83
Tabela 14 - Concentração e desvio padrão (ng m^{-3}) na fração fina e grossa do material particulado de Ribeirão Preto (este trabalho), Araraquara (1999-2001) e São Paulo (2002)...	84
Tabela 15 - Média aritmética das razões F/A no material particulado fino	92
Tabela 16 – Média aritmética do logaritmo da concentração (ng m^{-3}), log da concentração (ng m^{-3}) mediana, coeficiente de assimetria (k_{ass}) e curtose e classificação de curtose dos íons analisados	93

Tabela 17 – Matriz de correlação das cinco primeiras componentes principais utilizando rotação <i>varimax</i> , normalização de Kaiser e extração de <i>Eigenvalues</i> > 1. (MPF= material particulado fino; MPG = material particulado grosso).....	103
Tabela 18 - Faixa de concentração, média ponderada por volume (MPV) anual, no período seco e chuvoso; e a razão entre o período seco e chuvoso, para cátions e ânions analisados nas amostras de água de chuva do ano de 2018 na cidade de Ribeirão Preto.....	106
Tabela 19 - Faixa de concentração, média ponderada por volume (MPV) anual, período seco e chuvoso; e a razão entre o período seco e chuvoso, para cátions e ânions analisados nas amostras de água de chuva do ano de 2019 na cidade de Ribeirão Preto.....	107
Tabela 20 - Média aritmética das razões F/A na água de chuva	111
Tabela 21 – Velocidade de deposição (cm s^{-1}) relatada em diferentes trabalhos para espécies gasosas (NO_2 , NH_3 e HNO_3) e particulada (NH_4^+ e NO_3^-) na superfície de plantações	112
Tabela 22 - Sumário do fluxo de deposição seca e úmida ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) em alguns trabalhos.	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMDIC	amostrador dicotômico
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	compostos orgânicos voláteis
CP	componente principal
DELTA	<i>DEnuder for Long Term Atmospheric</i>
Dp	diâmetro aerodinâmico da partícula
MP	material particulado
MP ₁₀	material particulado com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 um e 10 um
MP _{2,5}	material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 um
nitro-HPAs	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados
Nr	nitrogênio reativo
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAN	nitrato de peroxiacetila
PES	polietersulfona
PPN	nitrato de peroxipropionila
PVC	policloreto de vinila
UNICA	União de industrias de cana-de-açúcar
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
Vd	velocidade de deposição.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Material particulado e gases	16
1.1.1 Classificação do material particulado	16
1.1.3 Composição química da atmosfera	19
1.2 Impactos causados pelo MP e gases	25
1.2.1 Qualidade do ar e Saúde	25
1.2.2 Visibilidade e clima	27
1.3 Fontes de emissão de material particulado e gases	28
1.3.1 Queima de biomassa	28
1.3.2 Emissão veicular	32
1.3.3 Solo e ciclo do nitrogênio	33
1.3.4 Emissão biogênica	34
2. OBJETIVOS	37
3.1 Sítio amostral	38
3.2 Amostragem	38
3.3. Íons solúveis no material particulado atmosférico e água de chuva	40
3.4 Nitrogênio orgânico no material particulado atmosférico	42
3.6 Fluxo de deposição de nitrogênio reativo	44
3.7 Amostragem de nitrogênio reativo pelo sistema DELTA	45
4.1 Validação amostral	47
4.2 Validação analítica	51
4.2.1 Brancos	51
4.2.3 Limite de quantificação e detecção	55
4.2.4 Teste de recuperação e estabilidade	57
4.2.5 Validação interlaboratorial	60
4.3 Gases	61
4.3.1 Distribuição por amostragem da concentração atmosférica	61
4.3.2 Distribuição temporal e sazonalidade da concentração atmosférica	68
4.3.3 Balanço iônico em fase gasosa entre as principais espécies ácidas e amônia	75
4.3.4 Razão entre ácido fórmico e ácido acético (AF/AA)	79
4.4 Material particulado	82
4.4.1 Distribuição temporal	82
4.4.2 Distribuição sazonal da concentração de material particulado	93
4.4.3 Balanço de carga	99

4.4.3 Estimativa do percentual de contribuição de cada fonte	101
4.4.4 Nitrogênio orgânico no MP	104
4.5 Água de chuva.....	106
4.5.1 Íons majoritários na água de chuva.....	106
4.5.2 Análise temporal.....	108
4.6 Fluxo de deposição de nitrogênio reativo	111
6. REFERÊNCIAS	120

1. INTRODUÇÃO

A formação do material particulado (MP) está intrinsecamente ligada à composição gasosa da atmosfera, sendo que sua remoção e a solubilização de gases via deposição úmida e seca afetam ecossistemas, promove a limpeza da atmosfera e reciclagem de espécies químicas.

A importância de conhecer a composição química da atmosfera de uma determinada região consiste no impacto direto e/ou indireto que esta causa no clima, no índice de precipitação, na visibilidade, na saúde da população, na qualidade de vida e na preservação de ecossistemas. Além disso, conhecer a composição química da atmosfera possibilita caracterizar e estimar a contribuição das fontes de emissão.

A cidade de Ribeirão Preto localizada no interior do estado de São Paulo está inserida numa região cuja a principal atividade econômica é o cultivo de cana-de-açúcar, e produção de álcool e açúcar.

Conhecer a composição química de espécies majoritárias solúveis na fração particulada e na fração aquosa da atmosfera da cidade de Ribeirão Preto, pode servir de modelo para outras regiões do interior do estado, cuja principal atividade econômica é voltada a agroindústria canavieira. Na última década, o processo de colheita da cana-de-açúcar no estado de São Paulo sofreu drástica modificação no modo de colheita, que passou de manual com a queima da palha da cana, para mecanizada, sem queima. Portanto, é importante avaliar o impacto dessa mudança na composição química atmosférica.

Uma importante modificação que vem ocorrendo globalmente é com relação ao ciclo biogeoquímico do nitrogênio, que vem sendo alterado por de ações antrópicas como fertilização do solo, aumento do número de veículos, queima de biomassa, produção industrial de polímeros e ração animal. As possíveis alterações no ciclo do nitrogênio podem levar à modificação da composição de ecossistemas terrestres e aquáticos, além de causar modificações climáticas.

O monitoramento, especiação e fluxo de deposição seca e úmida das espécies nitrogenadas vem ganhando destaque principalmente na Europa, Ásia e América do Norte, entretanto existem poucos trabalhos na África, América Central e do Sul, e portanto, esse trabalho poderá trazer mais conhecimento sobre o nitrogênio reativo nesta parte do mundo.

Neste trabalho, os resultados foram primeiramente organizados buscando-se avaliar sistematicamente as três principais matrizes atmosféricas ambientais: gases, material particulado e água de chuva. Em um segundo momento, o foco de estudo foi voltado às espécies de nitrogênio reativo, avaliando também espécies pouco estudadas, como é o caso do nitrogênio orgânico no MP e na água de chuva. Terceira abordagem, foi realizada a estimativa do fluxo

de deposição de nitrogênio, além da investigação da origem do MP utilizando ferramentas estatísticas.

1.1 Material particulado e gases

1.1.1 Classificação do material particulado

O termo material particulado atmosférico é definido como qualquer partícula sólida relativamente estável suspensa na atmosfera. Essa definição é utilizada devido a diferença em relação ao termo “aerossol”, pois há a exclusão tanto das partículas líquidas quanto da composição gasosa em que as partículas estão suspensas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

As partículas podem ser emitidas diretamente na atmosfera (material particulado primário) ou formadas a partir de precursores gasosos (material particulado secundário). O material particulado primário possui diâmetro aerodinâmico relativamente maior que o secundário, e pode ser classificado em inorgânico ou orgânico. A fase inorgânica é oriunda predominantemente de poeira mineral, erupções vulcânicas, spray marinho; já a fase orgânica tem origem principalmente na queima de biomassa (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

O material particulado secundário é formado na atmosfera a partir de precursores gasosos por condensação do vapor sobre a partícula já existente ou gerando nucleação de nova partícula por reação homogênea ou heterogênea. Os precursores do material particulado secundário têm como fontes a emissão veicular, a queima de biomassa e a emissão biogênica, esse material é composto principalmente por sulfato, nitrato, amônio e carbono orgânico volátil (MYHRE et al., 2013).

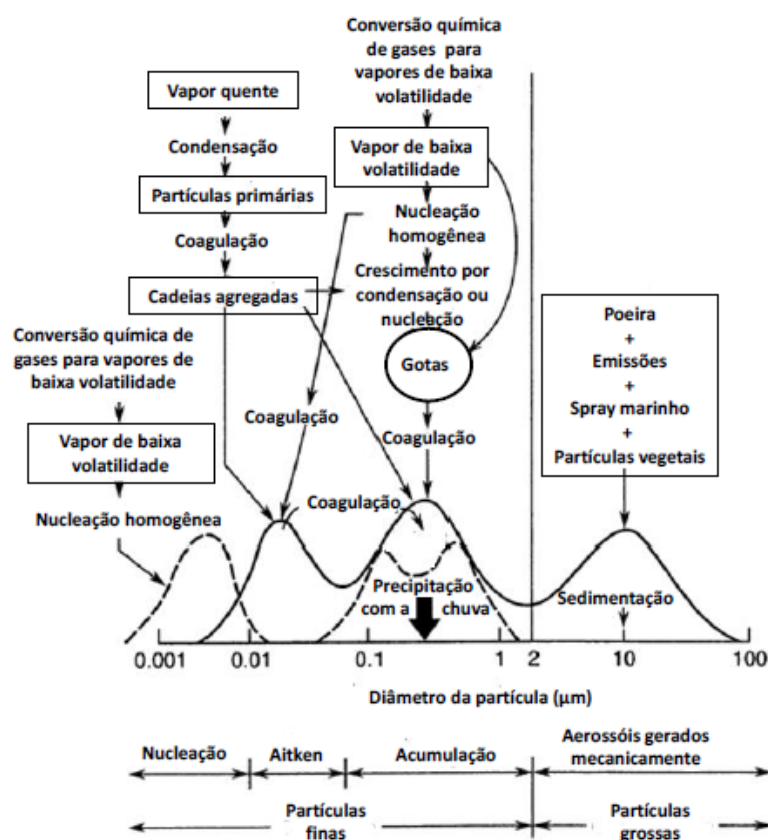
As partículas são distribuídas segundo o seu diâmetro aerodinâmico (D_p) e possuem modelo físico definido como uma esfera de densidade $1,0 \text{ g cm}^{-3}$. O diâmetro aerodinâmico pode assumir a faixa de variação de $0,1 \text{ nm}$ até $100 \text{ }\mu\text{m}$, e está associado ao tempo de residência da partícula na atmosfera, às fontes de emissão e/ou formação, aos efeitos no clima e até na qualidade de vida no ambiente (SEINFELD; PANDIS, 1998; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; ALVES, 2005).

As partículas foram classificadas e agrupadas em faixas de diâmetro aerodinâmico por diversos pesquisadores em 1972, considerando a origem da partícula, mecanismo de deposição, crescimento e composição química (WHITBY; HUSAR; LIU, 1972). Com os avanços nas técnicas de amostragem, detecção e análise foi possível ampliar o intervalo do diâmetro aerodinâmico das partículas (linha tracejada figura 1). A partir de então, os tamanhos foram subdivididos em quatro intervalos: (i) moda de nucleação ($D_p \leq 0,01 \text{ }\mu\text{m}$); (ii) moda de Aitken

($0,01 < D_p \leq 0,08 \mu\text{m}$); (iii) moda acumulação ($0,08 < D_p \leq 2,0 \mu\text{m}$); e partículas grossas ($2,0 < D_p \leq 100 \mu\text{m}$). As partículas da moda de acumulação são originadas por condensação de vapores de baixa volatilidade e por coagulação com partículas de núcleo menor. As partículas da moda de Aitken são formadas em temperatura ambiente, provenientes da conversão gás-partícula e em supersaturação de vapores, assim como por processos de alta temperatura, quando o gás, em seguida, sofre condensação. A moda de nucleação é originada exclusivamente pela conversão gás-partícula (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Uma outra classificação muito utilizada por órgãos de gestão pública de qualidade do ar e saúde é denominada $MP_{2,5}$ que compreende partículas com $D_p \leq 2,5 \mu\text{m}$ e a fração grossa MP_{10} com D_p entre $2,5 \mu\text{m}$ e $10,0 \mu\text{m}$. As partículas da fração MP_{10} são geradas por processos mecânicos como esmerilhamento, vento e/ou erosão, possuem baixo tempo de residência na atmosfera e o transporte por longa distância somente ocorre por meio de processos convectivos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Figura 1 - Diagrama de distribuição de tamanho do aerossol atmosférico



Fonte: Souza (2016).

1.1.2 Mecanismos de formação e crescimento de partículas

As partículas de nucleação são formadas na atmosfera (MP secundário) por diversos processos. Os mecanismos que determinam a taxa de nucleação das novas partículas são: íon induzido, nucleação binária e nucleação ternária (KULMALA et al., 2004; KORHONEN et al., 1999).

No mecanismo por íon induzido ocorre aumento da formação de partículas com diâmetro aerodinâmico maior, que é favorecido pela interação eletrostática. As partículas funcionam como *core* da nucleação, ligando-se a espécies gasosas em estado de supersaturação. Esse processo é termodinamicamente estável devido à redução da barreira de nucleação compensada energeticamente pela estabilidade da interação eletrostática (HOLMES, 2007; KULMALA, 2004).

A nucleação binária envolve água e H_2SO_4 , ocorrendo quando a pressão de vapor do ácido sulfúrico excede a pressão de vapor da mistura. Esse mecanismo de nucleação depende de fatores como equilíbrio da pressão de vapor da mistura, tensão superficial e densidade da solução (HOLMES, 2007).

A nucleação ternária envolve água, H_2SO_4 e NH_3 . A elevada concentração de amônia na atmosfera reduz a pressão de vapor do ácido sulfúrico na solução, levando ao aumento da taxa de nucleação ternária, sendo que esse mecanismo tem mais impacto na taxa de nucleação em relação à nucleação binária (HOLMES, 2007; KORHONEN et al., 1999).

O crescimento das partículas pode ocorrer por meio de dois processos: coagulação ou condensação. O processo de coagulação ocorre entre partículas e o processo de condensação pode ocorrer de forma homogênea, entre duas espécies gasosas, ou de forma heterogênea, isto é, um gás com uma partícula já existente. A velocidade de crescimento das partículas depende de fatores como composição química, tamanho da partícula e concentração (HOLMES, 2007).

O crescimento por coagulação promove a diminuição no número de partículas por meio de colisões efetivas, por movimento Browniano, que geram novas partículas maiores conservando a massa. O crescimento por condensação é o processo dominante para o crescimento das partículas, ele é análogo ao crescimento por coagulação, diferenciado pelo fato da colisão ocorrer com uma espécie gasosa, sendo que esse processo não diminui o número de partículas, entretanto o aumento da massa final é baixo (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A condensação de gases sobre partículas já existentes depende da taxa de colisão efetiva, absorção química, coeficiente de acomodação de massa, tamanho da partícula, superfície de

contato da partícula, higroscopicidade da partícula e pressão parcial da espécie gasosa em relação a atmosfera (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

1.1.3 Composição química da atmosfera

A composição química atmosférica de uma determinada região é caracterizada principalmente pelos seguintes fatores: localização geográfica, principal atividade econômica desenvolvida e frota veicular.

O material particulado é a matriz mais adequada para realizar a avaliação da composição química atmosférica de uma região devido a separação pelo diâmetro aerodinâmico da partícula, que permite a diferenciação do tipo de fonte de emissão, uma vez que uma espécie química pode estar associada a uma ou mais fonte de emissão.

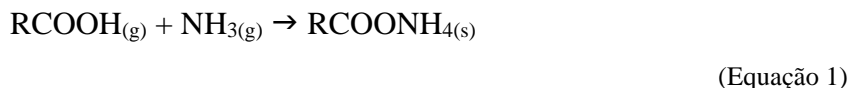
A fração grossa do material particulado é resultado do processo mecânico de fragmentação do solo e ressuspensão por ventos, maquinário agrícola e ressuspensão por tráfego de veículos. Essa fração tem como espécies características Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e HCO_3^{2-} sendo parte da composição do solo e do processo de fertilização. O íon Ca^{2+} no material particulado grosso é um dos principais marcadores de ressuspensão do solo, devido aos processos de formação do solo e de calagem, que consiste da utilização do CaCO_3 ao solo para correção da acidez (BERNER; BERNER, 1996).

A fração fina é, de forma genérica, caracterizada pelos íons K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e NO_3^- essas espécies estão associadas ao tecido vegetal e, como consequência da queima de biomassa, são emitidas diretamente para atmosfera. Nos anos de 1980 foi demonstrado que o íon potássio no material particulado fino é um marcador químico de queima de biomassa (ANDREAE, 1983).

Os aerossóis marinhos são compostos principalmente por espécies inorgânicas como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} resultado principalmente da erosão de rochas e erupções vulcânicas. Esses aerossóis têm a capacidade de serem carregados para regiões distantes da costa. Além da fonte marinha, o íon cloreto também possui como fonte a emissão antrópica primária, o processo de fabricação de polímeros como o policloreto de vinila (PVC), a queima de lixo contendo esses materiais, queima de biomassa e de combustíveis (ALVES, 2005).

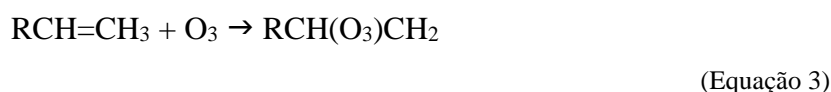
Os íons HCOO^- e H_3CCOO^- encontrado no material particulado fino podem ter como precursores seus respectivos ácidos em fase gasosa que, por meio da coagulação com NH_3 , compõem o material particulado (Equação 1). No material particulado grosso, esses íons são

originados da absorção/condensação dos seus ácidos em fase gasosa por uma partícula pré-existente, como carbonato de cálcio, potássio, magnésio ou sódio (Equação 2), devido ao caráter básico do próprio material particulado grosso (SOUZA, 2016).



Além da emissão direta de HCOOH e H₃CCOOH em fase gasosa, essas espécies podem se formar a partir da oxidação de alcenos terminais, álcoois, acetona e aldeído na atmosfera (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999).

Alcenos terminais podem sofrer reação com ozônio gerando aldeídos. A primeira etapa da reação tem como produto um ozonídeo (Equação 3). Essa espécie formada é extremamente instável e energética e sofre reação de dissociação espontânea gerando um aldeído e um birradical (Equação 4). O birradical pode ser oxidado a aldeído por espécies como NO, NO₂ e SO₂ (DE ANDRADE et al., 2002).

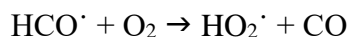


Os ácidos HCOOH e H₃CCOOH também podem ter como fontes antrópicas a queima de combustível automotivo, queima de biomassa, atividade industrial, incineração de matéria orgânica, e naturalmente por algumas espécies de vegetação. Existe ainda a emissão direta biogênica (pólen) de sais de ácido acético e fórmico em forma de aerossóis em regiões de floresta (SOUZA; CARVALHO, 2001).

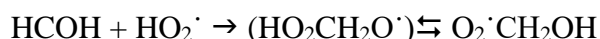
A reação de formaldeído com radical hidroxila é um dos principais mecanismos homogêneos de formação do radical formil (Equação 5).



O radical HCO' formado na reação com o radical hidroxila (Equação 5), reage com O₂ gerando HO₂' e CO (Equação 6), sendo que o radical peroxila também pode reagir com outra molécula de formaldeído formando o radical O₂'CH₂OH (Equação 7).

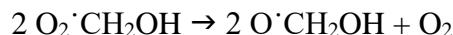


(Equação 6)

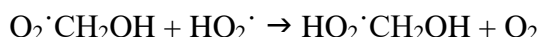


(Equação 7)

O radical $\text{O}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ pode sofrer dissociação (Equação 8) ou reagir com outro radical peroxila (Equação 9).

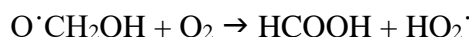


(Equação 8)

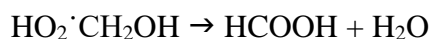


(Equação 9)

Os radicais $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ produzem ácido fórmico abaixo (Equação 10 e Equação 11).

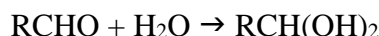


(Equação 10)

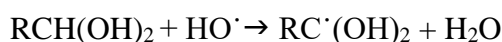


(Equação 11)

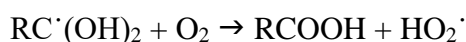
Existe também a formação de ácido fórmico e acético por processos heterogêneos. Quando o aldeído está em meio aquoso, há formação do gem-diol (Equação 12) que sofre ataque do radical hidroxila (Equação 13), e em presença de O_2 produz o ácido carboxílico (Equação 14).



(Equação 12)



(Equação 13)



(Equação 14)

Os compostos nitrogenados na atmosfera geralmente são agrupados de acordo com a forma reduzida do nitrogênio (NH_3 , particulada pNH_4^+) ou oxidada (NO , NO_2 , N_2O , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_3 , pNO_3^-), porém a fração orgânica desempenha também um importante papel em regiões com intensa atividade agrícola, eventos intensos de queima de biomassa e emissão biogênica (CORNELL, 2011).

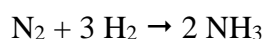
As principais espécies de nitrogênio orgânico encontradas na atmosfera em fase particulada e gasosa são: aminoácidos (ex. ureia, serina, glicina, alanina), aminas, nitratos

orgânicos resultados da oxidação de hidrocarbonetos por NO_x formando peroxicarboxílico anidridos nítricos (ex. PAN – nitrato de peroxiacetila, PPN nitrato de peroxipropionila), hidrazinas, hidrocarboneto policíclico aromáticos nitrogenados (nitro-HPAs), ésteres de ácido nítrico e ácido hidroxí nítrico ésteres (RUSSELL et al., 1998; NEFF et al., 2002; CAPE et al., 2011).

Em relação aos óxidos de nitrogênio, os que assumem maior relevância são NO, NO₂ e N₂O, devido a concentração significativa na atmosfera. O NO é um gás incolor emitido na atmosfera por meio da ação de micro-organismos e em qualquer processo de combustão, sendo oxidado na atmosfera formando NO₂, principalmente por meio da reação com ozônio troposférico.

O processo de conversão de nitrogênio não reativo em espécies reativas pode ocorrer de forma natural por meio de raios, formados durante tempestades, que podem quebrar a ligação do gás nitrogênio levando à formação de óxidos de nitrogênio, introduzindo no ambiente de 2 a 20 Tg ano⁻¹ de nitrogênio reativo. Outros meios de conversão são por fixação bacteriana no solo (gênero *Rhizobium*) inserindo de 90 a 130 Tg ano⁻¹ e pelo ecossistema marinho, de 20 a 200 Tg ano⁻¹ de nitrogênio (GARCIA; SANTOS; CARDOSO, 2013).

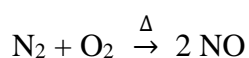
O nitrogênio reativo é essencial para a agricultura na fabricação de fertilizantes, por essa razão foi desenvolvido o processo de Haber-Bosh (Equação 15), que transforma nitrogênio atmosférico em amônia gasosa.



(Equação 15)

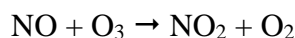
A amônia produzida pelo processo de Haber-Bosh pode ser utilizada, além da fabricação de fertilizantes, como gás de refrigeração e agente neutralizador nas indústrias petrolíferas (FELIX; CARDOSO, 2004; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

Outra maneira de transformar nitrogênio não reativo em espécies reativas ocorre de forma não intencional pela combustão, independente do material utilizado. O calor gerado pela combustão na presença de nitrogênio e oxigênio promove a produção de monóxido de nitrogênio (Equação 16).

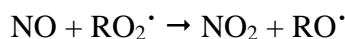


(Equação 16)

O monóxido de nitrogênio pode ser rapidamente oxidado pelo ozônio a dióxido de nitrogênio (Equação 17) ou por meio de radicais peróxidos (Equação 18).

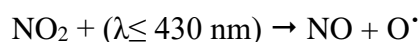


(Equação 17)



(Equação 18)

O dióxido de nitrogênio formado na presença de luz solar pode sofrer dissociação, regenerando o monóxido de nitrogênio e o ozônio (Equação 19 e (Equação 20)).

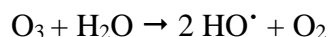


(Equação 19)



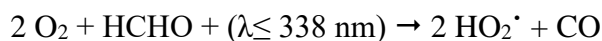
(Equação 20)

O ozônio pode dar origem a outro importante oxidante atmosférico, o radical hidroxila (Equação 21), por meio de fotólise seguida por reação com vapor de água (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009).

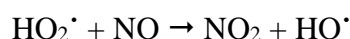


(Equação 21)

Outra via de formação do radical hidroxila é pela fotodecomposição de compostos carbonílicos em presença de monóxido de nitrogênio (Equação 22 e (Equação 23)).



(Equação 22)



(Equação 23)

Os processos oxidativos são extremamente importantes, pois são geradas moléculas mais solúveis em água, facilitando a remoção por via úmida (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

O radical hidroxila está diretamente relacionado com a formação de ácido nítrico na atmosfera (Equação 24) (UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009). Uma vez formado, o ácido pode reagir com alguma espécie básica, como a amônia gasosa, e formar um sal que compõe o material particulado atmosférico (CAETANO-SILVA et al., 2014). O ácido nítrico é um ácido afixo (pressão de vapor 48 mmHg, 20°C), e pode ser adsorvido ao material particulado em sua forma ácida (CAETANO-SILVA et al., 2013).

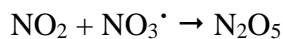


(Equação 24)

Durante o período noturno, a conversão do NO_2 a ácido nítrico ocorre via nitrato radicalar. NO_2 reage com o ozônio produzindo o radical nitrato, que durante a noite é estável, esse radical por sua vez reage com o dióxido de nitrogênio levando à formação do pentóxido de dinitrogênio, que em contato com vapor de água, produz o ácido nítrico (Equação 25, (Equação 26 e (Equação 27).



(Equação 25)



(Equação 26)



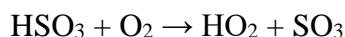
(Equação 27)

Outro óxido de relativa abundância na atmosfera são aqueles derivados de enxofre. A queima de combustíveis fósseis e de biomassa são as principais fontes de SO_2 para a atmosfera. Quando os óxidos de enxofre, SO_x (SO_2 e SO_3), reagem na atmosfera para formar pequenas partículas, essas podem penetrar profundamente nos pulmões e causar ou piorar doenças respiratórias (ARBEX et al., 2000).

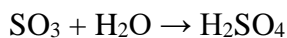
O dióxido de enxofre em fase gasosa reage com HO^\bullet gerando ácido sulfúrico, principal causador da chuva ácida (Equação 28, (Equação 29 e (Equação 30).



(Equação 28)

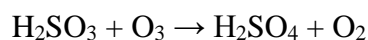


(Equação 29)

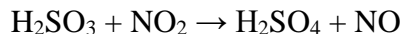


(Equação 30)

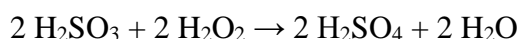
O dióxido de enxofre não é o único precursor do ácido sulfúrico, que pode ser gerado a partir de ácido sulfuroso pela oxidação por oxigênio atmosférico. O ácido sulfuroso é formado na atmosfera pela dissolução do dióxido de enxofre em gotículas de água. A reação de oxidação do ácido sulfuroso em atmosfera não poluída é extremamente lenta, mas ocorre rapidamente em atmosfera contendo material particulado rico em íons metálicos. Além do oxigênio atmosférico, existem outros oxidantes que realizam esse processo, como o ozônio (Equação 31), dióxido de nitrogênio (Equação 32) e peróxidos (Equação 33) (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).



(Equação 31)



(Equação 32)



(Equação 33)

1.2 Impactos causados pelo MP e gases

1.2.1 Qualidade do ar e Saúde

O material particulado atmosférico pode atuar direta e indiretamente na formação de núcleos de condensação de nuvens e na reflexão e absorção da radiação solar. Portanto, alterações nas emissões de MP para a atmosfera podem levar a alterações nos padrões de precipitação, no albedo e no balanço de energia na atmosfera (ROSENFELD, 2006; ROSENFELD et al., 2008). Além disso, o MP pode ter impacto na qualidade do ar, na saúde e na reciclagem de nutrientes no ambiente terrestre e marinho (ANDREAE; CRUTZEN, 1997; HARRISON; YIN, 2000; SEINFELD, 2004; ESTEVES et al., 2007). Dito isso, conhecer a composição físico-química do MP é de grande relevância, uma vez que está intrinsecamente ligada às propriedades do aerossol.

O material particulado tem influência direta e indireta na qualidade do ar e na saúde da população. Na tabela 1 são apresentados padrões de qualidade do ar para MP₁₀ e MP_{2,5} adotados pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), União Europeia, OMS (Organização Mundial de Saúde) e pelo Brasil (CONAMA 491 e decreto 59.113 do estado de São Paulo).

Tabela 1 - Valores de padrões de qualidade do ar para o material particulado segundo a USEPA, União Européia, OMS e Brasil para amostragem de 24 h

Organização	Poluente	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
USEPA	MP ₁₀	150
	MP _{2,5}	35
União Europeia	MP ₁₀	50
OMS	MP ₁₀	15
	MP _{2,5}	5
Decreto do Estado de São Paulo (59.133) e CONAMA 491	MP ₁₀	120
	MP _{2,5}	60

Fonte: Própria autora.

Dentre os padrões de qualidade do ar citados na tabela 1, a OMS e a União Europeia possuem os padrões mais restritivos para o material particulado, visando preservar a saúde da população mais sensível, como crianças, idosos e portadores de doenças respiratórias. A USEPA apresenta padrões 3 vezes maior para MP₁₀ e 1,4 vezes maior para o MP_{2,5} do que o recomendado pela OMS.

No Brasil, a resolução federal CONAMA 491 de 2018 e o decreto do estado de São Paulo n° 59.133 de 2013 regem os padrões de qualidade do ar. A legislação brasileira procura definir metas para atingir o padrão final, que se aproxima do padrão da OMS (2021).

O material particulado tem consequências graves na saúde, principalmente em relação ao MP_{2,5} e o MP₁₀, que são frações inaláveis. O MP₁₀ pode ser retido no trato respiratório superior, causando irritação e inflamação. Já o MP_{2,5} pode chegar até os alvéolos pulmonares, entrar na corrente sanguínea e pode gerar ou agravar problemas cardiovasculares e respiratórios, além de poder ser transportado para diversos órgãos do corpo (GRIFFIN, 2013). A fase gasosa, além de contribuir para formação de material particulado, também pode afetar a saúde diretamente por meio de espécies oxidantes, como NO_x, SO₂, HNO₃. De acordo com o tempo

de exposição e a concentração dessas espécies, os efeitos vão desde irritação nos olhos e vias respiratórias até queimaduras no trato respiratório (ARBEX et al., 2000).

A exposição à poluição do ar, de um modo geral, pode também estar relacionada com o aumento da mortalidade prematura e aumento no número de casos de problemas respiratórios em crianças e idosos (BELL et al., 2007).

A queima de biomassa (no campo e na indústria) e a emissão veicular são importantes fontes de poluição da atmosfera no Brasil. A queima de biomassa e de combustíveis fósseis emite concentrações expressivas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que possuem potencial carcinogênico e mutagênico (FRANCO et al., 2010). Além disso, estudos comprovaram a correlação entre o número de casos de internação de pacientes com problemas respiratórios e a concentração de partículas no período em que ocorria a queima da palha da cana para colheita no estado de São Paulo (ARBEX et al., 2000; ARBEX et al., 2007; RIBEIRO, 2008).

1.2.2 Visibilidade e clima

O material particulado pode afetar diretamente a visibilidade, balanço de radiação solar e a formação de nuvens, ocasionando alterações no clima globalmente. A visibilidade pode ser reduzida por partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico, composição química e a concentração. Partículas da fração fina do material particulado e compostas por sulfato e/ou material orgânico promovem maior redução da visibilidade, devido a absorção no comprimento de onda do visível (CHARLSON et al., 1992).

As partículas possuem capacidade de absorver ou dispersar a energia solar que incide sobre elas, dependendo da composição química dessa partícula (CHARLSON et al., 1992). O material particulado capaz de dispersar a energia solar promove o resfriamento da superfície terrestre, enquanto que o material particulado que absorve a energia solar promove o aumento da temperatura em sua vizinhança, alguns exemplos de compostos que absorvem são o carbono elementar e a fuligem (carbono negro). O balanço entre o resfriamento e aquecimento está principalmente ligado às propriedades físico-químicas do material particulado, à sua concentração e o tipo de ambiente (MYHRE et al., 2013).

As partículas podem agir como núcleo de condensação de nuvens de acordo com diâmetro aerodinâmico e composição química. As principais espécies químicas presentes nas partículas que podem formar os núcleos são íons sulfato, nitrato, amônio e alguns compostos orgânicos, quando os sais desses íons são fortemente higroscópicos (MYHRE et al., 2013). A

formação de nuvens contribui para aumentar o albedo e conseqüentemente para o resfriamento da superfície terrestre, além disso, essas partículas contribuem indiretamente para modular o regime de chuvas (ENGELHART et al., 2012; ROSENFELD, 2006; NACARRATO; PINTO JUNIOR; PINTO, 2003).

1.3 Fontes de emissão de material particulado e gases

1.3.1 Queima de biomassa

A queima de biomassa ocorre com maior intensidade em áreas cultivadas e regiões com vegetação nativa, mas em regiões urbanas também se observa esse tipo de emissão, ocasionadas por meio de limpeza inadequada de terrenos e queima do lixo doméstico (COELHO et al., 2011).

Em regiões cultivadas ou com vegetação nativa, a queima de biomassa pode ser provocada de forma criminosa ou acidental, como por exemplo por meio de cigarros, fósforo, isqueiro, ou qualquer objeto que promova uma pequena fagulha.

Além disso, a queima de biomassa também foi empregada intencionalmente na colheita manual de cana-de-açúcar com a função de eliminar animais peçonhentos e facilitar o corte manual. Outra atividade que emprega fogo na agropecuária é para produção de pastos e limpeza de terrenos antes do plantio.

Segundo a companhia nacional de abastecimento (CONAB) o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, a área total de cana colhida no país na safra de 2018/19 foi de 8.442 mil hectares (ha), e para a safra de 2020/21 são estimados 8.406,7 mil ha. Na safra de 2018/19, a região sudeste do país foi responsável por 62% (5.200,6 mil ha) da área total colhida de cana no país, sendo 51% (4.302,2 mil ha) somente no estado de São Paulo (CONAB, 2020).

Mediante a produção de cana-de-açúcar, mais especificamente no estado de São Paulo, associada aos impactos ocasionados pela queima da palha da cana na colheita foram implementadas medidas progressivas de redução até a total eliminação dessa prática no campo. A Lei Estadual 11.241/02, regulamentada pelo Decreto nº47.700 de 11 de março de 2003, obriga a eliminação gradativa da queima da palha da cana na colheita até 2021 para áreas mecanizáveis e 2031 para áreas não mecanizáveis. Em 2007 o governo do estado de São Paulo firmou o Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético Paulista que antecipou os prazos para 2014 para áreas mecanizáveis e 2017 para áreas não mecanizáveis.

Os avanços tecnológicos aplicados à agricultura possibilitaram a colheita mecânica de cana-de-açúcar. Contudo, a tecnologia voltada para colheita totalmente mecanizada da cana

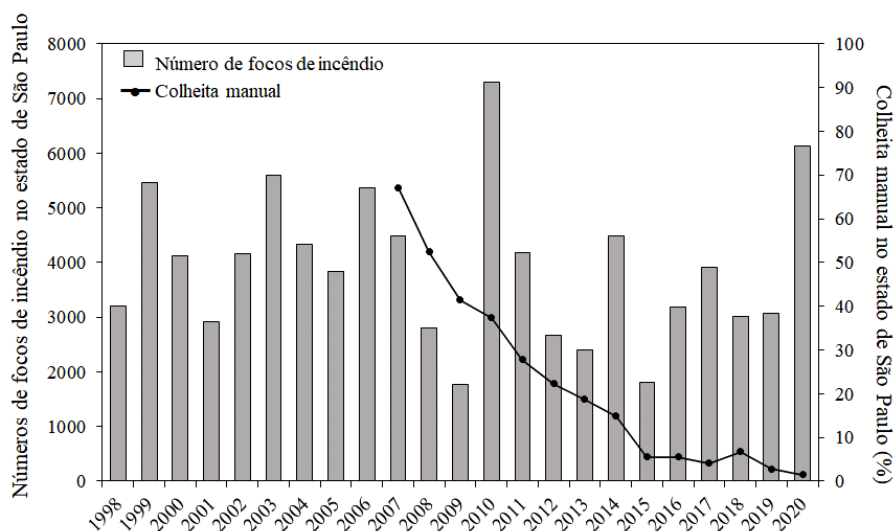
teve dois principais obstáculos: áreas de cultivo com elevada inclinação e compactação do solo por maquinário e veículos de colheita.

A cana-de-açúcar, após terminar o ciclo de assimilação (produção de açúcares), interrompe seu crescimento e dá início a fase de maturação, onde ocorre a concentração dos açúcares na planta. Durante a fase de maturação, a planta acumula os açúcares de entrenó para entrenó, de forma que ocorre um rápido decréscimo na concentração de glicose e frutose no sentido da base até o ápice do colmo da planta (AUDE, 1993). Portanto, a perda ocasionada pelo corte mecânico inadequado da cana de açúcar de 5 a 10 cm a partir da base gerado pela inclinação do terreno produziria, no final, prejuízo para indústria.

Outro obstáculo consiste na compactação do solo pela colheitadeira e veículos de transporte. A compactação do solo inviabiliza o plantio direto, o que resulta na imposição do preparo do solo. Em consequência da compactação do solo, estima-se que 60% da superfície do solo é destinada para tráfego e somente 40% para plantio (CARVALHO; BRAUNBECK; CHAGAS, 2012; SILVA et al., 2015).

Atualmente, com os avanços tecnológicos existem, há máquinas capazes de realizar o corte adequado da cana em terrenos inclinados e mecanismos que diminuem a compactação do solo. Graças a esses avanços, o percentual de colheita manual no estado de São Paulo vem caindo cada vez mais, entretanto, não houve redução proporcional no número de focos de incêndio no estado (Figura 2).

Figura 2 - Dados anuais do número de focos de incêndio (1998-2019; INPE, 2020) e percentual de colheita manual (2007-2020; UNICA, 2020) no estado de São Paulo



Fonte: Própria autora.

Outra fonte de queima de biomassa relacionada a cana-de-açúcar são as indústrias canavieiras. Após o processo de moagem da cana-de-açúcar, é gerado um caldo conhecido como garapa (com alto teor de sacarose), utilizado na produção de etanol e açúcar e sobra como resíduo o bagaço da cana. Uma forma empregada pela indústria de reaproveitamento do bagaço é a queima para geração de energia elétrica. A queima do bagaço emite material particulado de variados tamanhos aerodinâmicos para a atmosfera, embora as indústrias utilizem filtros, partículas finas podem atravessar essa barreira.

A queima de biomassa produz duas espécies químicas características: o íon potássio originado principalmente no material particulado atmosférico na fração fina (MP_{2,5}) e o levoglucosano (1,6-Anidro-β-D-glicopiranosose) também encontrado principalmente na fração fina, são marcadores químicos de queima de biomassa. O potássio é componente no tecido vegetal e o levoglucosano é um anidroaçúcar formado durante a pirolise da celulose em temperatura acima de 300°C (SIMONEIT et al., 1999).

As concentrações desses marcadores foram determinadas na cidade de Araraquara -SP (região canavieira do estado de São Paulo) no período em que a queima da palha da cana-de-açúcar para colheita era uma prática comum. Foi observado que a concentração média dos marcadores no período seco era significativamente maior do que no período chuvoso. Apesar das concentrações de levoglucosano serem relativamente baixas no período chuvoso (entressafra), estas ainda foram relevantes, sendo possivelmente originada na queima de bagaço de cana nas indústrias para geração de energia (OLIVEIRA, 2007; URBAN et al., 2014).

No trabalho de Allen, Rocha e Cardoso (2004) foi determinada a concentração de alguns íons solúveis em água na fração fina e grossa do material particulado coletados direto na pluma durante as fases flamejante e fumegante do fogo gerado na queima da palha de cana-de-açúcar (Tabela 2). A contribuição em massa do MP_{2,5} durante as fases flamejante e fumegante é aproximadamente duas vezes maior do que o MP₁₀. Na fase flamejante, os íons Cl⁻ e K⁺ apresentaram a maior parcela em termos de percentual de matéria analisada para ambas as frações do MP. Na fase fumegante, a fração fina (MP_{2,5}) exibiu comportamento semelhante à fase flamejante em termos de concentração de Cl⁻ e K⁺, no entanto, a fração MP₁₀ apresentou distribuição percentual mais elevada para os íons Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e K⁺.

Tabela 2 - Concentração de íons majoritários solúveis em fase aquosa ($\mu\text{g m}^{-3}$) e percentual de material no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} coletados na pluma durante a fase flamejante e fumegante da queima da palha da cana-de-açúcar na cidade de Araraquara

Espécies	Flamejante (n=5)		Fumegante (n=5)	
	$\text{MP}_{2,5}$	MP_{10}	$\text{MP}_{2,5}$	MP_{10}
Na^+	4,9 (0,3%)	3,3 (0,4%)	4,3 (0,7%)	2,3 (0,6%)
NH_4^+	64,8 (5,0%)	31,8 (5,2%)	39,6 (8,0%)	0,5 (0,2%)
K^+	245,9 (8,7%)	216,8 (16,4%)	121,7 (11,4%)	81,3 (13,4%)
Mg^{2+}	4,3 (0,2%)	156,4 (19%)	5,9 (0,9%)	85,4 (22,6%)
Ca^{2+}	26,4 (0,9%)	301,9 (22,2%)	28,5 (2,6%)	158,6 (25,5%)
HCOO^-	125,2 (3,9%)	35,6 (2,3%)	41,0 (3,3%)	26,7 (3,8%)
H_3CCOO^-	78,0 (1,8%)	22,2 (1,1%)	3,0 (0,2%)	18,1 (2,0%)
Cl^-	1865,7 (73%)	317,7 (26,5%)	598,8 (61,8%)	88,0 (16%)
NO_3^-	120,5 (2,7%)	32,2 (1,5%)	89,3 (5,3%)	31,5 (3,3%)
SO_4^{2-}	162,5 (2,3%)	139,3 (4,3%)	128,6 (4,9%)	144,9 (9,7%)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,4 (1,2%)	29,8 (1,0%)	22,3 (0,9%)	40,8 (3,0%)
Somatória	2772,6	1287	1083	678,1

Fonte: Allen, *et al.*, 2004.

Houve relevante correlação entre a concentração dos íons cloreto e potássio ($r= 0,86$; G.L.= 6; intervalo de confiança de 95%), sugerindo que o KCl seja a principal forma de emissão. O íon potássio foi encontrado na fase flamejante do fogo em elevada concentração em ambas as frações. Desconsiderando qualquer produção secundária nas medidas de concentração dos principais íons solúveis durante a coleta de MP direto na pluma produzida na queima de biomassa, pode-se afirmar que as emissões têm grande impacto na composição química da atmosfera, com elevado grau de enriquecimento de partículas finas. (ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004).

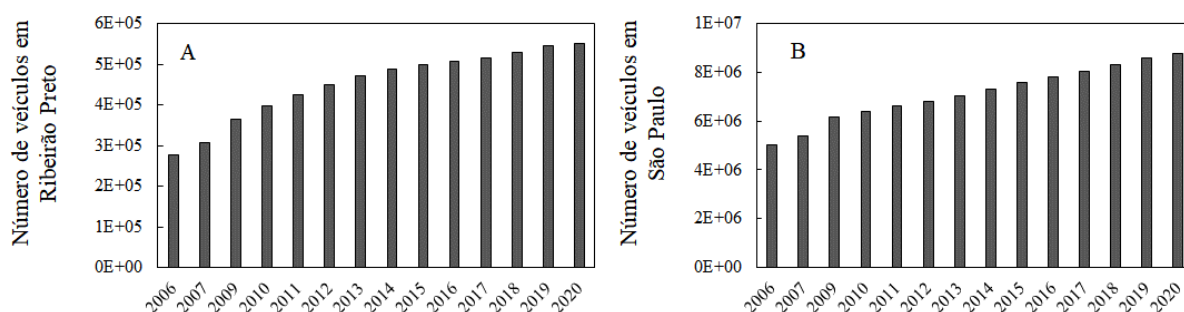
Além da fase particulada, a queima de biomassa libera espécies gasosas como NO_x , NH_3 , SO_2 , HNO_3 , HCl , HCOOH e H_3CCOOH . No trabalho de Rocha et al. (2003), foram analisadas algumas espécies gasosas ácidas coletadas diretamente na pluma da queima de palha da cana-de-açúcar no período entre abril de 1999 a março de 2000 na cidade de Araraquara. As concentrações foram 9,0 ppb HCOOH , 1,3 ppb H_3CCOOH , 4,9 ppb SO_2 , 0,3 ppb HCl e 0,5 ppb HNO_3 .

1.3.2 Emissão veicular

A emissão veicular é outra importante fonte antrópica de liberação de compostos nitrogenados e outros precursores para a atmosfera. Como já mencionado anteriormente, um dos principais poluentes nitrogenados é o NO_2 , espécie precursora do ácido nítrico, um dos agentes da chuva ácida, fenômeno que acarreta corrosão de materiais e danos à vegetação. A mistura de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos voláteis, luz solar abundante promovem o fenômeno denominado *smog* fotoquímico, que acarreta na formação de ozônio e outros agentes oxidantes, como nitrato de peroxiacetila – PAN. Essas espécies têm efeito fitotóxico, e afetam a saúde humana (CETESB, 2018). Políticas públicas visam a redução da emissão de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) por veículos, convertendo essas espécies em N_2 e amônia por meio do uso conversores catalíticos. O uso de catalisadores tem mitigado as emissões dessas espécies e também de monóxido de carbono e hidrocarbonetos (RANGEL; CARVALHO, 2003; DWYER, 2006). Entretanto, NO_x também pode ser formado pela queima de biomassa, juntamente com ácido nítrico, amônia e MP (ROCHA et al., 2003; ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004).

Na figura 3 são exibidos o número de veículos das cidades de Ribeirão Preto (A) e São Paulo (B) de 2006 a 2019. Nota-se que na cidade de São Paulo, a frota veicular é cerca de 16 vezes maior do que a de Ribeirão Preto. Entretanto, um fator comum entre as cidades é que houve um aumento de cerca de 50% da frota no período, e isso inclui a renovação de veículos com uso de catalisadores cada vez mais eficientes. Andrade et al. (2017) discute que os poluentes como ozônio e MP fino, apesar do aumento da frota automotiva, não tiveram acréscimos significativos ao longo dos anos.

Figura 3 - Frota veicular nas cidades de Ribeirão Preto (A) e de São Paulo (B) no período de 2006 a 2019



Fonte: IBGE.

Além dos compostos nitrogenados, os compostos com enxofre nos combustíveis fósseis são um grande problema da emissão veicular. Como já mencionado, esses compostos geram na atmosfera os ácidos e H_2SO_4 , a partir da emissão do SO_2 , ocasionando chuva ácida e maior taxa de nucleação de partículas. Por essa razão diversos processos e políticas públicas para redução do teor enxofre em combustíveis fósseis foram implementadas

Atualmente o teor de enxofre máximo de enxofre nos combustíveis fósseis segue a resolução ANP 40/2013: gasolina (50 mg/kg), diesel S10 (10 mg/kg), e o diesel S1800 para o transporte ferroviário e marítimo – TFM (1800 mg/kg).

A emissão veicular na região de Ribeirão Preto não exibiu sazonalidade durante o ano, isso foi avaliado por meio dos marcadores de queima de combustível fóssil, o fluoranteno e o bezo(ghi)perileno no material particulado da região, que não apresentaram diferença sazonal nas suas concentrações (URBAN et al., 2016).

1.3.3 Solo e ciclo do nitrogênio

A emissão por ressuspensão do solo pode ser gerada pelo ser humano por meio do tráfego de veículos (campo e rodovias) e maquinário no campo, ou naturalmente por ventos. Esse tipo de emissão tem característica da composição do solo sendo os principais compostos carbonatos, hidrogeno carbonatos, hidróxidos e sulfatos de cálcio, sódio, magnésio e potássio. O solo também sofre ação antrópica pela adição de fertilizantes à base de ureia; nitrato, potássio; sulfato, fosfato, sendo essas espécies também emitidas na ressuspensão do solo.

O crescimento da demanda mundial por fertilizantes é uma das principais atividades antrópicas que estão relacionadas com a elevada conversão de nitrogênio inerte em reativo (Nr). Esse tipo de atividade tem alterado o ciclo biogeoquímico do nitrogênio, modificando a composição de ecossistemas terrestres e aquáticos com implicações no clima, na perda de biodiversidade, na saúde humana e na qualidade do ar e da água (VITOUSEK et al., 1997; GALLOWAY et al., 2003; GALLOWAY et al., 2004; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008; GARCIA; SANTOS; CARDOSO, 2013).

A média mundial de fertilizante consumida pela agricultura é de aproximadamente 109 milhões de toneladas, e menos da metade dessa quantidade é assimilada no campo (PEOPLES, et al., 2019). Isto é o resultado da grande demanda de fertilizantes para produção de alimentos e combustíveis renováveis. Entre os tipos de fertilizantes a ureia é o mais utilizado (PROCHNOW; ABDALLA, 2017).

A alteração do ciclo do nitrogênio tem influência direta na formação do N₂O e indiretamente na concentração de CO₂ (sequestro de carbono por meio das florestas e solo) e CH₄ (que participa do ciclo do NO_x), sendo que esses são os três principais gases que ocasionam o efeito estufa, promovendo assim aumento do aquecimento global. No entanto, o nitrogênio reativo está também envolvido em processos de resfriamento que englobam a formação de aerossóis e depleção do ozônio troposférico (GALLOWAY et al., 2008; SUDDICK et al., 2013).

O excesso de fertilizantes nitrogenados utilizado na agricultura que chega até os corpos d'água, pelo processo de lixiviação do solo por meio das chuvas pode trazer consequências importantes. Esses fertilizantes são ricos em nitrato e aminoácidos que promovem o aumento da produtividade primária, levando à eutrofização do corpo d'água, cujas consequências podem envolver a perda de biodiversidade, excesso de matéria orgânica e déficit de oxigênio dissolvido, tornando a água imprópria para o consumo, piscicultura, irrigação e até lazer (WARD et al., 2005; JOHNSON et al., 2010).

1.3.4 Emissão biogênica

As atividades antrópicas são grandes causadoras da poluição em escala global e regional, no entanto alguns poluentes encontrados na atmosfera são emitidos pela própria natureza (emissão biogênica) afetando a qualidade do ar, saúde e o clima.

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são uma classe de poluentes que compreendem ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, álcoois, hidrocarbonetos saturados e insaturados. Esses compostos podem ser emitidos por fontes antrópicas como também biogênica e estima-se que a emissão biogênica supere a antrópica em escala global (HESTER; HARRISON, 1995). Estudos recentes que utilizaram modelos matemáticos constataram que cerca de 90% de todo os COVs emitidos são atribuídos a fontes naturais (FRIEDRICH, 2009; CURCI et al., 2009; ZUNCKEL et al., 2007; STEINBRECHER et al., 2009).

As principais espécies químicas liberadas por emissão biogênica e suas fontes são: metano, amônia (decomposição anaeróbica e solo); gás sulfídrico (decomposição anaeróbica); ácido clorídrico (decomposição anaeróbica e vulcões), ácidos carboxílicos de cadeia curta como fórmico, acético e pirúvico (vegetação e metabolismo de micro-organismos), dióxido de enxofre, dióxido de carbono (vulcões); COVs (vegetação); brometo de metila, iodeto de metila,

dimetilsulfeto, etileno (oceanos); ozônio, óxido nítrico (relâmpagos); isopreno, terpenos (vegetação) (NETO et al., 2007).

As espécies emitidas via atividade biogênica geralmente são muito reativas e sofrem rapidamente reações de ácido-base, oxidação catalítica e processos fotoquímicos por espécies como O_3 e os radicais OH e NO_3 (GHOSHAL; MANJARE, 2002).

1.4 Remoção de material particulado e gases da atmosfera

A remoção de material particulado e gases da atmosfera pode acontecer de dois modos: (i) via seca, por meio de vento e gravidade; (ii) via úmida, por meio de chuva, neblina e neve. A deposição por via úmida, principalmente por chuva, assume um papel importante devido ao transporte de poluentes dentro da nuvem; e o arraste de poluentes abaixo da nuvem pelas gotas de chuva, que promove uma lavagem da atmosfera em um processo de limpeza de alta eficiência, carregando assim os poluentes para o solo, oceano, rios, floresta, plantações, construções, etc. A remoção de poluentes por água de chuva, se por um lado melhora a condição da atmosfera, por outro lado pode ampliar o problema da poluição, porque indiretamente eles chegam a água potável e alimentos, provocando efeitos adversos a saúde humana e animal, além de modificar os ecossistemas (FORNARO, 2006).

A remoção de contaminantes atmosféricos por água de chuva sofre relevante influência de fatores meteorológicos como altitude de formação da nuvem, temperatura, umidade do ar, ventos, intensidade de radiação solar, esses fatores têm impacto direto no transporte e dispersão dos poluentes (FORNARO, 2006).

Coelho et al. (2011) avaliaram concentração de íons majoritários na água de chuva da cidade de Ribeirão Preto no período de 2003 a 2007. Foi constatado que as concentrações médias dos íons majoritários no período de safra da cana-de-açúcar (que corresponde ao período seco) eram significativamente maiores que no período chuvoso (entressafra). Essa sazonalidade foi atribuída ao cultivo de cana-de-açúcar, que naquela época utilizava a queima da palha da cana para facilitar o corte manual, além da ressuspensão do solo pelo intenso tráfego de veículos para o transporte da cana. Ainda nesse trabalho foi estimada em 52% a contribuição da emissão por queima de biomassa por meio da correlação entre as espécies K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Carbono Orgânico Dissolvido, NO_3^- e SO_4^{2-} na primeira componente principal.

Oliveira et al. (2012) realizou análise da concentração de íons majoritários na água de chuva na cidade de Araraquara, próxima a cidade de Ribeirão Preto, no período de 2009 a 2010. As espécies que apresentaram maiores concentrações foram Ca^{2+} , NH_4^+ entre os cátions (55%)

e NO_3^- entre os ânions (45%) caracterizando a emissão por ressuspensão do solo pelo uso de fertilizantes no cultivo da cana-de-açúcar.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a composição química da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade tipicamente canavieira, por meio da análise das matrizes gasosa, material particulado e água de chuva, a fim de verificar possíveis tendências de alterações ao longo do tempo.

Como objetivos específicos temos:

1) Determinar as concentrações das espécies:

i) fase gasosa: NH_3 , H_3CCOOH , HCOOH , HCl , HNO_3 , SO_2 ;

ii) MP e água de chuva: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ;

iii) MP: nitrogênio orgânico.

2) Otimizar o método de determinação de nitrogênio orgânico para análise no material particulado e determinar sua concentração;

3) Avaliar as possíveis mudanças na composição química da atmosfera promovidas pela transição do modo de colheita manual para mecanizado;

4) Avaliar se houve tendências temporais associadas às políticas públicas de redução do teor de enxofre em combustíveis fósseis e uso obrigatório de catalisadores automotivos;

5) Determinar se houve sazonalidade nas concentrações das espécies estudadas entre o período seco e chuvoso;

6) Estimar por meio da composição química do material particulado atmosférico o percentual de contribuição em relação a cada fonte de emissão, com base em marcadores químicos e análises estatísticas;

7) Estimar o fluxo da deposição de nitrogênio reativo total (úmida e seca) na cidade de Ribeirão Preto.

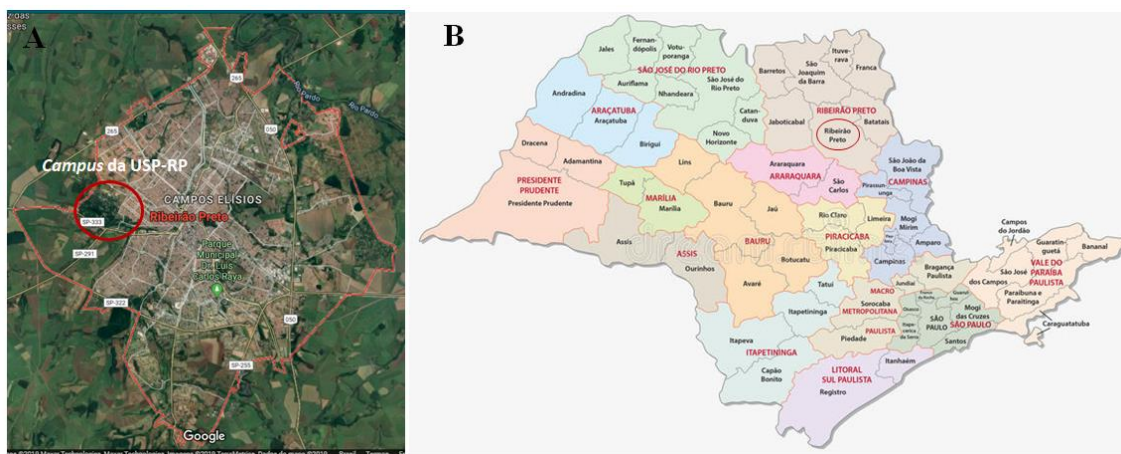
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sítio amostral

As amostragens de material particulado, gases e água de chuva neste trabalho foram realizadas no *campus* da Universidade de São Paulo na cidade de Ribeirão Preto (21°10'42" S e 47°48'24" W- Figura 4).

O município de Ribeirão Preto está situado na região nordeste do interior do estado de São Paulo (Figura 4B), a aproximadamente 313 km da capital, com uma população de cerca de 703 mil habitantes, e área territorial de 650 km², sendo 50% desse território considerado rural (IBGE, 2019; figura 4A). O clima é tropical com verão chuvoso e inverno seco e a precipitação normal climatológica histórica anual é de 1503 mm. A atividade agrícola de cultivo e processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar, álcool, e geração de energia, juntamente, com o comércio e a prestação de serviços sustentam a economia do município.

Figura 4 - (A) Mapa da cidade de Ribeirão Preto, com área circulada referente ao Campus da USP-RP; (B) Mapa das principais micro-regiões geográficas do estado de São Paulo



Fonte: (A) Google Maps (Acessado: 14/11/2019); (B) site: www.pt.dreamstime.com (Acessado: 14/11/2019).

3.2 Amostragem

A coleta de material particulado e gases foi realizada na forma de campanhas englobando o período seco e chuvoso, de julho de 2017 a dezembro de 2019, totalizando 71 amostragens e 71 amostras de cada matriz ambiental.

Na coleta do material particulado fino e grosso foi empregado o amostrador dicotômico (AMDIC – Figura 5). Esse amostrador é do tipo *Gent – Stacked Filter Unit* (SFU) de pequeno volume para coleta da fração inalável do material particulado, sendo possível a separação do

MP grosso ($MP_{10-2,5}$) e MP fino ($MP_{\leq 2,5}$). O sistema de amostragem do dicotômico é composto basicamente por uma bomba de vácuo (*Gast linear*; 10 -12 L min⁻¹), medidor de volume e um *inlet* com um ciclone e uma pastilha de pré-impactação (HOPKE et al., 1997; ALCAIDE; GARCIA e FORTI, 2013).

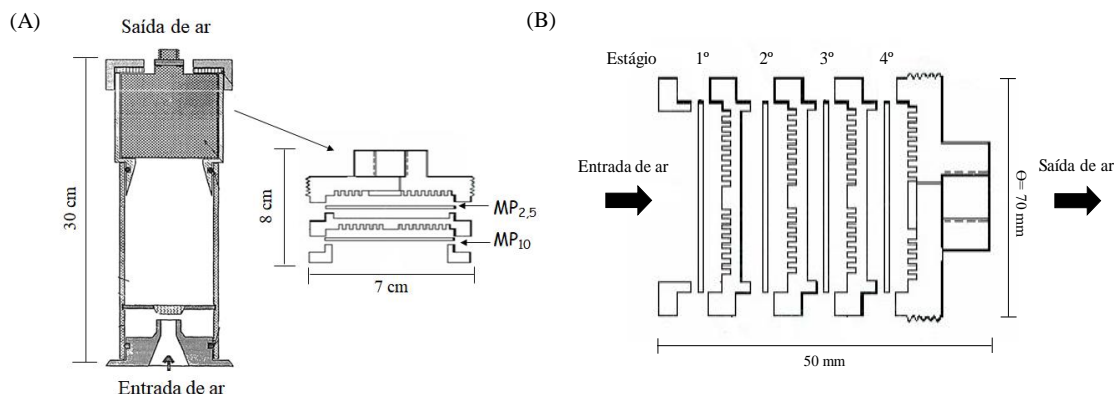
No amostrador dicotômico foi utilizado membranas de policarbonato (Millipore – TETP, Ø = 47 mm, poro = 8,0 µm), e teflon (Sartorius - PTFE, Ø = 47 mm, poro = 0,45 µm) para coleta de MP_{10} e $MP_{2,5}$, respectivamente.

As membranas de policarbonato e teflon foram previamente limpas em banho de água ultrapura (Milli-Q® > 18 MΩ cm) onde permaneceram durante pelo menos 12 h, sendo posteriormente colocadas em dessecadores por 24 h.

Na coleta de MP total e gases foi utilizado amostrador sequencial de teflon (Figura 5B), tipo *holder filter pack* de pequeno volume (ALLEN; MIGUEL, 1995; ROCHA, 2003). Esse amostrador é composto de 4 estágios, entretanto, somente foram utilizados os 3 primeiros estágios para coleta de: (1º) MP total utilizando membrana de quartzo (Sartorius, Ø = 47 mm); (2º) gases ácidos utilizando membrana de celulose (Millipore – sem porosidade definida) pré-tratadas; (3º) amônia utilizando membrana de celulose (Millipore – sem porosidade definida) pré-tratadas. As membranas de quartzo foram calcinadas em mufla a 600 °C por 6 h, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para eliminação de qualquer outra fonte de carbono que possa interferir na análise de anidroaçúcares. As membranas de celulose foram tratadas com solução de Na₂CO₃ 5% m/v (JT Baker) e com glicerol 5% v/v (Sigma-Aldrich) para coleta de gases ácidos. Para coleta de amônia a membrana foi tratada com ácido oxálico 5% m/v (Sigma-Aldrich) e glicerol 5% v/v (Sigma-Aldrich). Os banhos nas soluções ácida ou básica foram de 40 minutos, e em seguida, as membranas foram colocadas em dessecador por 24 h. O sistema do amostrador sequencial de teflon é composto por uma bomba (Motorex – DOA; 31 L min⁻¹) e medidor de volume.

As coletas de MP foram realizadas durante 24 h, sendo que os amostradores foram colocados a 1,75 m acima do solo, em uma região do *campus* da USP-RP distante (aproximadamente 12 m) de árvores e edificações. Imediatamente após a amostragem, os amostradores foram embalados em sacos plásticos e transportados até o laboratório.

Figura 5 - (A) Amostrador dicotômico (Amdic) do tipo *Gent – Stacked Filter Unit* (SFU); (B) amostrador sequencial de teflon tipo *holder filter pack*



Fonte: (A) Adaptado de Hopke et al., 1997; (B) adaptado de Rocha, 2003.

A coleta de água de chuva foi realizada no período de mês janeiro de 2018 ao mês dezembro de 2019, totalizando 104 amostragens. Esta foi realizada com coletor automático que possui um sensor de umidade que aciona um motor no início da chuva, abrindo o braço mecânico que cobre o funil de polietileno e garrafa PET. Após o evento, o braço volta à posição inicial cobrindo o funil. A garrafa PET e o funil de polietileno foram previamente limpos com água ultrapura em abundância, e embalados em sacos plásticos para o transporte até o coletor. A retirada do kit (garrafa + funil + água da chuva) ocorre imediatamente após ao término de um evento de chuva ou no dia seguinte pela manhã, caso o evento tenha ocorrido no período noturno. Além disso, no período seco (onde os eventos de chuvas ocorrem com menor frequência) o kit foi trocado a cada uma semana, mesmo sem chuva para evitar o acúmulo de material sólido fino nas partes externas do sistema.

3.3. Íons solúveis no material particulado atmosférico e água de chuva

A extração dos íons solúveis em água das membranas de policarbonato e teflon utilizadas para coleta de material particulado grosso e fino, respectivamente, foram realizadas cortando em pequenos pedaços com uma tesoura cada membrana em um tubo de plástico de 15 mL (*falcon* – estéril), e adicionando 10 mL de água ultrapura pesada na balança. Em seguida, os tubos foram colocados em agitador mecânico horizontal (Kline, 40 rpm) durante 40 minutos. Os extratos foram filtrados em tubos de plástico limpos utilizando seringa e *holder* com membrana filtrante de polietersulfona (PES – Sartorius; $\text{Ø} = 25$ mm, poro = 0,2 μm). Aproximadamente 2 mL de cada extrato foi utilizado para análise dos íons solúveis, o restante

do extrato (8 mL) que ficaram nos tubos foram armazenados em freezer a -22°C , após serem embalados em sacos plásticos individuais para posterior análise de nitrogênio orgânico.

A água de chuva foi filtrada em tubos plásticos de 15 mL (*falcon* – estéril) utilizando seringa e *holder* com membrana filtrante de polietersulfona (PES – Sartorius; $\varnothing = 25$ mm, poro = $0,2\ \mu\text{m}$), procedimento teve a finalidade de retirar partículas que possam obstruir a coluna cromatográfica que podem alterar a composição química da matriz. Em seguida os tubos contendo água de chuva foram embalados em saco plásticos individuais, e armazenados em freezer a -22°C .

As análises dos íons solúveis, presente no MP e na água de chuva, foram realizadas por cromatografia de troca iônica (cromatógrafo iônico modelo 881 Compact IC Pro Metrohm) acoplado com detector de condutividade (Metrohm). Na determinação dos cátions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) foi empregado a coluna catiônica Metrosep C4 (Metrohm, $150 \times 4,0$ mm, substrato de sílica gel modificada com grupos trocadores carboxil). O eluente foi uma mistura de ácido nítrico (J. T. Baker; $1,7\ \text{mM}$;) e ácido dipicolínico (Sigma-Aldrich; $0,70\ \text{mM}$), com vazão de $0,9\ \text{mL min}^{-1}$ e volume de injeção de amostra de $100\ \mu\text{L}$. Na determinação dos ânions (F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) se utilizou coluna aniônica Metrosep A Supp5 (Metrohm, $250 \times 4,0$ mm, substrato de polivinil com grupo trocadores quaternário de amônio), o eluente foi uma solução tampão de carbonato de sódio (J. T. Baker; $3,2\ \text{mM}$) e bicarbonato de sódio (Sigma-Aldrich; $1,0\ \text{mM}$), com vazão de $0,7\ \text{mL min}^{-1}$ e com um volume de injeção de amostra de $100\ \mu\text{L}$. Para supressão química foi utilizada uma solução de $100\ \text{mM H}_2\text{SO}_4$ (J. T. Baker) como regenerante e água ultrapura para limpeza da coluna de supressão.

O cálculo da concentração atmosférica dos íons solúveis no material particulado foi realizado por meio da (Equação 34):

$$C_{MP} = \frac{M_x V_{Ext. MM}}{V_{ar}}$$

(Equação 34)

Onde: C_{MP} é a concentração atmosférica de um determinado íon solúvel no material particulado (ng m^{-3}); M_x é a concentração do íon ‘x’ no extrato (mol L^{-1}); V_{ext} é o volume final do extrato (L); MM é a massa molar do íon analisado e V_{ar} volume de ar amostrado (m^3).

A média pondera por volume (MPV) dos íons solúveis presentes na água de chuva foi calculada por meio da (equação 35), e o desvio padrão (dp) foi calculado de acordo com a

recomendação da *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (US- EPA, 1994; (equação 36)).

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

(Equação 35)

$$dp_{MPV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - MPV)^2}{n(\sum_{i=1}^n V_i)}}$$

(Equação 36)

Onde: MPV é a média ponderada por volume ($\mu\text{mol L}^{-1}$); V_i é o volume de chuva coletado da amostra 'i' (mL) e C_i é a concentração molar do analito na chuva 'i' ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

3.4 Nitrogênio orgânico no material particulado atmosférico

O nitrogênio orgânico foi determinado na fração inalável do material particulado atmosférico, isto é, no MP_{10} e $MP_{2.5}$. O tipo de análise empregada nesse trabalho envolveu a determinação indireta do nitrogênio orgânico por meio da diferença entre a concentração do nitrogênio total e do nitrogênio inorgânico. Para determinação de nitrogênio total, a conversão do nitrogênio orgânico em inorgânico foi realizada por meio de um processo oxidativo avançado que emprega solução de Fenton na presença de radiação luminosa (foto-Fenton; CRISPIM et al., 2018).

O volume de 8,0 mL restante do extrato oriundo da extração de MP fino e grosso, foi a matriz utilizada para quantificação do nitrogênio orgânico nessas respectivas frações. Este volume de extrato foi transferido para tubos de quartzo (diâmetro interno de 1,9 cm, altura de 15 cm, com capacidade máxima de 42 mL, e tampas de teflon), e foi acidificado com 110 μL de H_2SO_4 (J. T. Baker, 100 mM). Esse processo foi necessário para manter o pH próximo de 3 para evitar precipitação do ferro na forma de hidróxido. Em seguida foi adicionado 64 μL da solução de sulfato ferroso heptahidratado $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 6,25 mM) e 64 μL de uma solução estoque (2,0 mM) de H_2O_2 (Merck, 10 M), preparada no momento de ser usada, para formação da solução de Fenton.

Quando se pretende acompanhar a cinética da reação, ordem de adição dos reagentes para formação da solução de Fenton na matriz é de extrema importância, pois imediatamente após a adição do peróxido de hidrogênio a reação começa a se processar. Após a adição dos

reagentes, os tubos de quartzo foram colocados no fotoreator que possui capacidade máxima para 8 tubos, sendo sempre utilizado 3 tubos como branco de reagentes (8,0 mL de água ultrapura + 110 μL de H_2SO_4 + 64 μL de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 64 μL de H_2O_2) e 5 tubos contendo as amostras.

Na degradação do nitrogênio orgânico foi utilizado um fotoreator construído na oficina de precisão da Universidade de São Paulo *campus* Ribeirão Preto. Esse fotoreator possui estrutura externa de aço e consiste em um suporte para 8 tubos de quartzo. Durante o funcionamento, o suporte dos tubos rotaciona em torno do seu próprio eixo com a finalidade de garantir que todos os tubos recebam a mesma quantidade de radiação. O sistema possui ventoinha (*cooler*) para garantir o controle da temperatura em torno de 85°C, além de ter um termostato acoplado que desativa o reator caso a temperatura ultrapasse 100°C. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W (Philips) com o invólucro de vidro removido (CRISPIM et al., 2018).

Os tubos permaneceram 90 minutos no fotoreator e em seguida foram retirados e deixados em temperatura ambiente durante 1 h e os íons amônio, nitrito e nitrato foram analisados por cromatografia de troca iônica como descrito no item 3.3.

A concentração do nitrogênio orgânico na atmosfera foi calculada por meio da (equação 37):

$$C_{NOrg} = \frac{[(M_{Ntotal} - M_{Ninorg}) \cdot V_{Ext} \cdot MM_N]}{V_{ar}}$$

(Equação 37)

Onde: C_{NOrg} é a concentração atmosférica de nitrogênio orgânico no material particulado (ng m^{-3}); M_{Ntotal} é a concentração de nitrogênio total no extrato (nmol L^{-1}); M_{Ninorg} é a concentração de nitrogênio inorgânico no extrato (nmol L^{-1}); V_{Ext} é o volume total do extrato (L); MM_N é a massa molar do nitrogênio (g mol^{-1}), no caso todos as espécies nitrogenadas possuem estequiometria de 1:1; V_{ar} é o volume de ar amostrado (m^3).

3.5 Gases ácidos e amônia

Os gases ácidos (H_3CCOOH , HCOOH , HCl , HNO_3 e H_2SO_4) e amônia gasosa foram coletados nas membranas de celulose tratadas e foram extraídos como descrito a seguir. A membrana foi cortada em pequenos pedaços em tubos de plásticos de 50 mL (*falcon* – estéril), onde foi adicionado ~20 mL de água ultrapura pesado na balança. Em seguida, os tubos foram colocados em agitador mecânico horizontal (Kline, 40 rpm) durante 40 minutos. Os extratos foram filtrados em tubos de plástico limpos utilizando seringa e *holder* com membrana filtrante de polietersulfona (PES – Sartorius; $\varnothing = 25$ mm, poro = 0,2 μm). Uma alíquota de 200 μL do extrato foi diluída para 2,0 mL (10 vezes diluída), sendo que todos os volumes foram pesados na balança. A diluição foi necessária para diminuir o ruído na linha de base provocado pelo excesso de íons presentes na amostra, e também para equilibrar o pH da amostra em relação a coluna. A análise dos gases ácidos e amônia gasosa foi realizada seguindo o mesmo procedimento descrito para análises dos ânions e cátions, solúveis presentes no MP e água de chuva.

A concentração dos gases ácidos e amônia gasosa na atmosfera foi calculado por meio da (equação 38):

$$C_{gás} = \frac{(V_2 C_x V_{ext} MM)}{(V_{ar} V_1)} \quad (\text{Equação 38})$$

Onde: $C_{gás}$ é a concentração atmosférica de um determinado gás na atmosfera ($\mu\text{g m}^{-3}$); C_x é a concentração do analito ‘x’ no extrato após a diluição ($\mu\text{mol L}^{-1}$); V_{ar} é o volume de ar amostrado (m^3); V_{ext} é o volume (L) de extração do filtro antes da diluição; V_1 é o volume (mL) de extrato pipetado para diluição; V_2 é o volume final (mL) após diluição; MM é a massa molar da espécie gasosa analisada (g mol^{-1}).

3.6 Fluxo de deposição de nitrogênio reativo

O fluxo de deposição seca, que compreende a fase gasosa e particulada, foi calculado segundo a (equação 39).

$$Fd_{seca} = \left(\sum_{i \rightarrow n}^i (V_{di} \cdot C_i) \right) \cdot f \quad (\text{Equação 39})$$

Onde: $F_{d_{seca}}$ é o fluxo de deposição seca ($\text{kg (N}_r\text{) ano}^{-1} \text{ha}^{-1}$); V_{di} é a velocidade de deposição (cm s^{-1}) da espécie nitrogenada “i” na fase gasosa (NO_2 , NH_3 e HNO_3) ou particulada (NH_4^+ , NO_3^- e N_{org}); C_i é a concentração da espécie “i” ($\mu\text{g m}^{-3}$); f é o fator de conversão de unidade que é igual $3,1536 \text{ (kg m}^3 \text{ s ano}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ha}^{-1} \mu\text{g}^{-1})$.

O fluxo de deposição úmida de nitrogênio reativo foi determinado segundo a (equação 40):

$$F_{úmida} = \left(\sum_{i \rightarrow n}^i (\text{MPV}_i \cdot V_{\text{média histórica}}) \right) \cdot f \quad (\text{Equação 40})$$

Onde: $F_{úmida}$ é o fluxo de deposição úmida ($\text{kg (N}_r\text{) ano}^{-1} \text{ha}^{-1}$); MPV é a média ponderada por volume da espécie nitrogenada “i” na água de chuva (mol L^{-1}); V é o volume médio anual histórico na cidade de Ribeirão Preto que é igual $1,503 \text{ (m ano}^{-1})$; f é o fator de conversão de unidade igual a $1,5 \cdot 10^5 \text{ (kg L m ha}^{-1} \text{mol}^{-1})$.

3.7 Amostragem de nitrogênio reativo pelo sistema DELTA

A avaliação da concentração de nitrogênio reativo inorgânico e fluxo de deposição seca no estado de São Paulo utilizando o sistema DELTA (*DEnuder for Long Term Atmospheric*) foi um projeto realizado em colaboração com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e coordenado pela Prof^a Dr^a Maria Cristina Forti. O resultado desse trabalho colaborativo gerou uma publicação (Souza, M.A.; Pacheco, F.S.; Palandi, J.A.L.; Forti, M.C.; Campos, M.L.A.M.; Ometto, J.P.H.B.; Reis, D.C.O.; Carvalho Jr., J.A.C. Atmospheric concentrations and dry deposition of reactive nitrogen in the state of São Paulo, Brazil. *atmospheric enviromental*, v. 230, 117502, 2020) e parte desse trabalho será relatada nessa tese.

As amostragens de gases (HNO_3 e NH_3) e material particulado (NO_3^- e NH_4^+), utilizando o sistema DELTA, foram realizadas em seis sítios no estado de São Paulo (Assis, Cunha, Cachoeira Paulista, Ribeirão Preto, São José dos Campos e São Paulo capital). Este projeto de doutorado teve como foco o sítio amostral em Ribeirão Preto.

O sistema DELTA é composto por quatro cilindro de vidro (*denuders*) sequenciais para amostragem dos gases e um suporte para filtros de dois estágios, utilizado na coleta de material particulado total (FERM, 1979; SUTTON et al., 2001). Os dois primeiros *denuders* utilizados possuem 15 cm de comprimento e foram impregnados com solução de NaOH 1% m/v e glicerol em metanol para amostragem dos gases ácidos (HNO_3 , SO_2 e HCl). O terceiro e o quarto *denuder* medem 10 cm de comprimento e foram impregnados com 5% m/v de ácido cítrico em

metanol para coleta de amônia. O primeiro *denuder* para captura de gases ácidos e da amônia deve capturar aproximadamente 100% dos gases de forma que o segundo cilindro funciona como uma proteção, e uma maneira de avaliar a eficiência de coleta do primeiro cilindro. Na amostragem de material particulado foram utilizados dois filtros de celulose ($\Theta = 25$ mm), o primeiro filtro foi impregnado com solução de NaOH 1% m/v e glicerol em metanol para coletar material particulado total e converter sais de amônio em amônia na fase gasosa. O segundo filtro foi impregnado com solução de ácido cítrico 13% m/v em metanol para captura a amônia gasosa formada pela reação do primeiro filtro. O sistema de amostragem é composto ainda por uma bomba de vácuo conectada a um rotâmetro para manter o fluxo de ar constante entre 0,3 – 0,4 L, um medidor de volume para registrar o volume de ar que entra no sistema. Na entrada de ar atmosférico para dentro do DELTA é acoplado um estabilizador (SOUZA et al., 2020).

A extração e a análise das amostras foram realizadas no Laboratório de Pesquisa de Geoquímica Ambiental no INPE (LAPBio/INPE). Os *denuders* impregnados com ácido foram extraídos com 6,0 mL de água ultrapura, o filtro impregnado com ácido foi extraído com 4,0 mL de água ultrapura, os *denuders* e o filtro impregnados com solução alcalina foram extraídos com 5,0 mL de solução aquosa de H₂O₂ 0,05% v/v. Os extratos foram condicionados a 4°C até análise. A análise foi realizada por cromatografia iônica (Metrohm modelo 850, Professional IC com extensão 872 e amostrador automático modelo 858), utilizando as colunas Metrosep C6-250/4.0 e Metrosep A Supp 525/4.0 para determinação de cátions e ânions, respectivamente (SOUZA et al., 2020).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação amostral

O *campus* da USP-RP está inserido numa região bastante arborizada, sendo que a área era uma antiga fazenda de café. Em virtude disso, principalmente do número de árvores que podem servir como barreira para o MP, foram realizadas amostragens simultâneas em dois pontos do campus. O primeiro sítio (sítio 1) foi num ponto a 1,7 m do solo, e o mais afastado possível de árvores (Figura 6 A). O segundo sítio amostral (sítio 2) foi no topo de um prédio de aproximadamente 10 m de altura do Departamento de Química, que é utilizado somente para aulas teóricas (Figura 6 B).

Figura 6 - (A) Sítio de amostragem 1; (B) sítio de amostragem 2



Fonte: Própria autora.

Nas coletas em paralelo foram utilizados amostradores sequenciais de teflon, pelo fato desse tipo de amostrador permitir a coleta simultaneamente de MP grosso, fino, gases ácidos e amônia (ver item 3.2). Nas amostragens simultâneas foi utilizado um fluxo de 31 L min^{-1} , e todas as amostragens ocorreram durante de 24 h.

Primeiramente foi avaliada a homogeneidade na coleta de MP, realizando amostragens simultâneas no mesmo ambiente. Dessa forma, foram colocados dois sistemas com amostrador sequencial de teflon e realizada a amostragem simultânea durante 24 h no sítio 1. Esse procedimento foi executado em 12/07/2018 e 08/08/2018.

As concentrações dos íons majoritários obtidos em cada amostragem, e a variação entre os resultados estão apresentados na tabela 3. O desvio padrão das análises por cromatografia iônica realizadas em triplicata é muito pequeno, o que inviabiliza a realização de testes estatísticos. Desta forma, foi realizada a diferença entre as concentrações em termos absolutos e relativos.

A variação na concentração do MP_{2,5}, MP₁₀ e gases foi de 0 - 43 ng m⁻³, em termos de percentual em relação a maior concentração a variação foi de 0% - 17,6%. Entre os gases a variação foi de 0,4 – 63,0 ng m⁻³ com variação percentual de 0,4 – 1,7%. Com esses resultados podemos concluir que a coleta utilizando o amostrador sequencial de teflon nas mesmas condições foi homogênea.

Tabela 3 - Concentração e variação entre as concentrações (ng m⁻³) do MP grosso, fino, amônia gasosa e gases ácidos obtidas no sítio 1 por dois amostradores sequenciais de teflon, coletados em duas amostragens simultâneas (12.07.2018 e 08.08.2018)

Espécie	Fração	Data	Concentração (ng m ⁻³)		/Δ (1 - 2) /
			Amostrador 1	Amostrador 2	
Na ⁺	Grossa	12.07.18	76,4	68,6	7,8 (10,2%)
		08.08.18	39,8	32,8	7,0 (17,6%)
	Fina	12.07.18	48,8	48,7	0,1 (0,2%)
		08.08.18	31,8	28,3	3,5 (11,0%)
NH ₄ ⁺	Grossa	12.07.18	52,0	52,3	0,3 (0,6%)
		08.08.18	78,2	82,4	4,2 (2,3%)
	Fina	12.07.18	157,2	162,3	5,1 (3,2%)
		08.08.18	197,9	195,6	2,3 (1,2%)
K ⁺	Grossa	12.07.18	110,4	102,3	8,1 (7,3%)
		08.08.18	163,0	151,5	11,5 (7,1%)
	Fina	12.07.18	275,2	266,7	8,5 (3,1%)
		08.08.18	170,5	170,7	0,2 (0,1%)
Ca ²⁺	Grossa	12.07.18	151,1	145,7	5,4 (3,6%)
		08.08.18	108,7	101,8	6,9 (6,3%)
	Fina	12.07.18	77,6	69,8	7,8 (10,1%)
		08.08.18	103,5	106,4	2,9 (2,8%)
Mg ²⁺	Grossa	12.07.18	28,2	26,7	1,5 (5,3%)
		08.08.18	15,8	15,8	0 (0%)
	Fina	12.07.18	17,9	15,7	2,2 (12,3%)
		08.08.18	15,9	17,0	1,1 (6,9%)
H ₃ CCOO ⁻	Grossa	12.07.18	162,2	159,0	3,2 (2,0%)
		08.08.18	< LD	< LD	< LD
	Fina	12.07.18	156,4	164,0	7,6 (4,8%)
		08.08.18	< LD	< LD	< LD

Continua

Continuação

HCOO ⁻	Grossa	12.07.18	33,0	32,6	0,4 (1,2%)
		08.08.18	9,0	7,7	1,3 (14,4%)
	Fina	12.07.18	54,3	56,9	2,6 (4,7%)
		08.08.18	11,8	10,5	1,3 (11%)
Cl ⁻	Grossa	12.07.18	38,6	41,7	3,1 (8,0%)
		08.08.18	30,3	28,7	1,6 (5,2%)
	Fina	12.07.18	25,8	25,2	0,6 (2,3%)
		08.08.18	29,2	28,6	0,6 (2,1%)
NO ₃ ⁻	Grossa	12.07.18	458,7	448,5	10,2 (2,2%)
		08.08.18	201,2	214,8	13,6 (6,7%)
	Fina	12.07.18	316,3	327,2	10,9 (3,4%)
		08.08.18	193,9	201,7	7,8 (3,9%)
SO ₄ ²⁻	Grossa	12.07.18	188,2	187,1	1,1 (0,6%)
		08.08.18	149,0	165,7	16,7 (11,2%)
	Fina	12.07.18	459,0	474,6	15,6 (3,4%)
		08.08.18	304,6	279,1	25,5 (8,3%)
NH ₃	Gasosa	12.07.18	3258	3288	30 (0,9%)
		08.08.18	3783	3720	63 (1,7%)
H ₃ CCOOH	Gasosa	12.07.18	3876	3854	22 (0,6%)
		08.08.18	3551	3594	43 (1,2%)
HCOOH	Gasosa	12.07.18	1823	1854	31 (1,7%)
		08.08.18	1357	1368	11 (0,8%)
HCl	Gasosa	12.07.18	102,9	102,5	0,4 (0,4%)
		08.08.18	105,3	104,4	0,9 (0,8%)
HNO ₃	Gasosa	12.07.18	233,8	238,7	4,9 (2,1%)
		08.08.18	186,1	187,6	1,5 (0,8%)
SO ₂	Gasosa	12.07.18	128,6	129,4	0,8 (0,6%)
		08.08.18	135,5	134,8	0,7 (0,5%)

< LD: concentração menor que o limite de detecção

Fonte: Própria autora.

Foram realizadas amostragens paralelas nos sítios 1 e 2 nas seguintes datas: 23/10/2018 e 24/10/2018 (Tabela 4).

As diferenças nas concentrações entre os sítios 1 e 2 variou de 0,1 - 474 ng m⁻³, em termos de percentual em relação a maior concentração entre espécies do MP grosso e fino (Tabela 4). No geral, a maiores diferenças foram observadas para as espécies orgânica acetato e formiato. Em relação aos gases a variação foi de 0,7 - 474 ng m⁻³ correspondendo ao percentual de 0,8% - 12% em relação a maior concentração. A fração gasosa exibiu maior homogeneidade entre os sítios amostrais do que em relação a fração particulada, possivelmente por causa da expansão dos gases na atmosfera. Considerando as variáveis locais como altitude, tráfego, arborização, e edificações, pode-se avaliar que a diferença entre os sítios 1 e 2 foi relativamente pequena pois não ultrapassou 22% com variação média de 8%.

De maneira geral, a concentração da maioria das espécies no sítio 1 foram maiores do que as concentrações no sítio 2, portanto, o fator barreira ocasionado pelas árvores não afetou de forma significativa a amostragem no sítio 1. Entretanto, se a coleta fosse realizada na região central da cidade com alto nível de tráfego de veículos, os resultados poderiam ser diferentes, principalmente por causa da predominância das emissões direta que seria coletada. A amostragem realizada a 1,7 m do solo, demonstrou ser adequada e satisfatória, em virtude de que se pretende avaliar neste trabalho as concentrações atmosféricas médias, as variações de grande magnitude ocasionadas entre o período seco e chuvoso, e a estimativa de fluxo de deposição de algumas espécies utilizando médias de grandes períodos.

Tabela 4 - Concentração e variação entre as concentrações (ng m^{-3}) de MP grosso, fino, amônia gasosa e gases ácidos obtidas no sítio 1 e 2 por dois amostradores sequenciais de teflon, coletados em três amostragens simultâneas (23/10/2018 e 24/10/2018)

Espécies	Fração	Data	Concentração no sítio 1 (ng m^{-3})	Concentração no sítio 2 (ng m^{-3})	Variação (1 – 2)
Na^+	Grossa	23.10.18	51,3	45,5	+5,8 (11%)
		24.10.18	47,3	42,7	+4,6 (10%)
	Fina	23.10.18	41,9	44,2	-2,3 (5,4%)
		24.10.18	42,1	43,2	-1,1 (2,5%)
NH_4^+	Grossa	23.10.18	5,2	4,6	+0,6 (12%)
		24.10.18	2,1	2,3	-0,2 (8,7%)
	Fina	23.10.18	45,6	40,2	+5,4 (12%)
		24.10.18	58,9	60,7	-1,8 (3,0%)
K^+	Grossa	23.10.18	35,9	31,2	+4,7 (13%)
		24.10.18	45,8	43,5	+2,3 (5,0%)
	Fina	23.10.18	31,8	33,2	-1,4 (4,4%)
		24.10.18	29,4	30,1	-0,7 (2,3%)
Ca^{2+}	Grossa	23.10.18	126,3	113,2	+13,1 (10%)
		24.10.18	139,6	126,3	+13,3 (9,5%)
	Fina	23.10.18	56,5	46,2	+10,3 (18%)
		24.10.18	42,1	40,8	+1,3 (3,1%)
Mg^{2+}	Grossa	23.10.18	12,9	11,1	+1,8 (14%)
		24.10.18	19,8	18,4	+1,4 (7,1%)
	Fina	23.10.18	4,8	4,6	+0,2 (4,2%)
		24.10.18	4,2	4,1	+0,1 (2,4%)
H_3CCOO^-	Grossa	23.10.18	93,5	76,5	+17,0 (17%)
		24.10.18	107,5	95,3	+12,2 (11%)
	Fina	23.10.18	56,3	44,1	+12,2 (22%)
		24.10.18	45,8	38,9	+6,9 (15%)
HCOO^-	Grossa	23.10.18	20,1	16,6	+3,5 (17%)
		24.10.18	18,2	20,5	-2,3 (11%)

Continua

Continuação

	Fina	23.10.18	26,4	22,6	+3,8 (14%)
		24.10.18	25,4	24,3	+1,1 (4,3%)
Cl ⁻	Grossa	23.10.18	105,0	95,3	+9,7 (9,2%)
		24.10.18	112,7	103,4	+9,3 (8,2%)
	Fina	23.10.18	41,4	39,1	+2,0 (4,8%)
		24.10.18	40,5	42,3	-1,8 (4,3%)
NO ₃ ⁻	Grossa	23.10.18	111,7	107,3	+4,4 (3,9%)
		24.10.18	123,2	114,6	+8,6 (7,0%)
	Fina	23.10.18	52,1	45,6	+6,5 (13%)
		24.10.18	48,2	50,1	-1,9 (3,8%)
SO ₄ ²⁻	Grossa	23.10.18	53,3	46,1	+7,2 (14%)
		24.10.18	42,3	39,5	+2,8 (6,6%)
	Fina	23.10.18	181,2	164,5	+16,7 (9,2%)
		24.10.18	195,7	176,4	+19,3 (10%)
NH ₃	Gasosa	23.10.18	1856	1831	+25 (1,4%)
		24.10.18	2012	1958	+54 (2,7%)
H ₃ CCOOH	Gasosa	23.10.18	3825	3351	+474 (12 %)
		24.10.18	3226	3142	+84 (2,6%)
HCOOH	Gasosa	23.10.18	1267	1085	+182 (14%)
		24.10.18	1135	1086	+49 (4,3%)
HCl	Gasosa	23.10.18	82,5	83,2	-0,7 (0,8%)
		24.10.18	75,8	76,5	+0,7 (0,9%)
HNO ₃	Gasosa	23.10.18	115,2	110,4	+4,8 (4,2%)
		24.10.18	90,7	93,5	-2,8 (3,0%)
SO ₂	Gasosa	23.10.18	83,2	80,8	+2,4 (2,9%)
		24.10.18	64,2	65,5	-1,3 (2,0%)

Fonte: Própria autora.

4.2 Validação analítica

4.2.1 Brancos

Foram realizados brancos para avaliar a possível contaminação das membranas de policarbonato, teflon e celulose. Foram escolhidas ao acaso três membranas de cada material para realização do teste de branco em triplicata.

As membranas de policarbonato e teflon, após o processo de limpeza descrito no item 3.2, foram submetidas à extração e, em seguida, as soluções foram analisadas para todos os íons determinados neste trabalho. Os resultados avaliados demonstraram concentrações abaixo do limite de detecção para todas as espécies iônicas, comprovando a eficiência da limpeza dessas membranas.

As membranas de celulose foram lavadas com 100 mL de água ultrapura com o auxílio do amostrador sequencial de teflon. Em seguida, a membrana foi retirada do amostrador e colocada diretamente na sua respectiva solução de tratamento, como descrito no item 3.2. Após

o tratamento e a secagem, a membrana foi extraída e analisada de acordo com seu respectivo analito alvo. As membranas utilizadas para coleta de gases ácidos e aquelas utilizadas para coleta de amônia apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção para acetato, formiato, cloreto, nitrito, nitrato sulfato e amônio.

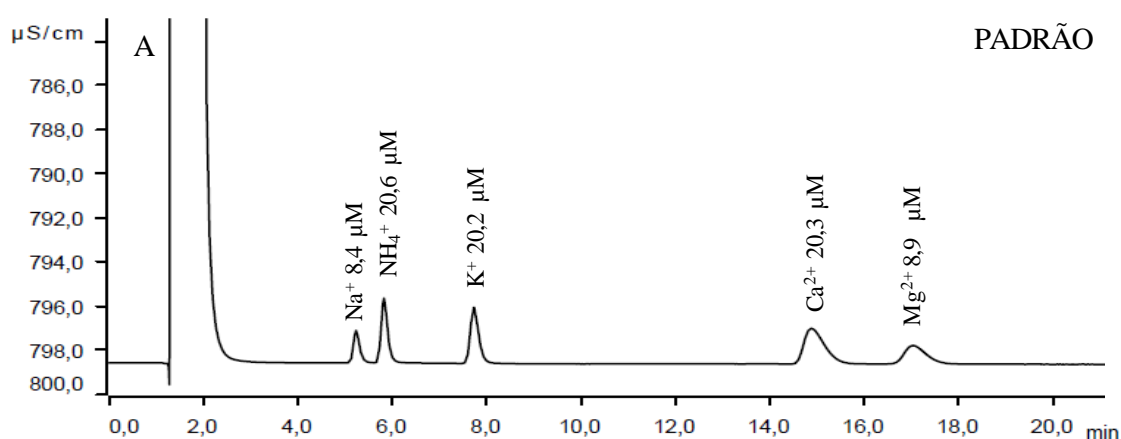
Também foi realizado um branco de campo, de forma que os amostradores foram montados, transportados até o campo, e colocados de forma a simular uma amostragem (sem ligar a bomba), e após 24 h foram retirados e analisados. As membranas de MP fino, grosso, total, gases ácidos e amônia exibiram brancos de campo abaixo do limite de detecção para todas as espécies alvo analisadas.

O mesmo procedimento foi realizado com o kit (garrafa PET + funil) de coleta de chuva, que foi deixado por 24 h no campo (amostrador automático fechado), e em seguida retirado e lavado com 100 mL de água. A água da lavagem foi analisada e os resultados demonstraram concentrações abaixo do limite de detecção para todos os analitos alvos.

4.2.2 Perfil cromatográfico e curvas analíticas

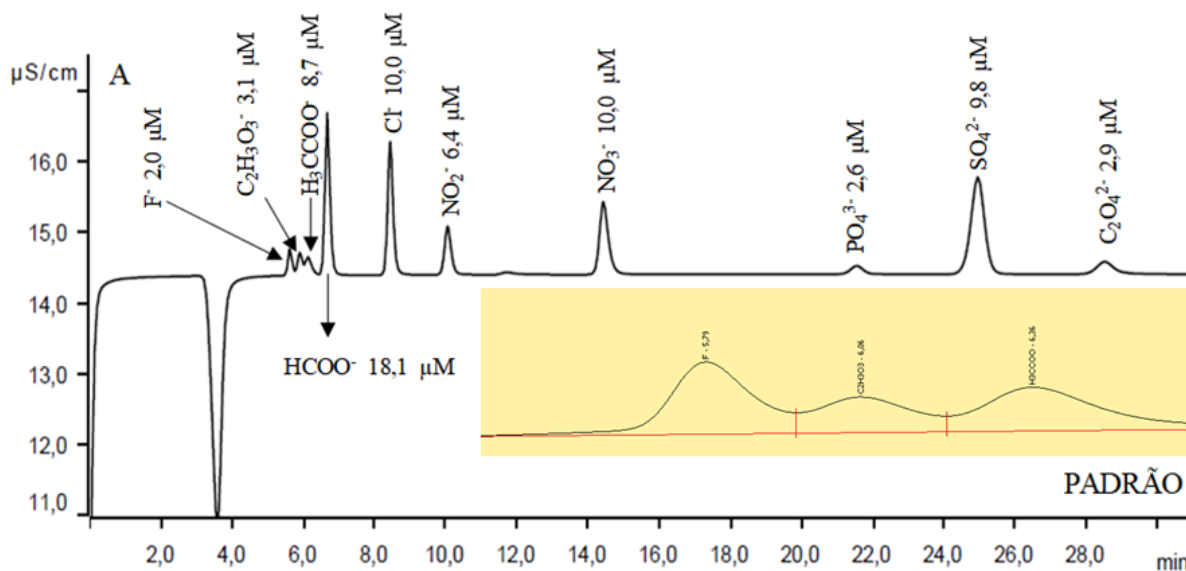
Os perfis cromatográficos de uma solução padrão são apresentados nas figuras 7 e Figura 8. A matriz do analito não alterou o perfil cromatográficos de cátions e ânions. As pequenas variações no tempo de retenção de alguns íons não alteraram a ordem de eluição das espécies.

Figura 7 - Exemplos de perfil cromatográfico de cátions (Solução padrão)



Fonte: Própria autora.

Figura 8 - Exemplos de perfil cromatográfico de ânions (Solução padrão), zoom para os íons fluoreto, glicolato e acetato

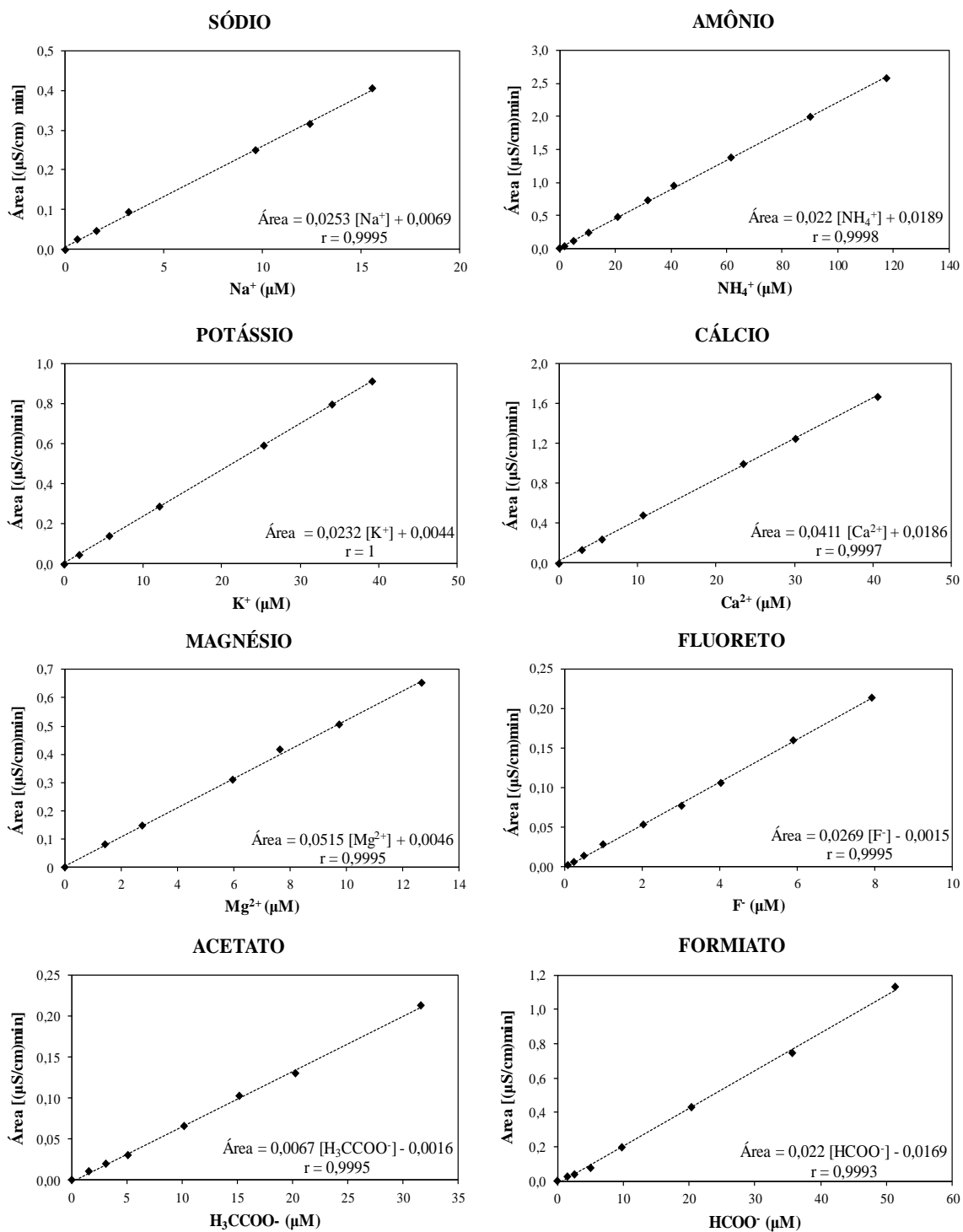


Fonte: Própria autora.

O pico negativo exibido no cromatograma das espécies aniônicas é o volume morto referente a diminuição da condutividade pela detecção das espécies catiônicas equivalentes à carga aniônica que tem interação com a coluna cromatográfica.

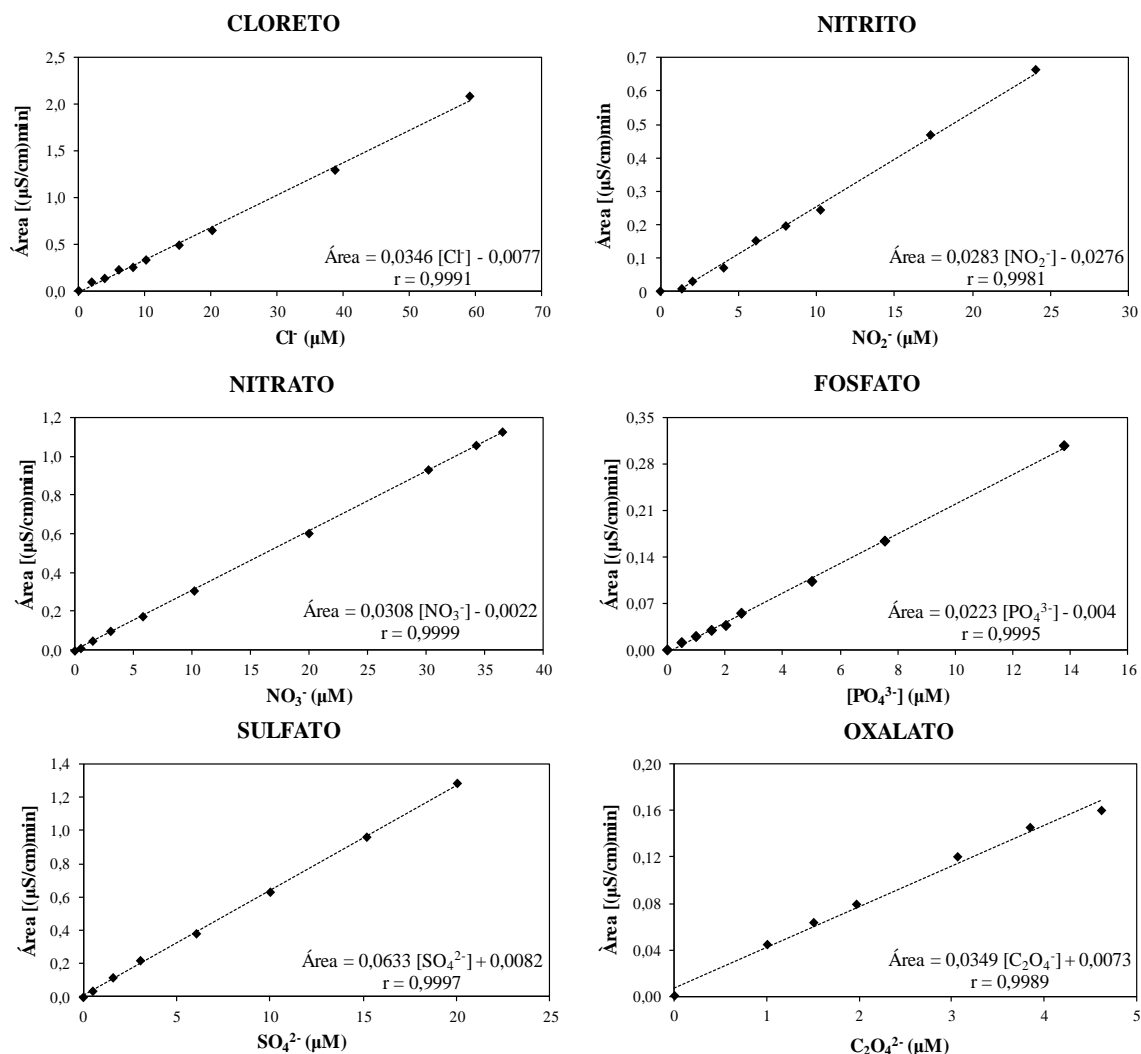
As curvas analíticas para as espécies iônicas analisadas por cromatografia de troca iônica são apresentadas na figura 9, onde os coeficientes de correlação (r) variaram entre 0,9981 a 1,00. Todos os pontos de cada curva de calibração são as médias de injeções em triplicata, sendo que os desvios padrões são menores que os marcadores apresentados. O intervalo de cada curva de calibração foi baseado nas concentrações esperadas nas amostras de água de chuva e de MP. Desta forma, todos os analitos apresentaram concentração superior ao primeiro ponto da curva e inferior ao último ponto. As poucas amostras que exibiram concentrações superiores ao último ponto da curva foram diluídas para que todas as concentrações estivessem dentro da faixa da curva analítica.

Figura 9 - Curva analítica dos íons solúveis analisados neste trabalho



Continua

Continuação



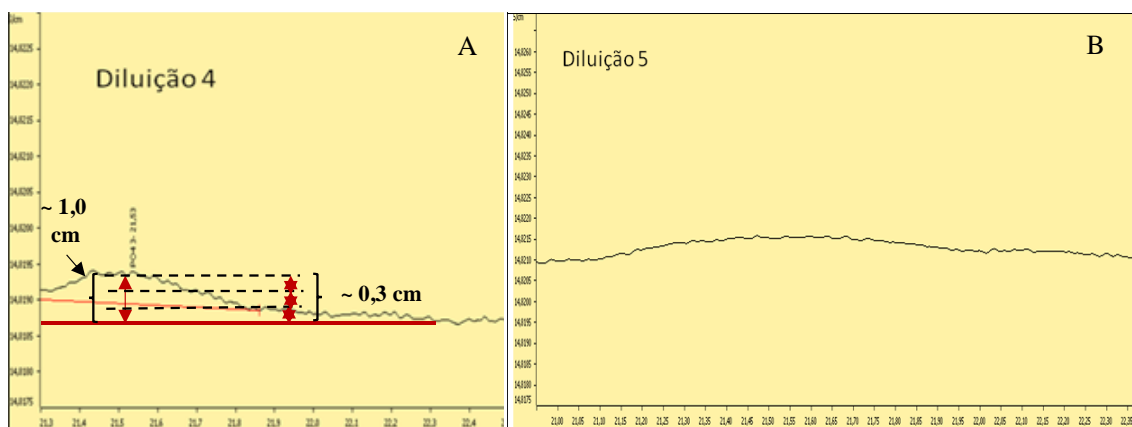
Fonte: Própria autora.

4.2.3 Limite de quantificação e detecção

O limite de detecção das espécies iônicas foi determinado utilizando a relação sinal ruído (RIBANI et al., 2008). O procedimento envolveu a preparação de uma solução padrão referente ao primeiro ponto da curva de calibração contendo todas as espécies iônicas, e a partir dessa solução foram realizadas diluições até que se observasse por meio de medidas métricas o sinal do analito três vezes maior que o sinal do ruído para cada espécie. Na figura 10 A está apresentado, como exemplo, o cromatograma recortado para o íon fosfato, referente à diluição correspondente a relação sinal ruído 3:1, portanto essa concentração (0,003 μM) foi denominada limite de detecção. Observa-se na figura 10 B que uma diluição para 0,0015 μM , mesmo após o zoom, o pico não é mais observado. O limite de quantificação foi estabelecido com base no limite de detecção e na razão 10:3. Os valores de limite de detecção e quantificação dos íons analisados são descritos na tabela 5.

Todas as amostras apresentaram concentrações acima do limite de quantificação, com raras exceções para o acetato no MP.

Figura 10 - (A) Recorte do cromatograma referente à diluição da solução de fosfato na concentração do limite de detecção (0,003 μM); (B) Cromatograma (com zoom) após nova diluição (2x o volume; 0,0015 μM)



Fonte: Própria autora.

Tabela 5 - Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) em $\mu\text{mol L}^{-1}$ dos íons analisados por cromatografia iônica acoplado com detector de condutividade

Espécies	Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Na^+	0,094	0,028
NH_4^+	0,076	0,023
K^+	0,084	0,025
Ca^{2+}	0,081	0,024
Mg^{2+}	0,141	0,042
F^-	0,005	0,002
H_3CCOO^-	0,060	0,018
HCOO^-	0,072	0,022
Cl^-	0,025	0,007
NO_2^-	0,032	0,009
NO_3^-	0,019	0,006
PO_4^{3-}	0,009	0,003
SO_4^{2-}	0,020	0,006
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,024	0,007

Fonte: Própria autora.

4.2.4 Teste de recuperação e estabilidade

Foram realizados testes de recuperação com a finalidade de avaliar a eficiência das extrações. Esses testes foram realizados em triplicata com as membranas de polycarbonato e teflon, para análise das espécies iônicas.

Nos testes de recuperação, as membranas de polycarbonato e teflon foram colocadas sobre a parte aberta de béqueres de diâmetro aproximado das membranas. Isso foi necessário para que não ocorresse perda da solução em contato com a superfície do vidro. Em seguida, foi adicionado volume de 100 μ L de uma solução contendo padrões dos analitos iônicos sobre cada uma das membranas. As membranas ficaram dentro da capela de fluxo laminar secando durante 3 h, e após transcorrido esse período, foram extraídas e analisadas como descrito na parte experimental.

As concentrações dos analitos na solução de extrato foram calculadas para que a concentração final ficasse próxima do centro das curvas analíticas. Os percentuais médios de recuperação para cada espécie estão apresentados na tabela 6. As variações nos percentuais de recuperação foram de $99,4\% \pm 0,5\%$ a $102,2\% \pm 2,2\%$, demonstrando a eficiência da extração na análise das espécies iônicas.

Tabela 6 - Percentual médio (n=3) de recuperação das espécies iônicas

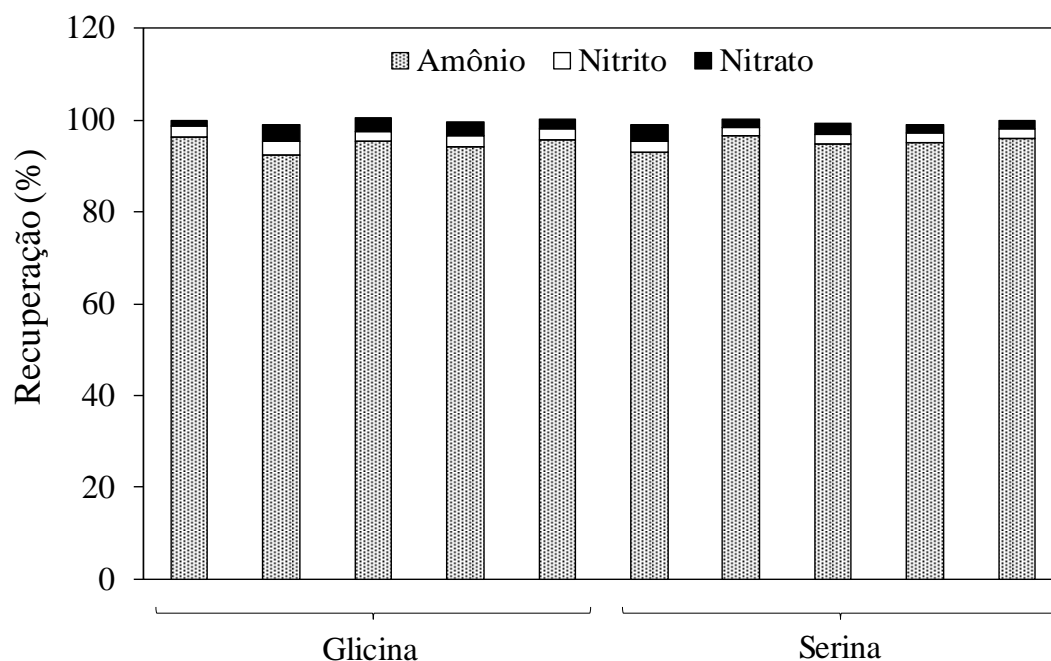
Espécies	Concentração da recuperação (μ M)	Percentual de recuperação	Desvio padrão (%)
Na ⁺	3,222	101,7	1,7
NH ₄ ⁺	41,088	99,7	0,2
K ⁺	25,383	99,6	0,4
Ca ²⁺	23,401	99,8	0,5
Mg ²⁺	7,643	99,4	0,8
F ⁻	3,040	100,1	0,4
H ₃ CCOO ⁻	10,167	100,0	0,1
HCOO ⁻	9,741	99,9	0,4
Cl ⁻	10,172	102,2	2,2
NO ₂ ⁻	8,007	100,0	0,1
NO ₃ ⁻	10,217	100,3	0,2
PO ₄ ³⁻	2,564	99,7	0,5
SO ₄ ²⁻	6,032	100,0	0,1

Fonte: Própria autora.

O método foto-Fenton desenvolvido para a conversão de espécies nitrogenadas orgânicas em inorgânicas para água de chuva utilizando um reator artesanal (CRISPIM et al., 2018) foi otimizado neste trabalho para extratos aquosos de MP fino e grosso. Portanto, foi

necessário avaliar por meio de testes de recuperação, se as condições do processo de foto-Fenton aplicado para água de chuva também eram adequadas para total conversão do nitrogênio orgânico em inorgânico no MP. Como analito foram utilizados os dois aminoácidos, glicina e serina (moléculas modelos), que foram impregnados nas membranas MP_{2,5} e MP₁₀ na concentração final de 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$. Após a extração (com 10 mL de água Milli-Q, um volume de 8,00 mL, este foi inserido em cada tubo de quartzo para ser submetido à 3 h de radiação. Os resultados percentuais de recuperação demonstraram que as mesmas condições utilizadas para água de chuva são adequadas para análise de MP fino e grosso (Figura 11). O processo foto-Fenton converte majoritariamente nitrogênio orgânico em amônio.

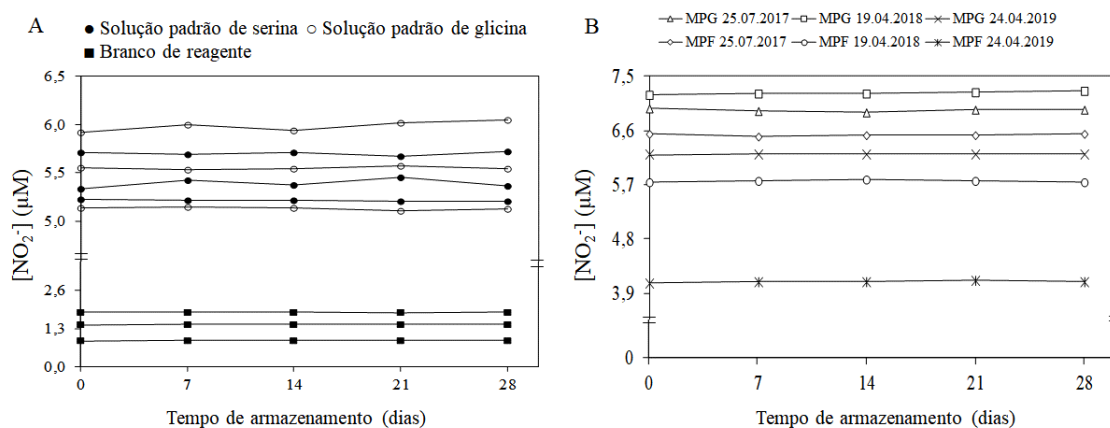
Figura 11 – Percentual de recuperação por espécie nitrogenada nos testes individuais utilizando soluções de glicina e serina (50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$) como padrão



Fonte: Própria autora.

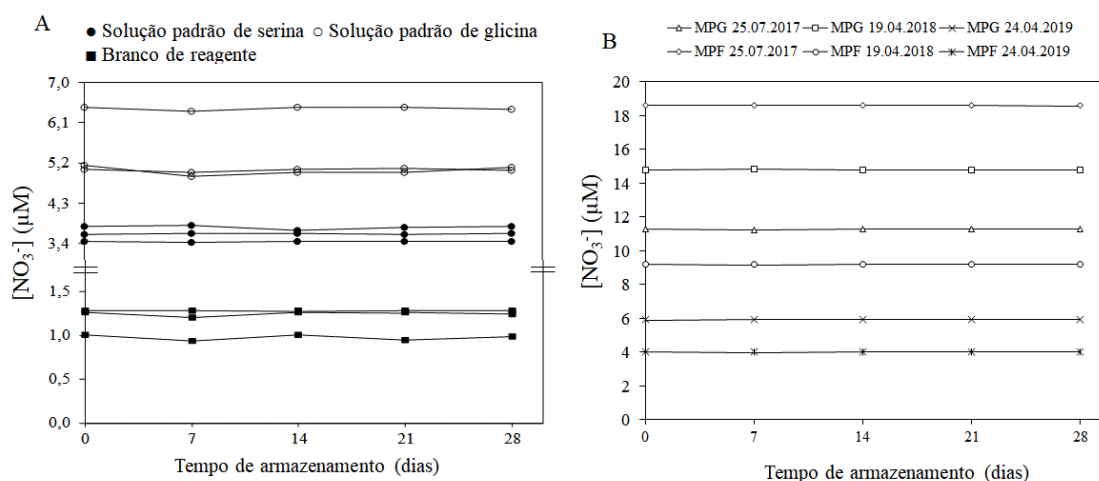
Tendo em vista que o cromatógrafo iônico tem apenas um canal, e que seria inviável trocar a coluna para medir os cátions e depois os ânions no mesmo dia, foi realizado um teste de estabilidade dos ânions inorgânicos formados após o processo foto-Fenton. Após a irradiação das soluções padrões e três amostras de MP, uma alíquota das soluções eram analisadas por CI, e outra armazenada a -22 °C em tubos de 15 mL. Os resultados dos testes de estabilidade até 28 dias são apresentados nas figura 12 e figura 13 para nitrito e nitrato, respectivamente.

Figura 12 - Concentração de nitrito após processo foto-Fenton, (A) de soluções padrões de glicina ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$), serina ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$), e branco de reagente; (B) amostras de MP grosso (MPG) e fino (MPF)



Fonte: Própria autora.

Figura 13 – Concentração de nitrato após processo foto-Fenton, (A) solução padrão de glicina ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$), serina ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$), e branco de reagente; (B) amostras reais de MP grosso (MPG) e fino (MPF)



Fonte: Própria autora.

Nos testes de estabilidade as espécies nitrito e nitrato nos brancos, soluções padrões e amostras de MP apresentaram estabilidade química de até 28 dias, quando armazenada em freezer a -22°C . Apesar da estabilidade química do íon amônio não ter sido testada diretamente, se houvesse conversão dessa espécie para as formas oxidadas, isso seria refletido num aumento da concentração com o tempo, o que não foi observado. Portanto, após o processo foto-Fenton não há necessidade de análise imediata de todas as espécies nitrogenadas, sendo assim, possível o armazenamento adequado tanto para posterior análise de nitrito e nitrato, como também para amônio.

4.2.5 Validação interlaboratorial

Nosso laboratório é participante do exercício de intercalibração organizado pela *World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch* (WMO-GAW). Nesses exercícios, são enviadas três amostras de água de chuva sintética para os cerca de 175 laboratórios de diferentes países, a cada seis meses, para quantificação dos seguintes parâmetros: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , pH, condutividade e acidez total. Os resultados são calculados por meio da distribuição normal de todos os dados enviados por todos os laboratórios participantes e classificados em intervalos denominados: BOM (25 – 75 percentis da distribuição normal), SATISFATÓRIO (média \pm desvio populacional), MARGINAL (média ± 2 desvio populacional) e ELEVADO DESVIO DO OBJETIVO DE QUALIDADE DOS DADOS. A divulgação dos resultados ocorre pelo site www.qasac-america.org (QASAC).

Um exemplo desse tipo de estudo é mostrado na tabela 7, que inclui os intervalos de variação em uma das amostras sintéticas de água de chuva denominada LIS 57 amostra 3.

Tabela 7 - Intervalo bom, satisfatório e marginal de concentração para a amostra 3 de água de chuva sintética do estudo LIS 57 de intercalibração

Variáveis	Lis 57 – amostra 3					
	BOM		SATISFATÓRIO		MARGINAL	
pH	4,74	4,80	4,72	4,80	4,67	4,85
Λ ($\mu S/cm$)	20,0	21,2	19,9	21,7	18,9	22,7
SO_4^{2-} (mg/L)	1,870	1,960	1,851	1,983	1,784	2,050
NO_3^- (mg/L)	0,952	0,990	0,948	1,004	0,920	1,032
NH_4^+ (mg/L)	0,360	0,392	0,356	0,404	0,332	0,428
F^- (mg/L)	0,047	0,054	0,046	0,056	0,041	0,061
Cl^- (mg/L)	1,977	2,031	1,974	2,058	1,931	2,101
Na^+ (mg/L)	1,078	1,125	1,071	1,141	1,036	1,176
K^+ (mg/L)	0,206	0,224	0,204	0,230	0,191	0,243
Ca^{2+} (mg/L)	0,258	0,285	0,248	0,288	0,228	0,308
Mg^{2+} (mg/L)	0,113	0,122	0,111	0,125	0,104	0,132

Fonte: QASAC <https://www.qasac-america.org/study-results> (2019).

Nota-se que a variação entre as faixas é bem restrita. Os resultados obtidos em nosso laboratório para a amostra 3 do estudo Lis 57, juntamente com a classificação do intervalo são exibidos na tabela 8. Todos os estudos realizados a partir da LIS 57 apresentaram concentrações para os íons analisados entre a faixa do bom e satisfatório, e que as raras exceções que as

concentrações estiveram fora dessa faixa foi devido as concentrações estarem abaixo do limite de quantificação. Isso foi mais uma forma de demonstrar a qualidade das análises realizadas.

Tabela 8 - Concentração média (n = 3) determinada para a amostra 3 do estudo Lis 57 e classificação segundo o intervalo apresentado na tabela 7

Variáveis	Lis 57 – amostra 3	
	Concentração	Intervalo
pH	4,76	Bom
Λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	20,1	Bom
SO_4^{2-} (mg/L)	1,927	Bom
NO_3^- (mg/L)	0,957	Bom
NH_4^+ (mg/L)	0,377	Bom
F^- (mg/L)	0,047	Bom
Cl^- (mg/L)	1,939	Satisfatório
Na^+ (mg/L)	1,128	Satisfatório
K^+ (mg/L)	0,210	Bom
Ca^{2+} (mg/L)	0,251	Satisfatório
Mg^{2+} (mg/L)	0,113	Bom

Fonte: QASAC.

4.3 Gases

4.3.1 Distribuição por amostragem da concentração atmosférica

Com o objetivo de observar alguma tendência e/ou padrão na concentração atmosférica dos gases avaliados de março 2015 a dezembro 2019, foi realizada a análise da distribuição por amostragem, pois não é possível avaliar tendência utilizando apenas medidas de posição (média e mediana).

Os dados no período de 2015 a 2016 foram obtidos por Reis (2016), no mesmo sítio de amostragem no *campus* da USP de Ribeirão Preto e foram agregados a este trabalho com a finalidade de aumentar o tempo amostral, a fim de obter uma melhor avaliação de possíveis tendências.

Na tabela 9 são apresentadas as concentrações médias, desvio padrão, concentração mínima e máxima das espécies gasosas avaliadas neste trabalho.

Tabela 9 – Concentração média, desvio padrão, concentração mínima e máxima ($\mu\text{g m}^{-3}$) das espécies gasosas avaliadas no período de 2015 a 2019 (n= 199) na cidade de Ribeirão Preto

Espécies	$\bar{x} \pm dp$	Mínima	Máxima
NH ₃	2,8 ± 2,0	0,4	9,5
H ₃ CCOOH	4,0 ± 4,2	0,1	28,9
HCOOH	3,5 ± 3,5	0,1	27,3
HNO ₃	0,3 ± 0,3	<LD	1,3
HCl	0,4 ± 0,4	<LD	2,0
SO ₂	0,3 ± 0,4	0,004	2,0

Fonte: Própria autora.

Nos anos de 2015/16 não houve variações notáveis na concentração de amônia ao longo dos anos, enquanto em 2017 foram obtidas concentrações relativamente elevadas em setembro/outubro, assim como nos meses de setembro a dezembro de 2019 (Figura 15 A).

Os fertilizantes utilizados na agricultura possuem elevado teor de nitrogênio na forma de ureia e sais inorgânicos ((NH₂)₂CO, NH₄NO₃, NH₄(SO₄)₂), ou NPK (nitrogênio, fósforo e potássio). Portanto, essas espécies podem ser convertidas em amônia gasosa que, em contato com elevada umidade do ar, pode ser volatilizada, contabilizando em até 60% do nitrogênio (TASCA et al., 2011; CAMERON; DI; MOIR, 2013). Ou seja, elevadas concentrações de amônia na atmosfera de Ribeirão Preto podem estar associadas à aplicação de fertilizantes para o plantio de cana-de-açúcar e a quantidade de chuva. A fertilização do solo com cana-de-açúcar ocorre durante praticamente todo o ano, devido a rotação entre os diferentes tipos de plantio da cana (planta, “n” corte, ano e meio, ano e soca) exigindo a fertilização prévia do solo (Bernardes, 2012; Embrapa, 2007). Desse modo, a fertilização do solo pode não ser um fator determinante na emissão de amônia nessa região, mas sim a umidade do ar que depende da quantidade de precipitação, característica do período chuvoso.

No entanto, no ano de 2015/16 não houve clara sazonalidade, enquanto entre os meses amostrado no ano de 2017 foram observadas elevadas concentrações de amônia gasosa e baixo índice de precipitação em setembro (Figura 14). Isso pode ser justificado em razão de outras fontes de amônia. A amônia gasosa, além da fonte por volatilização de fertilizantes, pode ser emitida por veículos, dejetos de animais e queima de biomassa (GROENESTEIN et al., 2019; SILVA, 2015; ALLEN, MACHADO e CARDOSO, 2011; FÉLIX, CARDOSO, 2004). Supostamente a queima de biomassa deve ser o fator de emissão relacionada ao aumento de

amônia gasosa no período observado de 2017, em virtude de haver um aumento simultâneo do íon K^+ no material particulado fino (marcador de queima de biomassa), evidenciando esse tipo de emissão (ver item 4.4). As fontes de emissão de amônia por veículos e a pecuária são consideradas constantes ao longo do ano, e por isso não justificam as variações observadas (URBAN et al., 2014).

Há também perdas de amônia gasosa pela formação de partículas por meio da reação com espécies ácidas, o que interfere na modulação das variações de concentração durante o ano.

Enquanto os gases NH_3 , HNO_3 , H_3CCOOH , $HCOOH$ e HCl foram coletados e medidos diretamente na forma de seus respectivos íons, o SO_2 foi determinado de forma indireta por meio da amostragem e análise de H_2SO_4 .

As principais fontes de emissão de SO_2 para a atmosfera são a queima de combustível fóssil, queima de biomassa e erupções vulcânicas (SEINFELD, 2004). A taxa de oxidação do SO_2 na atmosfera depende da presença e da magnitude dos seguintes parâmetros: umidade relativa do ar, concentração de oxidante (OH , H_2O_2 e O_3) na atmosfera e intensidade de luz. No caso de Ribeirão Preto, foi relatado que na água de chuva os principais oxidantes H_2O_2/OH superam as concentrações obtidas para SO_2 em fase gasosa (SCARAMBONI et al., 2018) e, portanto, todo SO_2 deve ser oxidado a H_2SO_4 . Além disso, em Ribeirão Preto há grande intensidade luminosa durante praticamente o ano todo, o que favorece a total oxidação do SO_2 .

Rocha e colaboradores (2004) descrevem duas principais vias para oxidação do SO_2 para H_2SO_4 na atmosfera. Em uma via, o ácido sulfúrico pode ser formado pela oxidação com radicais, como por exemplo OH :



Outra via para formação do H_2SO_4 na atmosfera poluída seria com material particulado contendo íons metálicos (Fe^{3+} e $Mn^{2+} = M$) como catalisadores e oxigênio:



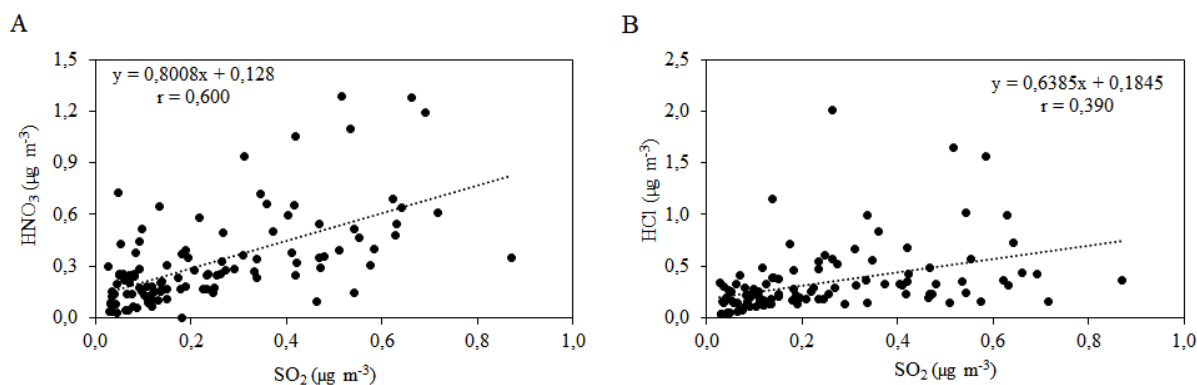


(Equação 45)

Portanto, assume-se que: $[\text{SO}_2] = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$.

A figura 15 C apresenta a concentração de SO_2 em relação ao tempo, essa espécie exibiu tendência de diminuição da sua concentração com o tempo, o que pode estar associado à redução do teor de enxofre em combustíveis fósseis, como será discutido mais adiante. Alguns picos de SO_2 podem indicar a fonte na queima de biomassa.

Figura 14 – Correlação linear entre as concentrações de SO_2 versus (A) HNO_3 e (B) HCl . Para elaborar a correlação foram retirados os valores 5% inferiores (6 amostras) e 5% superiores (6 amostras) em relação à concentração de SO_2 ($n = 107$)



Fonte: Própria autora.

O dióxido de enxofre apresentou correlação estatística significativa (figura 15), segundo o modelo linear de regressão, com as espécies: HNO_3 ($F_{\text{cal}} = 58,9 > F_{\text{sign}} = 8,7 \cdot 10^{-12}$; i.c. = 0,05; $n = 107$) e HCl ($F_{\text{cal}} = 18,8 > F_{\text{sign}} = 3,3 \cdot 10^{-5}$; i.c. = 0,05; $n = 107$). Esse tipo de correlação caracteriza fonte(s) de emissão concomitantes. O HNO_3 trata-se de um poluente secundário formado pela oxidação NO_2 por mecanismo homogêneo ou heterogêneo, enquanto que o ácido clorídrico é um poluente primário emitido por queima de combustível fóssil, queima de carvão e resíduos de polímeros incinerado (HARRISON; YIN, 1990). Esse tipo de correlação positiva contribui para compreender a variedade de fontes de emissão relacionadas ao SO_2 .

Os gases ácidos orgânicos possuem as maiores concentrações devido a diversidade de fontes (queima de biomassa, combustível, emissão biogênica e formação fotoquímica), o que leva a contribuir para esse aumento e ampla variação na concentração.

Tanto os gases orgânicos HCOOH e H_3CCOOH , como os inorgânicos SO_2 e HNO_3 apresentaram os maiores picos no período seco do ano de 2017 (Figura 15 B, D, C e E), o que

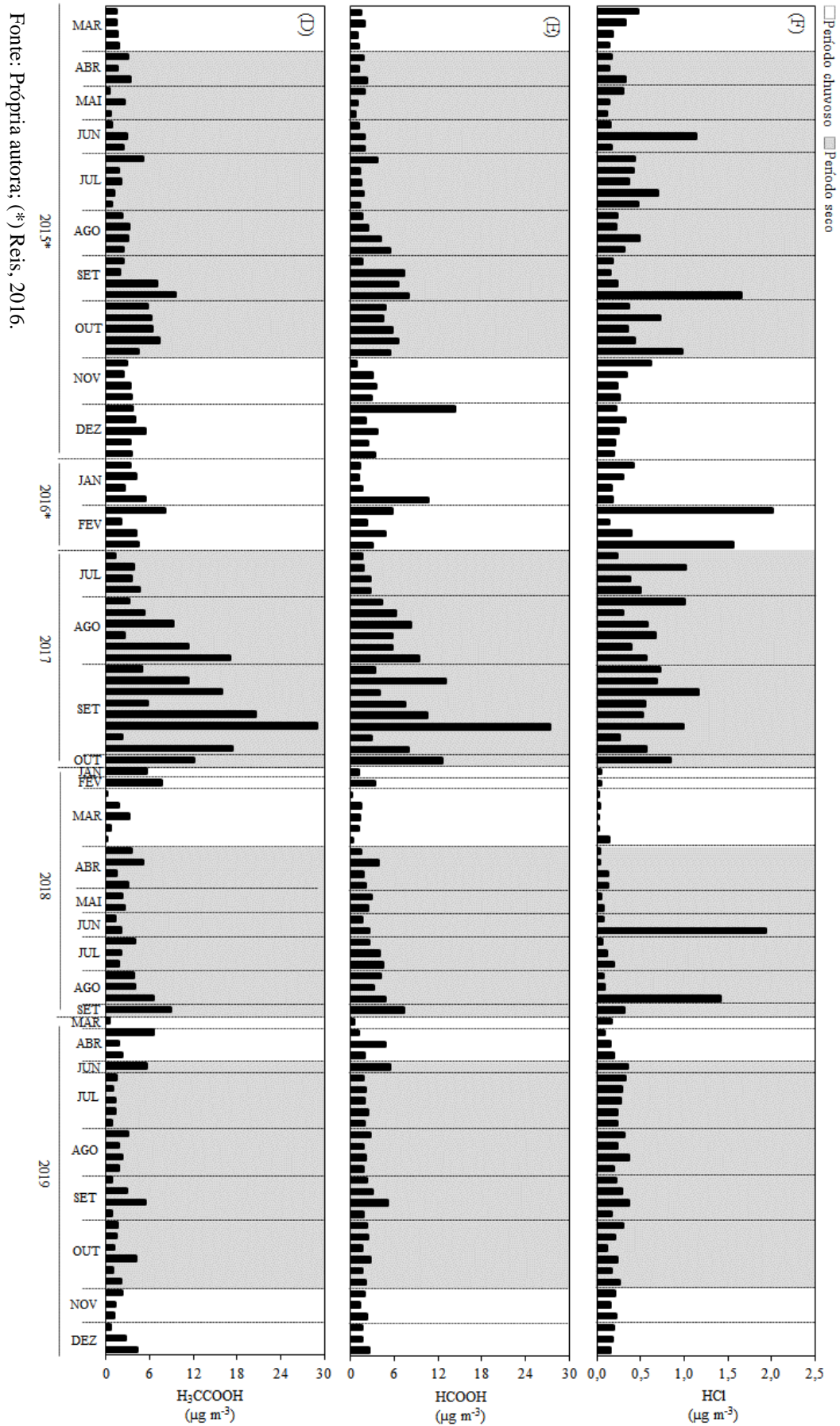
pode estar associado principalmente à queima de biomassa local e regional. O aumento na concentração de K^+ no material particulado fino em setembro 2017 corrobora com essas conclusões (resultados subsequentes). Nos demais anos estudados, a fonte desses gases na queima de biomassa não foi evidente, fato que pode ser justificado por reações na fase gasosa, visto que esses gases são voláteis e muito reativos, além de haver perda rápida por absorção em partículas de caráter básico. A fonte veicular pode ser considerada constante ao longo do ano, de forma que não deve interferir na modulação da concentração dos gases estudados.

Figura 15 – Distribuição por amostra da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos gases amônia, ácido nítrico e dióxido de enxofre coletados na cidade de Ribeirão Preto (sítio 1) no período de 2015 a 2019 (n= 119)



Continua

continuação



Fonte: Própria autora; (*) Reis, 2016.

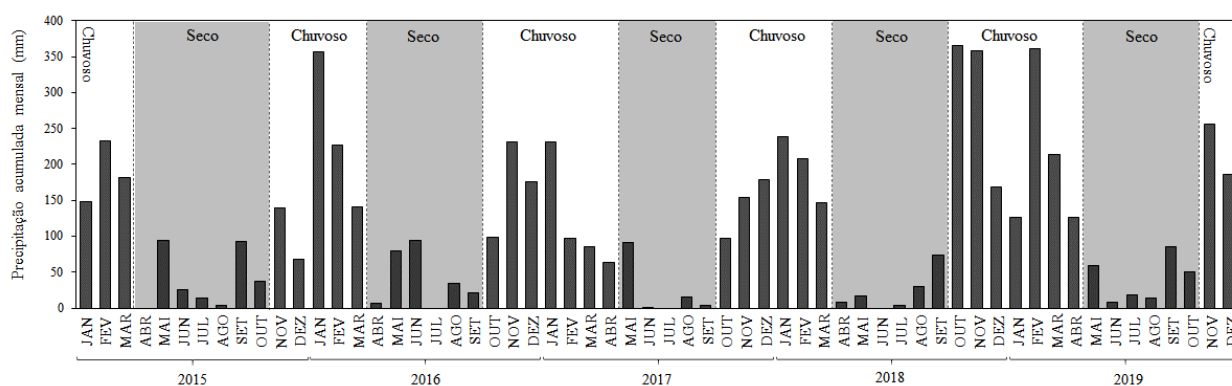
4.3.2 Distribuição temporal e sazonalidade da concentração atmosférica

As concentrações dos gases, quando avaliadas ponto a ponto podem não apresentar tendência ou padrão observável, portanto uma forma de compreender melhor os resultados seria o agrupamento desses dados por fatores e avaliação de medidas de posição (média e mediana). Existem dois fatores importantes de agrupamento de dados ambientais: tempo (geralmente anual) e estação do ano. Como a região de Ribeirão Preto não apresenta variação significativa entre as estações do ano, o único fator divisor relevante seria a quantidade de chuva, que leva a classificação em apenas dois períodos: seco e chuvoso. Na figura 17 é apresentada a precipitação acumulada mensal no período de 2015 a 2019, na cidade de Ribeirão Preto. O período de maio a setembro foi caracterizado exclusivamente como seco, e os meses de novembro a março como chuvoso, entretanto os meses de abril e outubro são meses de fronteira entre os dois períodos, e portanto, podem variar de acordo com a precipitação acumulada. Para esses meses (abril e outubro) foi adotado o critério de classificação segundo a equação abaixo:

$$\text{Razão} = \frac{\text{Média aritmética da precipitação acumulada de maio a setembro}}{\text{Precipitação média acumulada de abril ou outubro}} \quad (\text{Equação 46})$$

Quando o valor da razão foi $\leq 0,5$, os resultados do mês de abril ou outubro foram incorporados no período chuvoso, mas no caso de a razão ter sido $> 0,5$, os resultados foram incorporados no período seco (Figura 16).

Figura 16 – Precipitação acumulada mensal (mm) na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019



Fonte: Dados de 2015 a 2017 foram obtidos no site do Centro de Integrado de Informação AGROMeteorológica CIIAGRO (<http://www.ciiagro.sp.gov.br/>), e os dados de 2018 a 2019 foram obtidos por meio de uma estação meteorológica instalada no departamento de química da USP.

Os principais parâmetros avaliados para determinar se o conjunto de dados segue a distribuição normal ou log-normal são: média, mediana, coeficiente de assimetria e curtose. Na distribuição padrão, a média aritmética do conjunto dos dados deve ser igual a mediana, enquanto na distribuição real, o valor da média aritmética deve ser o mais próximo possível da mediana. O coeficiente de assimetria (k_{ass}) define quanto a distribuição está simétrica em relação a distribuição de uma curva padrão. Quanto mais próximo de zero for o coeficiente, maior a simetria. Entretanto, em um conjunto de dados reais, os valores devem estar entre os limites de: $-1 \leq k_{ass} \leq 1$.

A curtose ou excesso, indica até que ponto a distribuição de uma curva se apresenta mais afilada ou mais achatada do que uma curva padrão. De acordo com o grau da curtose, podemos classificar a distribuição em três tipos: mesocúrtica (curtose = 0,263, a distribuição apresenta um grau de achatamento equivalente a curva padrão normal), platicúrtica (curtose > 0,263, a distribuição apresenta um grau de achatamento maior que a curva padrão normal), e leptocúrtica (curtose < 0,263, a distribuição apresenta um grau de afilamento maior que a curva padrão normal) (TOLEDO; OVALLE, 1982).

Na tabela 10, estão inseridos o valor médio do logaritmo das concentrações das espécies gasosas estudadas, o logaritmo da mediana, o coeficiente de assimetria e a curtose. Pode-se verificar que a média e mediana estão relativamente próximas para todas as espécies, os coeficientes de assimetria estão dentro dos padrões estabelecidos, e as curtoses apresentadas possuem baixa variação em relação ao valor ideal, portanto, os dados discrepantes para as espécies gasosas não devem ser excluídos da base de dados.

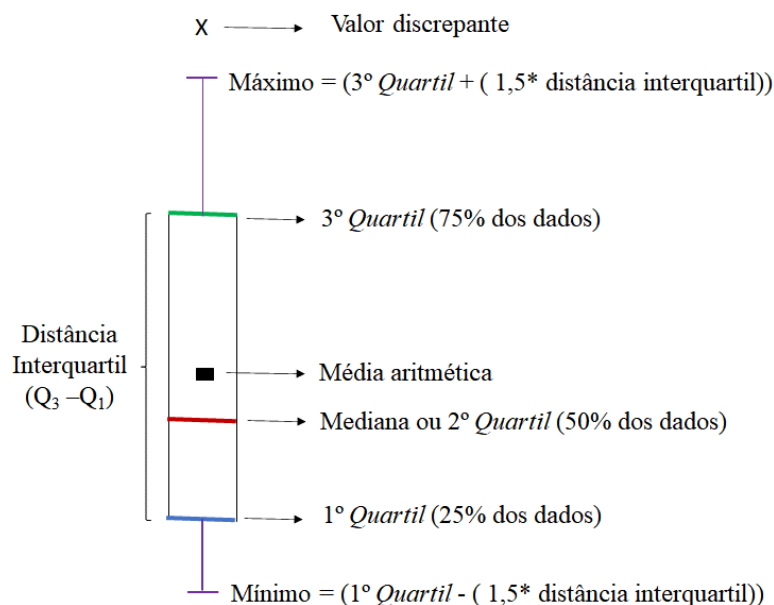
Tabela 10– Média aritmética do logaritmo da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$), log da concentração mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$), coeficiente de assimetria (k_{ass}) e curtose. A classificação de curtose das espécies gasosas foi incluída

Espécies	Log \bar{x}	Log mediana	Coeficiente de assimetria (k_{ass})	Curtose
NH ₃	0,35	0,32	-0,53	0,263 (mesocúrtica)
HNO ₃	-0,64	-0,59	-0,96	0,223 (leptocúrtica)
SO ₂	-0,78	-0,74	-0,45	0,288 (platicúrtica)
H ₃ CCOOH	0,42	0,45	-0,54	0,248 (leptocúrtica)
HCOOH	0,40	0,37	-0,31	0,266 (platicúrtica)
HCl	-0,63	-0,63	-0,95	0,215 (leptocúrtica)

Fonte: Própria autora.

Para melhor representação dos dados e observação da distribuição, foram utilizados gráficos de diagrama de caixa (*box-plot*). Apresentados os parâmetros utilizados nesse tipo de gráfico.

Figura 17 – Representação dos parâmetros utilizados no gráfico de diagrama de caixa (*box-plot*)



Fonte: Própria autora.

Durante a análise estatística, os valores de concentração considerados discrepantes (*outliers*) não foram excluídos da série de dados, porque não foi detectada a possibilidade de erros causados, por exemplo, pelo funcionamento irregular do sistema de amostragem, ou contaminação da amostra, erro do analista, ou ainda curvas analíticas inadequadas. Portanto, todos os resultados apresentados são considerados fidedignos. Além disso, os valores de concentração das espécies gasosas seguem a distribuição log-normal. Esse tipo de distribuição, diferente da distribuição normal, é característica de amostras ambientais e biológicas (LIMPERT; STAHEL; ABBT, 2001). O fato do conjunto de dados seguir esse tipo de distribuição corrobora para que nenhum dado seja excluído.

Na figura 19 são apresentados os diagramas de caixa para as espécies gasosas agrupadas anualmente (geral) e por período seco e chuvoso. Ressalta-se que os valores não foram empregados na forma logarítmica por dois motivos: primeiro para facilitar a leitura da concentração, e segundo que a distribuição log-normal se trata apenas de uma forma de avaliar se os dados seguem uma distribuição e se possuem *outliers*. Embora os valores sejam

representados como outliers, como já explicado, nenhum desses dados foi excluído, pois é importante observar os picos de concentração que ocorreram em cada período.

Primeiramente buscou-se analisar os dados por ano (geral) com o objetivo de observar padrões e também determinar se ocorre diferenças estatisticamente significativas entre as médias anuais. A comparação apresenta 4 níveis (2015/16, 2017, 2018 e 2019) de um mesmo analito (variável), portanto foi aplicada análise de variância (ANOVA). Esse tipo de análise deve ser empregado quando existe mais de dois níveis de variáveis, quando os dados seguem distribuição padrão. A média do erro é igual ou próxima de zero, e a variância do erro é constante. A ANOVA, por meio da estatística F, avalia se há diferença na variância entre e intra os níveis para determinada variável ou variáveis, entretanto esse tipo de análise não defini quais níveis são diferentes. Por esse motivo, esse tipo de análise vem acompanhada do teste de Tukey (ou outros testes, como por exemplo Duncan e Fisher – *least square difference*) que, após a análise ANOVA, defini quais níveis possuem diferença significativa.

As únicas duas espécies que apresentaram tendência em relação as médias de concentrações anuais foram a amônia (regressão: $[\text{NH}_3] = 0,7028 \text{ ANO} - 1415,2$; $r = 0,569$) e dióxido de enxofre (regressão: $[\text{SO}_2] = -0,1014 \text{ ANO} + 204,84$, $r = 0,978$) com padrões crescente e decrescente, respectivamente. Na avaliação da significância estatística do modelo linear de regressão, aplicado às duas espécies, foi utilizada ANOVA (Tabela 11). Os resultados demonstram que a significância estatística da regressão (linear) não é adequada para a NH_3 , com razão $F/F_{\text{tabelado}} = 2,22$, e resíduo maior que o previsto para o modelo. Isso ocorreu devido ao ano de 2018 exibir concentração menor que a prevista pelo modelo. No caso do SO_2 , a regressão linear tem ajuste adequado com $F/F_{\text{tabelado}} = 2163,8$ e resíduo dentro do limite do previsto (Tabela 11).

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para regressão em modelo linear. G.L.= grau de liberdade; SQ = somas quadráticas; MQ = Média quadrática

ANOVA (SO_2)					
	G.L.	SQ	MQ	F	F_{tabelado}
Regressão	1	0,0514	0,0514	45,441	0,021
Resíduo	2	0,0022	0,0011		
Total	3	0,0536			

Fonte: Própria autora.

Apesar de não haver significância estatística de aumento anual na concentração de NH_3 na atmosfera, a concentração média no ano de 2019 foi maior que nos demais anos. O uso de catalisadores pode estar associado a esse aumento, a função de um catalisador automotivo consiste em converter gases nocivos em gases menos prejudiciais, como por exemplo: monóxido de carbono é convertido a dióxido de carbono; hidrocarbonetos convertidos em dióxido de carbono e água, e NO_x (NO e NO_2) convertido em nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2). A redução eletroquímica de NO_x acaba também produzindo amônia gasosa. O catalisador é item obrigatório no Brasil desde de 1997, carros novos já saem de fábrica equipados com catalisadores, e a omissão dessa peça em carros antigos prevê infração grave com multa e perda de cinco pontos na carteira de habilitação (Código de Trânsito Brasileiro -CTB). Alguns estudos conseguem estimar a quantidade de amônia produzida dependendo do tipo de catalisadores automotivos e combustível (BORSARI; ASSUNÇÃO, 2017; DURBIN et al., 2002; GANDHI; SHELEF, 1991). Outros estudos conseguem avaliar esse tipo de emissão na atmosfera (LIVINGSTON; RIEGER e WINER, 2009; HASHEMINASSAB et al., 2014).

A redução na concentração de SO_2 está associada à diminuição de enxofre em combustíveis fósseis (gasolina e diesel S-50). Após a Resolução ANP nº 40 de 25/10/2013, o teor de enxofre máximo permitido na gasolina passou a ser de 50 mg/kg e no caso do diesel passou de S-50 para diesel S-10, isto é, com teor máximo de enxofre de 10 mg/kg. O processo de redução do enxofre nos combustíveis fósseis é denominado hidrodessulfuração. Esse processo remove átomos de enxofre contidos em moléculas de hidrocarbonetos substituindo-os por hidrogênio. A nafta é misturada com hidrogênio sob pressões elevadas (de vinte a trinta vezes a pressão atmosférica) e aquecida (cerca de 300°C). A mistura pressurizada e aquecida passa sobre o catalisador nos reatores, onde ocorrem as reações de substituição do enxofre pelo hidrogênio. O enxofre removido é retirado da unidade na forma de gás sulfídrico e recuperado nas unidades de recuperação de enxofre, para posterior comercialização (Petrobras, 2019).

Os ácidos nítrico e clorídrico não apresentaram diferença estatística significativa no decorrer dos anos (ANOVA e Tukey: intervalo de confiança= 0,05, $P = 0,05$;) entre as concentrações anuais.

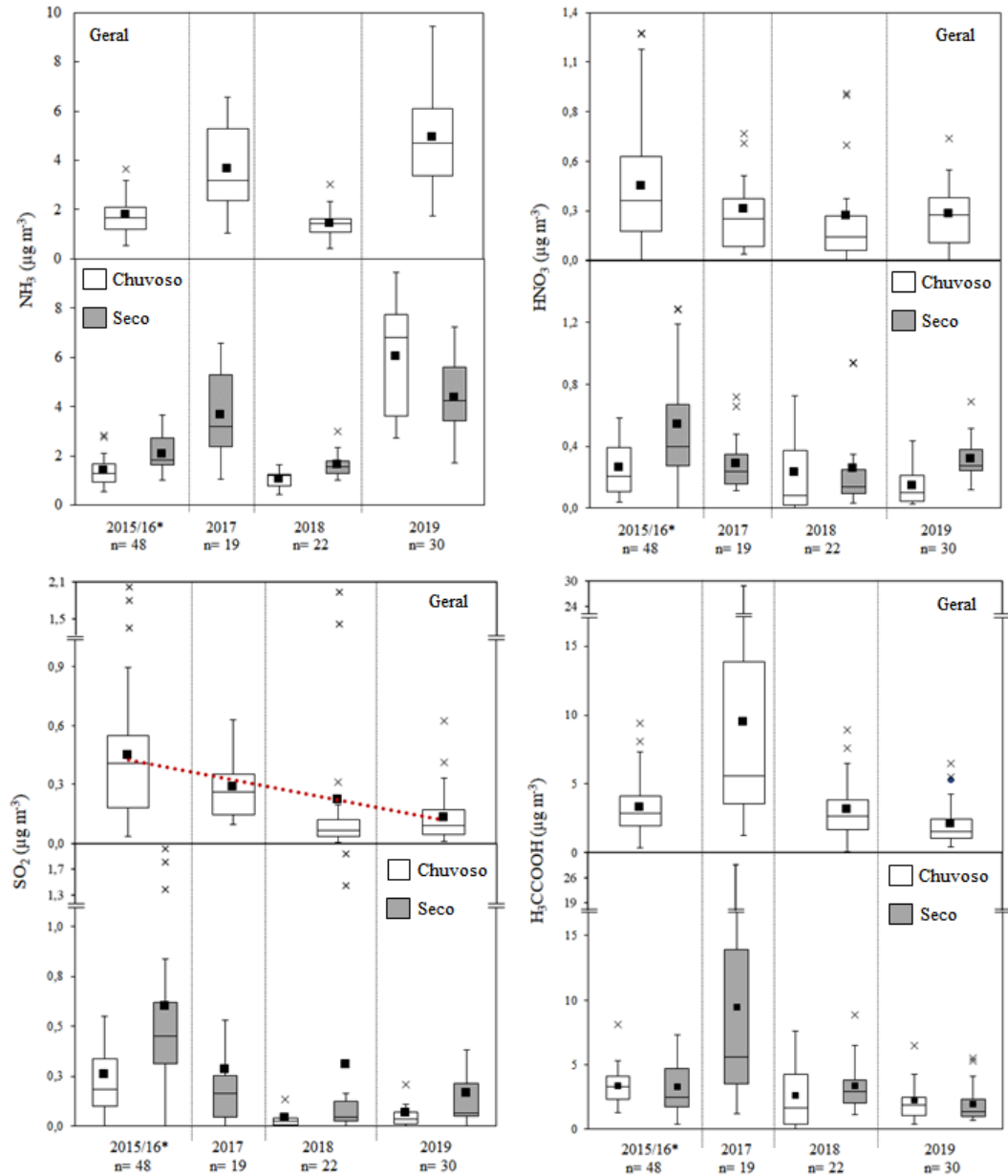
Os ácidos fórmico e acético tiveram diferença estatística apenas no ano de 2017 em relação aos demais anos. Isso pode ter ocorrido porque esse ano foi iniciada as amostragens que aconteceram somente no período seco, justificando as elevadas concentrações dessas duas espécies (ANOVA e Tukey intervalo de confiança= 0,05, $P = 0,05$).

Em relação ao agrupamento por período, a NH_3 foi a única espécie gasosa analisada que apresentou diferença estatística significativa de concentração (teste-t, I.C.= 0,05, P = 0,05), comparando o período chuvoso e seco em todo o período amostrado. No entanto, a tendência sazonal variou de ano para ano. Esses resultados corroboram na justificativa do aumento da NH_3 por causa da maior umidade relativa do ar associada à fertilização do solo, no entanto, a amônia gasosa também é liberada na queima de biomassa (YOBOUÉ et al., 2005; ALLEN; ROCHA e CARDOSO, 2004; ROCHA, 2003), que é favorecida no período seco. Outras espécies oxidantes são liberadas na atmosfera pela emissão veicular e industrial e reagem rapidamente com amônia na formação de núcleos de partículas (HOLMES, 2007).

O gás HCl não apresentou nenhuma diferença estatística significativa (teste-t, I.C.= 0,05, P = 0,05) em todo o período amostrado, esse tipo de gás exibe baixa concentração e está associado a fonte de emissões de veículos movidos a combustível fóssil, queima de carvão e incineração de polímeros. Essa falta de sazonalidade na concentração do HCl pode estar associada a elevada reatividade desse gás.

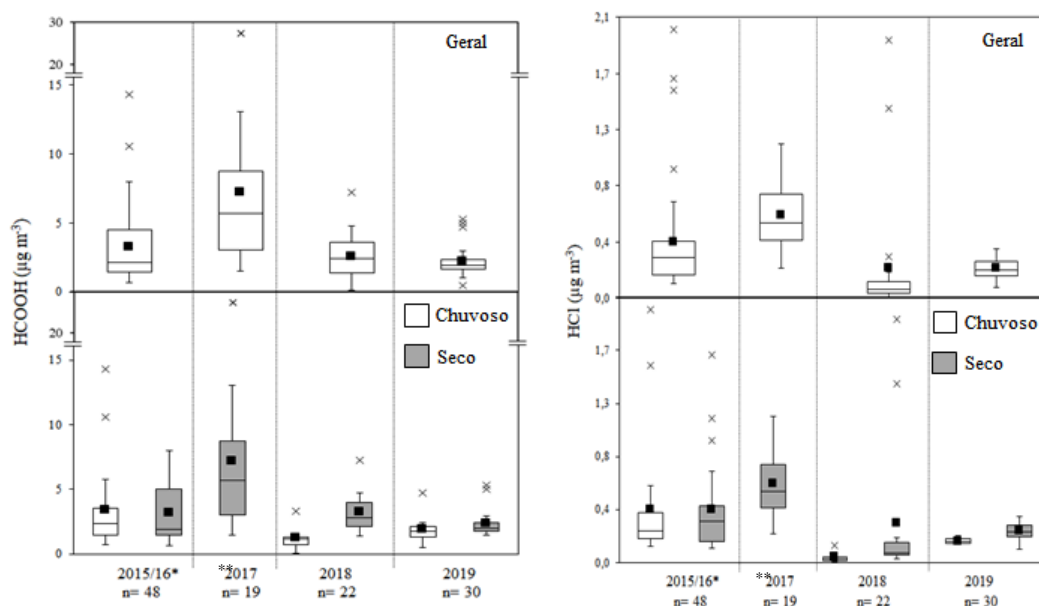
O dióxido de enxofre exibiu diferença estatística significativa (teste-t, I.C.= 0,05, P = 0,05) na concentração entre os períodos seco e chuvoso somente para os anos de 2015/16, nos demais anos não foram observadas diferenças nas concentrações. Esse resultado indicou que apesar de se esperar um maior aporte de SO_2 pela queima de biomassa, as perdas por conversão gás-partícula e para o meio aquoso não permitiram observar uma clara sazonalidade.

Figura 18 - Diagrama de caixa da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) das espécies em fase gasosa coletado na cidade de Ribeirão Preto (sítio 1): caixa representa 50% dos valores centrais de concentração (1º quartil – 3º quartil) (■) média aritmética da concentração, (-) media



Continua

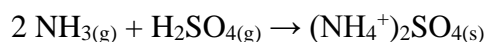
Continuação



Fonte: Própria autora; (*) Reis, 2016; (**) dados somente do período seco.

4.3.3 Balanço iônico em fase gasosa entre as principais espécies ácidas e amônia

Na Figura 19 são apresentadas as concentrações ($\mu\text{mol m}^{-3}$) por amostra dos gases NH_3 e a somatória das espécies ácidas (HNO_3 , H_3CCOOH , HCOOH , HCl e SO_2). Os ácidos HNO_3 , H_3CCOOH , HCOOH e HCl são espécies voláteis (afixas) bastante reativas, podendo reagir rapidamente com amônia formando seus respectivos sais, ou serem absorvidos em partículas com característica básica (MP_{10}), ou ainda serem dissociados em fase aquosa provocando liberação de um equivalente em mol de H^+ para cada mol do ácido. O ácido sulfúrico, sendo a principal forma do SO_2 na atmosfera, é considerado uma espécie também bastante reativa, entretanto é um ácido não volátil (fixo) fundamental na formação de partículas nucleares higroscópicas (núcleo de condensação de nuvens) por meio da reação com a amônia (Equação 47).



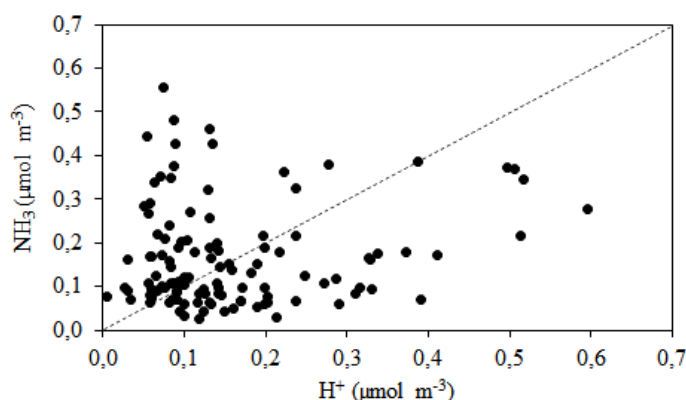
(Equação 47)

As concentrações médias de NH_3 e H^+ no período de 2015 a 2019 na fase gasosa foram $0,17 \pm 0,12 \mu\text{mol m}^{-3}$ e $0,17 \pm 0,15 \mu\text{mol m}^{-3}$ respectivamente. Entretanto, apesar das médias serem as mesmas, deve-se levar em consideração a existência de outras espécies ácidas presentes na atmosfera que não foram analisadas, como por exemplo os ácidos oxálico, cítrico,

pirúvico, láctico e propanóico, ainda que esperadas em menores concentrações que as espécies analisadas neste trabalho. Portanto, a contribuição das espécies ácidas minoritárias provavelmente poderia deslocar a média para uma tendência de maior concentração de H^+ em relação a NH_3 . Os percentuais de NH_3 e H^+ foram de $NH_3= 48\%$ ($0,17 \mu\text{mol m}^{-3}$) e $H^+= 52\%$ ($0,19 \mu\text{mol m}^{-3}$) para o período seco e $NH_3= 55\%$ ($0,15 \mu\text{mol m}^{-3}$) e $H^+= 45\%$ ($0,12 \mu\text{mol m}^{-3}$) para o período chuvoso. Esses resultados demonstraram aumento das espécies ácidas no período seco, o que deve estar relacionado à queima de biomassa que é acentuada pelas condições climáticas nesse período. Há também o favorecimento de aumento de concentração de NH_3 no período chuvoso devido principalmente à elevada umidade relativa do ar associado à fertilização do solo.

Avaliando a especiação dos gases ácidos analisados em todo período, os gases orgânicos ácidos fórmico e acético foram responsáveis por 45,6% e 39,7% do percentual de H^+ , respectivamente. Essas espécies podem ser liberadas por diversas fontes, sendo as mais intensas: emissão veicular, queima de biomassa e emissão biogênica. Além disso, esses ácidos orgânicos podem ser formados na atmosfera por meio da oxidação de seus precursores aldeídos, álcoois e metano (ANDRADE et al., 2002).

Figura 19 - Concentração em $\mu\text{mol m}^{-3}$ de H^+ ($[HCOOH] + [H_3CCOOH] + [HCl] + [HNO_3] + 2[SO_2]$) versus NH_3 para as espécies gasosas coletadas na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.

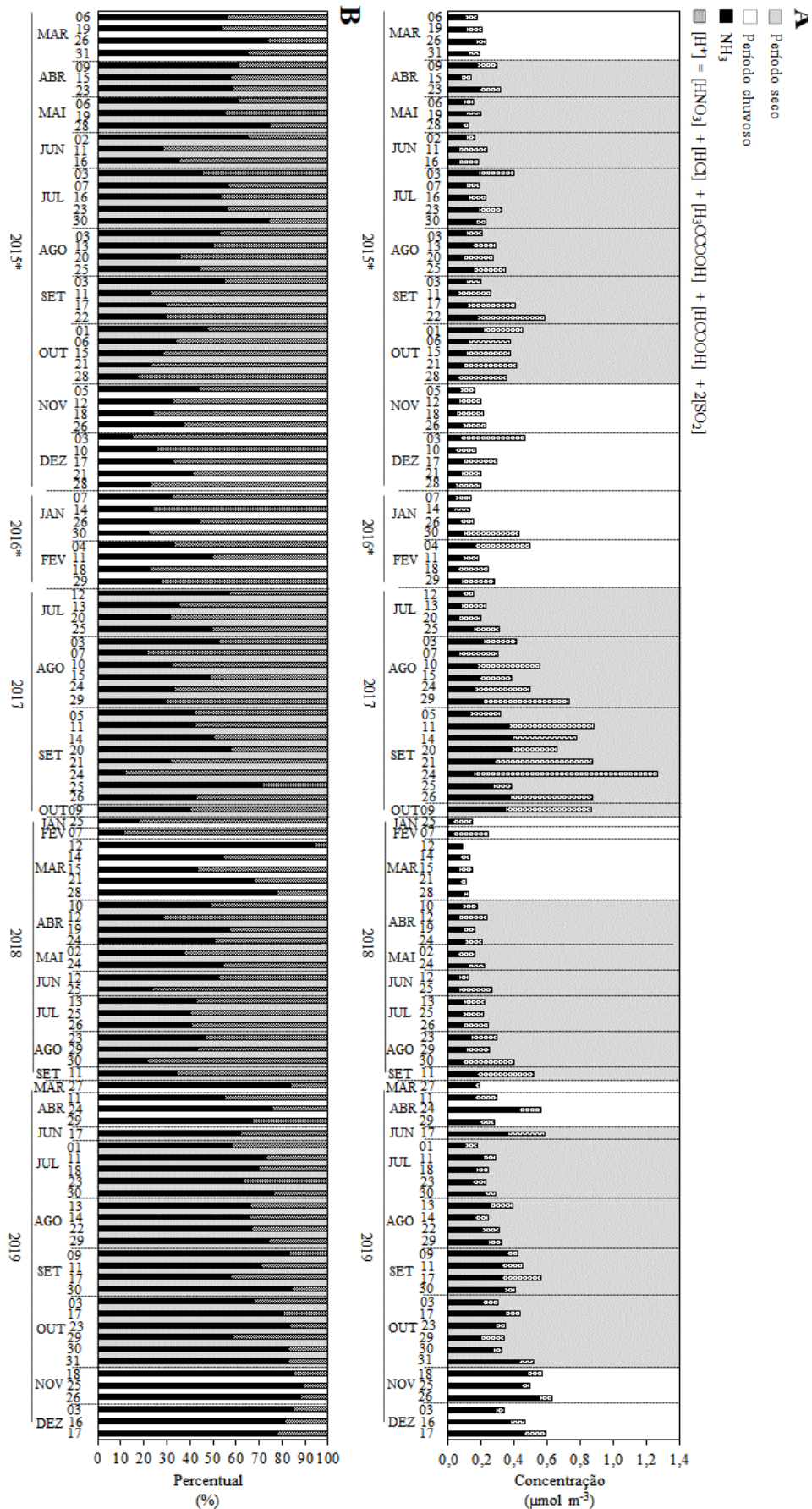


Fonte: Própria autora.

O percentual de acidez médio da atmosfera, levando em conta a somatória de todas as espécies gasosas analisadas durante o período, passou de aproximadamente 60% em 2015-2018 para 25% em 2019. Isso demonstrou uma possível tendência de diminuição da acidez, que embora avaliada por curto período, corrobora com os resultados obtidos para água de chuva (Comunicação pessoal: Jacques Florêncio). A diminuição da acidez atmosférica pode estar

associada a diversos fatores como: (1) diminuição do teor de enxofre em combustíveis; (2) uso de catalisadores automotivos; (3) intensificação e extensificação da área fertilizada (volatilização da amônia).

Figura 20 - (A) Concentração ($\mu\text{mol m}^{-3}$) de NH_3 , e H^+ proveniente dos gases HNO_3 , HCl , H_3CCOOH , HCOOH e SO_2 ; (B) Percentual de NH_3 e H^+ coletado na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019



Fonte: Própria autora; (*) Reis, 2016.

Em resumo: a matriz gasosa é muito complexa, em virtude de que as espécies são extremamente reativas, elas participam de vários processos, como por exemplo a formação de núcleos de condensação de partículas, absorção na superfície de partícula, reações fotoquímicas e equilíbrio na fase gasosa-aquosa. Além disso, as espécies gasosas geralmente estão associadas a diversas fontes. Portanto, será necessário entender outros tipos de matrizes como a fase particulada e aquosa para compreender um pouco melhor sobre os processos dominantes que estão ocorrendo na atmosfera da região de estudo.

4.3.4 Razão entre ácido fórmico e ácido acético (AF/AA)

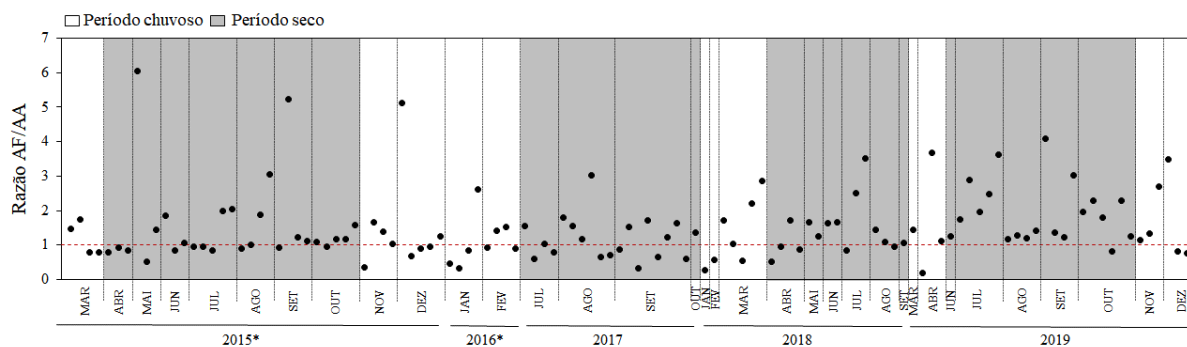
Os ácidos acético e fórmico em fase gasosa presentes na atmosfera podem ser emitidos de forma direta, sendo que as principais fontes são a queima de biomassa, queima de combustível e emissão biogênica. Estes também podem ser produzidos na atmosfera por diversas reações secundárias, como por exemplo: oxidação de metanol e formaldeído, reação de alcanos e alcenos com radical hidroxila e reação de alcenos com ozônio (ANDRADE et al., 2002; SOUZA; VASCONCELLOS e CARVALHO, 1999; CHEBBI; CARLIER, 1996).

Estudos prévios demonstraram que a razão entre a concentração do ácido fórmico e a concentração do ácido acético (AF/AA), em fase gasosa, pode ser utilizada para determinação do tipo de fonte e emissão predominante. Esses estudos indicam que se a razão $AF/AA < 1$, a emissão direta foi predominante, e se a razão $AF/AA > 1$, a formação por processos fotoquímicos no local foi predominante (VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005; SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999; GRANBY et al., 1997; KHWAJA, 1995).

A razão AF/AA no período de 2017 a 2019 variou entre 0,2 – 6,0, com média das razões e desvio padrão com os valores de $1,5 \pm 1,0$ (n= 119). Não foi observado qualquer tendência comportamental na razão AF/AA na análise por amostra em todo o período de coleta (Figura 21). Além disso, ocorreu ausência de sazonalidade na razão (teste-t; 0,05) entre o período seco ($1,6 \pm 1,0$; $AF/AA > 1 = 69\%$; $AF/AA \leq 1 = 31\%$; n= 81) e chuvoso ($1,4 \pm 1,0$; $AF/AA > 1 = 55\%$; $AF/AA \leq 1 = 45\%$; n= 38). Esse tipo de ausência de padrão na razão AF/AA deve estar relacionado a duas principais causas: i) ao fato de que a emissão direta (queima de biomassa, veicular e biogênica) também libera espécies oxidantes que contribuem para formação fotoquímica secundária, favorecida pela presença de energia solar durante todo o período no local amostrado, de forma que não há predominância de um determinado tipo de processo ; ii) ambos os ácidos são voláteis e ocorrem perdas desses ácidos por absorção em partículas,

geralmente MP_{10} e também estão envolvidos no crescimento de partículas ultrafinas, processos que acabam por interferir na observação de padrões.

Figura 21 - Razão entre a concentração de ácido fórmico e acético em fase gasosa, na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.



Fonte: Própria autora; (*) Reis, 2016.

Um modo de avaliar a razão AF/AA, seria excluir um dos fatores que esteja relacionado à formação fotoquímica. Vasconcellos, Carvalho e Pool (2005) realizaram um experimento onde calculava a razão AF/AA na área interna (sem energia solar) e externa (com energia solar) de dois túneis da cidade de São Paulo, Jânio Quadros (JQ) e Maria Maluf (MM), com tráfego de veículos leves e pesados, respectivamente. Foi observado nas áreas internas dos túneis, onde havia limitação da formação fotoquímica, que a razão sempre foi menor que a unidade (Tabela 12), enquanto que na região externa a razão foi de até três vezes maior que a unidade, dependendo do tipo de circulação de veículo.

Rocha (2003) avaliou a concentração dos ácidos acético e fórmico na cidade de Araraquara, no período onde ainda ocorria a prática de queima da palha da cana-de-açúcar para facilitar a colheita manual. A queima de biomassa libera uma grande quantidade de ácido acético e fórmico na atmosfera, mas também emite muitas espécies precursoras que favorecem as reações fotoquímicas. Conseqüentemente, neste trabalho, a razão foi de aproximadamente seis vezes maior que a unidade (Tabela 12). Outro ponto relevante seria a perda desses ácidos por processos de formação e absorção de partículas.

Montero et al., (2001) avaliaram a concentração dos ácidos na cidade de São Paulo e encontraram uma razão três vezes maior que a unidade, a grande metrópole possui emissão característica veicular que libera espécies oxidantes que favorecem a formação fotoquímica.

Apesar da fase gasosa ser considerada a principal matriz ambiental para relacionar emissão direta com formação secundária, a água de chuva e a fração fina do material particulado podem ser matrizes representativas para compreender processos de perda desses ácidos, promovendo alteração no padrão da razão em fase gasosa.

A remoção do ácido acético e fórmico está associada ao grau de partição entre a fase gasosa e aquosa (água presente nos aerossóis, nuvens e na chuva). A constante de Henry define o coeficiente de partição gás/líquido de cada espécie (K_H (mol L⁻¹ atm⁻¹, 298 K): H₃CCOOH= 5,502 10³; HCOOH= 5,530 10³), a disposição em cada fase depende de fatores como umidade do ar, temperatura, pH do meio e concentração de sais dissolvidos (SOUZA; CARVALHO, 2001).

Fornaro e Gutz (2003) avaliaram na água da chuva da cidade de São Paulo a razão entre as concentrações dos íons formiato e acetato (F/A), sendo estas próximas das razões obtidas na cidade de Ribeirão Preto determinada por Coelho et al. (2011), no período de colheita manual da cana-de-açúcar. Neste trabalho foi abrangido um período maior de amostras por tempo (2006-2019), cuja razão não se alterou quando comparada com os resultados de Coelho et al. (2011) e Fornaro e Gutz (2003), o que indica que na média, as fontes e perdas dos respectivos ácidos orgânicos se mantiveram estáveis.

Tabela 12 – Média aritmética das razões AF/AA em fase gasosa

Sítio amostral	Razão AF/AA	Referência
SP- Túnel JQ- veículos leves - interna	0,2	VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005
SP- Túnel JQ- veículos leves - externa	2,7	
SP- Túnel MM- veículos pesados - interna	0,5	
SP- Túnel MM- veículos pesados - externa	4,3	
Araraquara – campus UNESP	6,9	ROCHA et al., 2003
Cidade Universitária (USP)	4,3	MONTERO et al., 2001
Ribeirão Preto- campus USP (n=119; 2015-2019)	1,5	Este trabalho

Fonte: Própria autora.

4.4 Material particulado

4.4.1 Distribuição temporal

A concentração média em ng m^{-3} das espécies analisadas nesse trabalho presentes na fração fina e grossa do material particulado estão apresentadas na tabela 13. Os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e K^+ , foram as únicas espécies analisadas que apresentam maiores concentrações na fração fina do material particulado, sendo estas cerca de dez, quatro e duas vezes maior, respectivamente do que na fração grossa. Os gases amônia e ácido sulfúrico são espécies que estão envolvidas nas formações de núcleos de condensação, havendo transformação da fase gasosa para a sólida, surgindo assim novas partículas. A nucleação pode ocorrer de forma binária, ternária e íon induzido (HOLMES, 2007).

As espécies Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , Cl^- e NO_3^- na fração grossa do material particulado (Figura 22 C, D, E, F, J e K) apresentaram concentrações mais elevadas durante o período seco, isso possivelmente foi resultado de uma maior contribuição da ressuspensão do solo favorecida pela ausência de chuva, deixando-o mais suscetível ao transporte para atmosfera. Além disso, o período seco coincide com o período de safra da cana-de-açúcar, o que promove ainda mais a ressuspensão do solo por meio do maquinário agrícola e transporte para as usinas.

As espécies K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, HCOO^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} na fração fina do material particulado (Figura 22 A, D, E, G, H, J, K, L) apresentaram concentrações mais elevadas no período seco, supostamente relacionada com a queima de biomassa devido a presença do marcador químico (K^+ no MP fino), que é favorecida pela baixa umidade do ar. As queimadas atualmente estão relacionadas com incêndios criminosos em florestas e canaviais, e prática de limpeza de terrenos e queima de lixo na zona urbana.

A espécie NH_4^+ no material particulado fino (Figura 22 B) também exibiu altas concentrações no período seco. Considerando que a emissão veicular foi constante em relação aos períodos seco e chuvoso, pode-se relacionar as elevadas concentrações à influência da queima de biomassa, ocasionando maiores concentrações no período seco. Entretanto, houve concentrações altas de NH_4^+ também no período chuvoso, podendo ser atribuídas ao processo de fertilização do solo, que pode liberar amônia gasosa (TASCA et al., 2011; CAMERON; DI; MOIR, 2013) e posteriormente reagir com SO_4^{2-} e/ou NO_3^- formando partículas ultrafinas que sofrem crescimento gerando partículas finas por meio dos mecanismos de condensação e/ou coagulação (HOLMES, 2007). O processo de volatilização da amônia de fertilizantes no solo depende da umidade do ar, que é favorecido no período chuvoso.

Os íons H_3CCOO^- e F^- (Figura 22 I e M) não apresentaram nenhuma tendência clara na avaliação por amostra. O íon F^- apresenta concentrações muito baixas e pouca variação, essa espécie está relacionada a emissão na indústria de cerâmica e queima de polímeros fluorados. A espécie H_3CCOO^- tem como principais fontes a queima de biomassa, emissão veicular e emissão biogênica; esse íon esteve presente em ambas as frações do material particulado, isso sugere que na fase gasosa essa espécie reage e deve ser absorvida por partículas grossas de caráter básico. As espécies HCOO^- e NO_3^- também exibiram esse mesmo comportamento, em virtude dessas espécies terem como precursores ácidos voláteis (afixos).

A queima de biomassa e ressuspensão do solo foram as duas principais fontes de emissão avaliadas nesse trabalho, devido a intensidade e sazonalidade na concentração entre os períodos seco e chuvoso.

Tabela 13 – Média aritmética (\bar{X}), desvio padrão (dp), concentração mínima e máxima em ng m^{-3} dos íons nas frações fina e grossa do material particulado coletados na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019 (n=119)

Espécie	Fração	$\bar{x} \pm dp$	Mínima	Máxima
Na^+	Fina	$51,5 \pm 38,9$	5,4	250
	Grossa	$63,3 \pm 57,0$	7,4	431
NH_4^+	Fina	129 ± 110	8,7	750
	Grossa	$12,8 \pm 22,6$	<LD	206
K^+	Fina	154 ± 134	2,6	959
	Grossa	$68,3 \pm 36,9$	5,9	252
Ca^{2+}	Fina	$77,7 \pm 64,0$	1,1	506
	Grossa	$125 \pm 74,6$	10,4	391
Mg^{2+}	Fina	$10,4 \pm 10,3$	<LD	74,9
	Grossa	$20,0 \pm 11,8$	<LD	59,7
F^-	Fina	$0,7 \pm 0,7$	<LD	3,7
	Grossa	$1,2 \pm 0,8$	<LD	5,6
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	Fina	$25,0 \pm 25,4$	<LD	142
	Grossa	$19,8 \pm 16,9$	<LD	91,4
H_3CCOO^-	Fina	$15,1 \pm 21,0$	<LD	127
	Grossa	$29,1 \pm 50,1$	<LD	424
HCOO^-	Fina	$27,4 \pm 13,4$	6,3	112
	Grossa	$21,4 \pm 9,3$	6,4	56,4
Cl^-	Fina	$36,0 \pm 28,4$	6,0	153
	Grossa	$40,8 \pm 24,5$	12,9	160
NO_3^-	Fina	131 ± 113	1,7	845

Continua

Continuação

	Grossa	174 ± 111	8,9	482
PO ₄ ³⁻	Fina	15,0 ± 9,5	<LD	67,6
	Grossa	19,1 ± 20,8	<LD	59,1
SO ₄ ²⁻	Fina	462 ± 394	27,4	3068
	Grossa	127 ± 127	6,6	753

Fonte: Própria autora.

LD: limite de detecção

Tabela 14 - Concentração e desvio padrão (ng m⁻³) na fração fina e grossa do material particulado de Ribeirão Preto (este trabalho), Araraquara (1999-2001) e São Paulo (2002).

Espécie	Fração	Ribeirão Preto	Araraquara*	São Paulo**
		$\bar{x} \pm dp$ n= 119	$\bar{x} \pm dp$ n=139	$\bar{x} \pm dp$ n=100
Na ⁺	Fina	51,5 ± 38,9	75,4 ± 46,8	132,6 ± 196,2
	Grossa	63,3 ± 57,0	135 ± 97,8	112,9 ± 218,1
NH ₄ ⁺	Fina	129 ± 110	265 ± 268,9	303,4 ± 447,6
	Grossa	12,8 ± 22,6	18,4 ± 36,5	22,7 ± 58,2
K ⁺	Fina	154 ± 134	380 ± 312,1	138,7 ± 166,1
	Grossa	68,3 ± 36,9	173,5 ± 208,3	82,3 ± 160,6
Ca ²⁺	Fina	77,7 ± 64,0	163,1 ± 136,4	99,89 ± 104,2
	Grossa	125 ± 74,6	394,4 ± 293,6	391 ± 212,6
Mg ²⁺	Fina	10,4 ± 10,3	35,5 ± 29,1	21,45 ± 15,35
	Grossa	20,0 ± 11,8	106,7 ± 76,8	83 ± 48,1
F ⁻	Fina	0,7 ± 0,7	nd	nd
	Grossa	1,2 ± 0,8	nd	nd
C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	Fina	25,0 ± 25,4	nd	nd
	Grossa	19,8 ± 16,9	nd	nd
H ₃ CCOO ⁻	Fina	15,1 ± 21,0	111,8 ± 179,0	nd
	Grossa	29,1 ± 50,1	70,1 ± 88,1	nd
HCOO ⁻	Fina	27,4 ± 13,4	163,1 ± 205,4	nd
	Grossa	21,4 ± 9,3	49,6 ± 58,8	nd
Cl ⁻	Fina	36,0 ± 28,4	181,1 ± 155,4	115,2 ± 161,6
	Grossa	40,8 ± 24,5	154,0 ± 174,4	287,3 ± 696,5
NO ₃ ⁻	Fina	131 ± 113	384,2 ± 389,4	434,6 ± 478,7
	Grossa	174 ± 111	316,9 ± 276,4	1036 ± 697
PO ₄ ³⁻	Fina	15,0 ± 9,5	nd	nd
	Grossa	19,1 ± 20,8	nd	nd
SO ₄ ²⁻	Fina	462 ± 394	1581 ± 1080	1204 ± 1228
	Grossa	127 ± 127	544,3 ± 356,5	869,6 ± 650

Fonte: Própria autora. (*) Rocha, 2003. (**) Bourotte, *et al.*, 2007.

nd: não determinado.

Regiões canavieiras do estado de São Paulo e mais especificamente a região de Ribeirão Preto passou nessas duas últimas décadas por um período de transição entre um processo de colheita manual, que exigia a queima da palha da cana-de-açúcar e a colheita mecanizada. Para avaliação do impacto que essa transição ocasionou na atmosfera, seria necessário um longo período de amostragem abrangendo vários anos antes e depois do período de transição. No entanto, uma possível forma de avaliar as possíveis alterações na atmosfera foi comparar os resultados obtidos por outras pesquisas quando a queima de biomassa de cana era intensa na região. Na cidade de Araraquara (89 km de Ribeirão Preto), também canavieira, Rocha (2003) avaliou a concentração do material particulado fino e grosso no período de 1999 a 2001, sendo que nesse período a prática da queima da palha da cana ocorria indiscriminadamente (Tabela 14). Todas as espécies na fração fina analisadas por Rocha (2003) comparadas com esse trabalho apresentaram concentrações estatisticamente maiores (teste-t; $P = 0,05$). As espécies que exibiram maiores variações na concentração média em ordem decrescente foram: H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ ; Ca^{2+} e Na^+ .

Comparando ambos os trabalhos, de Rocha (2003) e este, a espécie K^+ como marcador de queima de biomassa teve uma redução na concentração média de aproximadamente 2,5 vezes, a redução também foi observada nas outras espécies que são emitidas durante a queima de biomassa. Essa redução pode ser relacionada a extensão da emissão de queima de biomassa durante o período da queima da palha da cana, que era muito maior, comparada com o período deste trabalho. Entretanto, a queima de biomassa ainda foi uma das mais importantes fontes de emissão, mesmo com a colheita mecanizada.

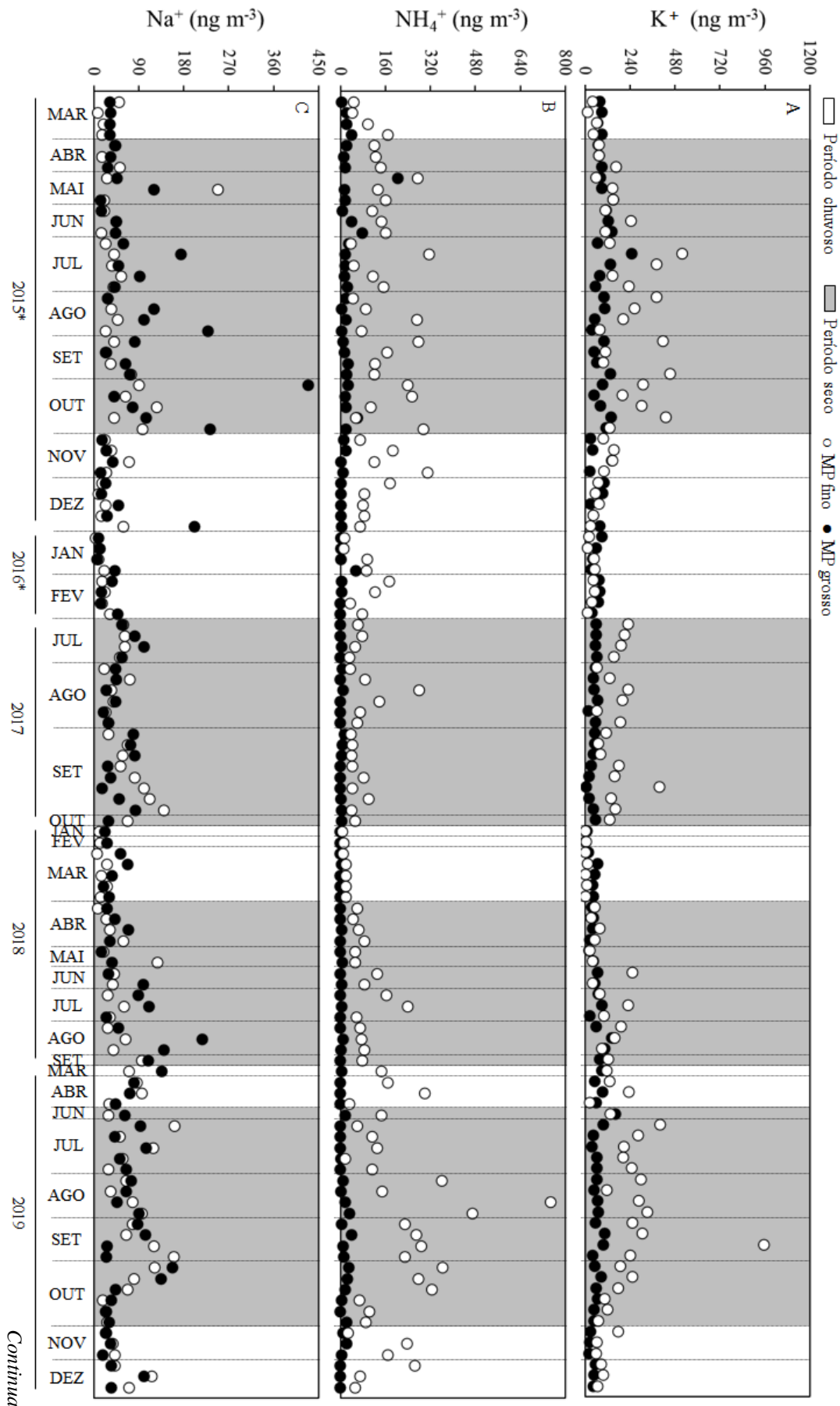
Outra fonte de emissão que pode ser associada à transição no processo da colheita da cana-de-açúcar foi a ressuspensão do solo. Com a mecanização poderia se esperar um maior número de máquinas trabalhando e conseqüentemente um aumento desse processo. No entanto, isso não ocorreu, pois as concentrações médias das espécies no material particulado na fração grossa observadas na cidade de Araraquara foram mais elevadas do que aquelas obtidas neste trabalho, portanto, a ressuspensão do solo, medido pela composição química do MP_{10} , pode ter sido menor no período abrangido por este trabalho.

Contudo, apesar das regiões serem próximas e apresentarem o mesmo tipo de cobertura majoritária, existem certas diferenças que podem ser relevantes principalmente para o material particulado grosso, por causa deste ser resultado de processo mecânico de ressuspensão do solo por ventos ou veículos, muito influenciado pela distância do coletor e de barreiras físicas. No trabalho de Araraquara, a coleta foi realizada no campus da UNESP próximo a rodovias e

canavial, enquanto a coleta neste trabalho foi realizada no campus da USP, que é bastante arborizada, distante de rodovias de grande tráfego, e também localizada a cerca de 1 km de canaviais. A arborização do campus pode ter contribuído para diminuir a concentração de material particulado grosso coletado.

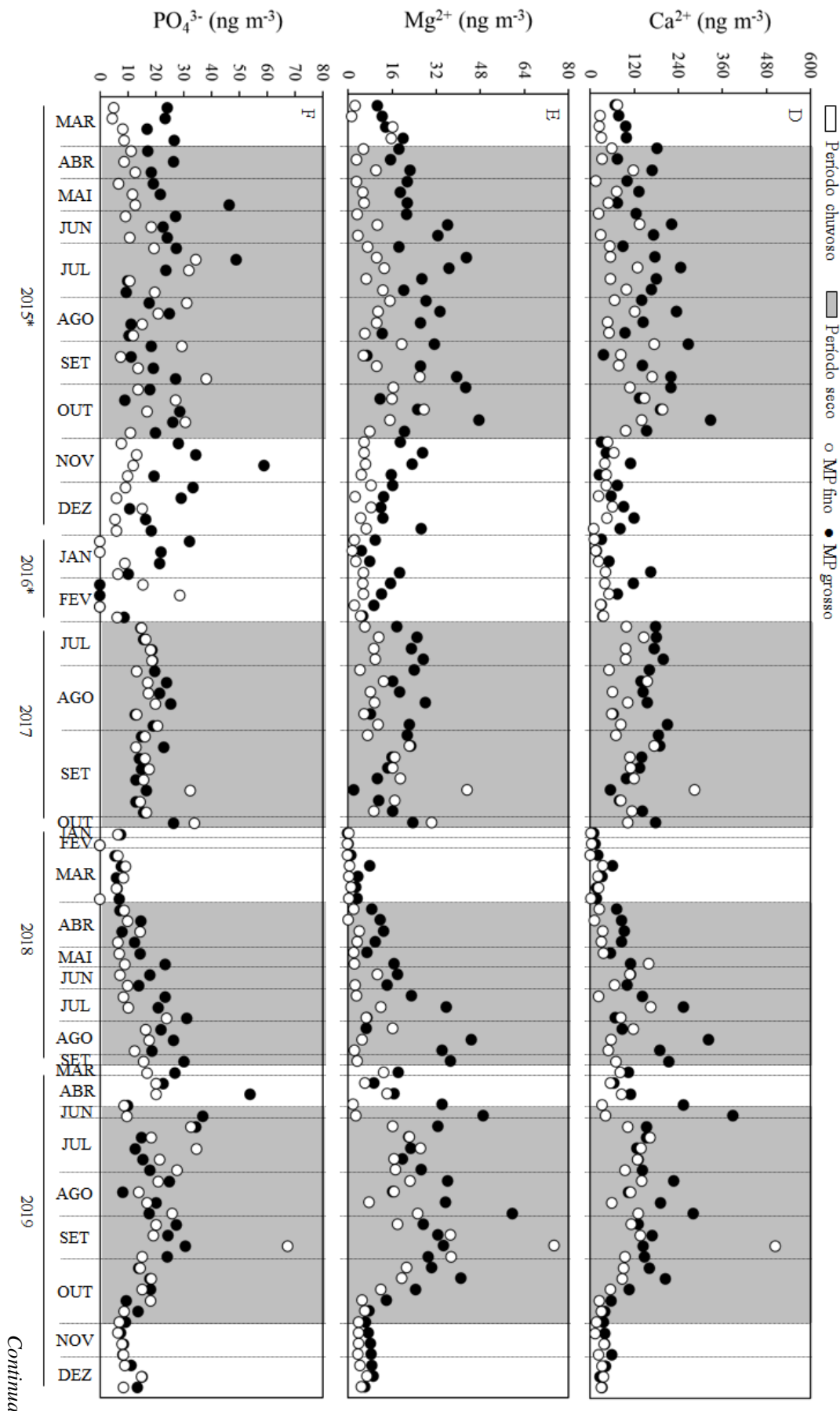
Algumas espécies como SO_4^{2-} , NO_3^- , H_3CCOO^- , HCOO^- e NH_4^+ possuem como principais fontes emissão o tráfego veicular, além da emissão por queima de biomassa. Quando se avalia com ênfase na emissão veicular, a cidade de São Paulo, assume papel de destaque na comparação com os resultados deste trabalho. No trabalho de Bourotte, *et al.*, (2007) foram avaliadas algumas espécies coletadas no *campus* da Universidade de São Paulo em São Paulo no ano de 2002 (Tabela 14). A única espécie analisada neste trabalho que apresentou concentração estatisticamente igual em relação ao trabalho de Bourotte foi o K^+ , as demais espécies, as amostras de São Paulo exibiram concentrações superiores (teste-t, $P = 0,05$). Isso sugere que a emissão veicular é fonte relevante de emissão de MP fino, rico em espécies como nitrato e sulfato. A fonte de K^+ em São Paulo, pode ser de queima de biomassa, cujo MP é trazido de outras regiões do interior, assim como fonte marinha, devido sua proximidade com o mar.

Figura 22 – Distribuição por amostra da concentração (ng m^{-3}) dos íons analisados nesse trabalho na fração fina e grossa do material particulado coletados na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019



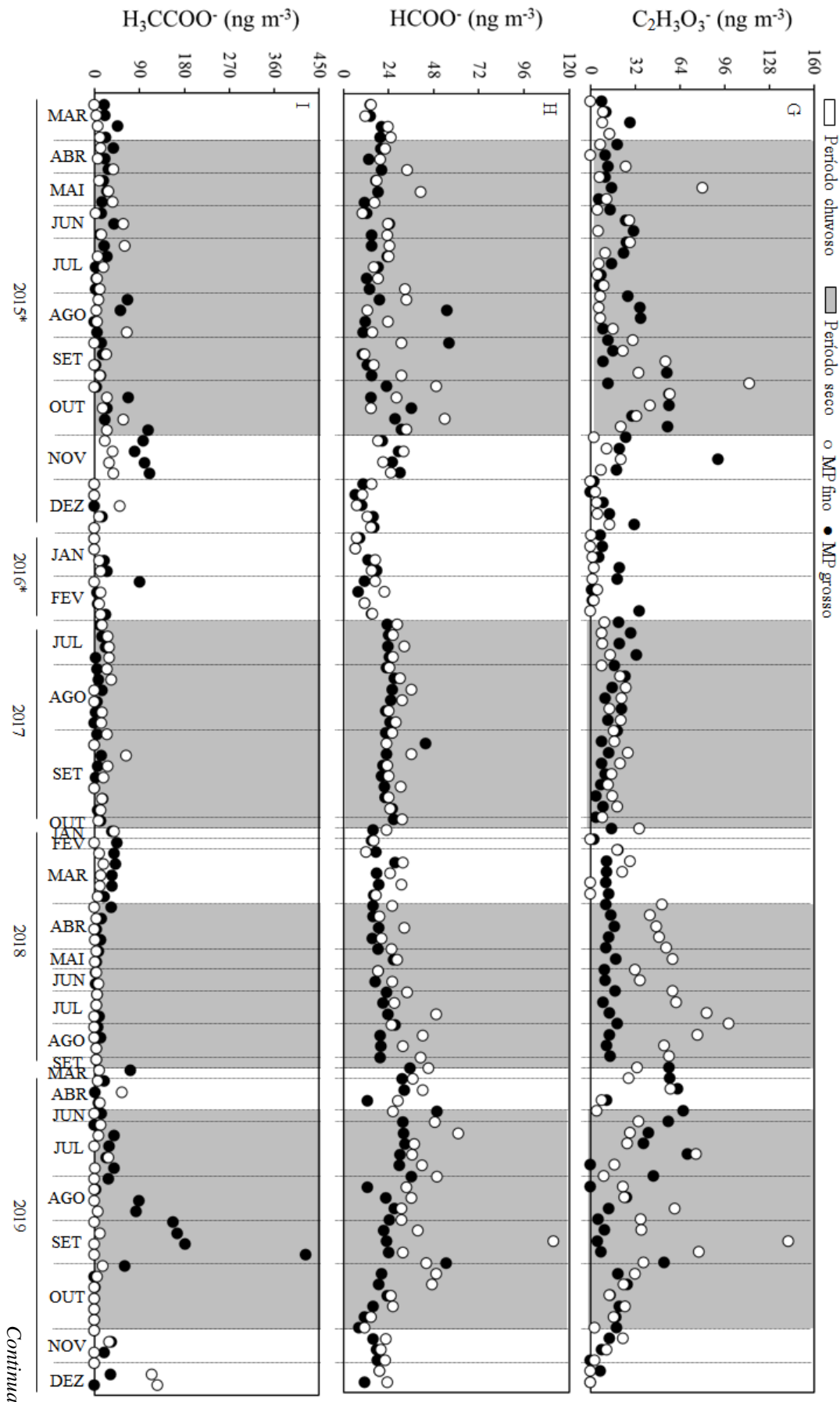
Continua

Continuação



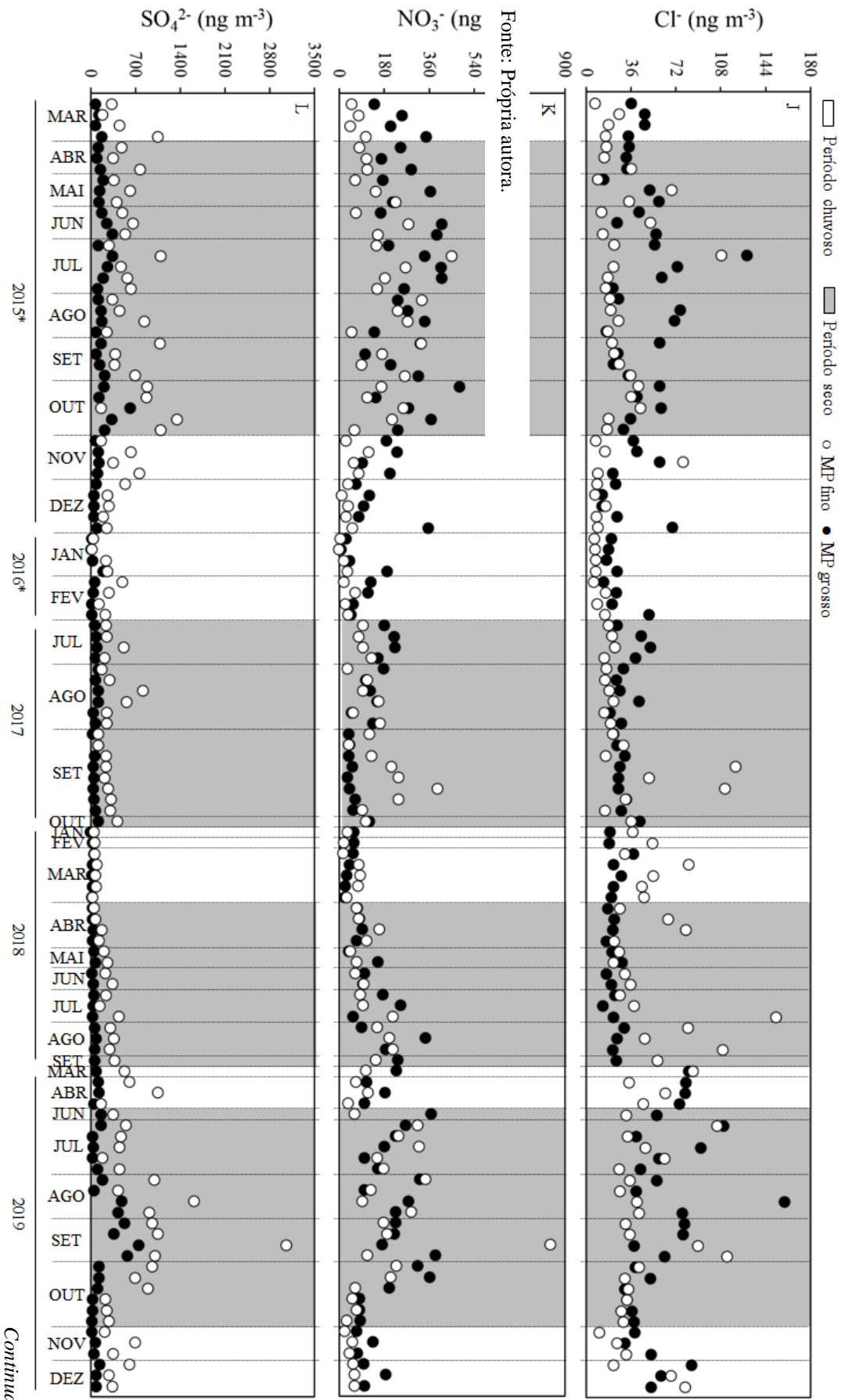
Continua

Continuação

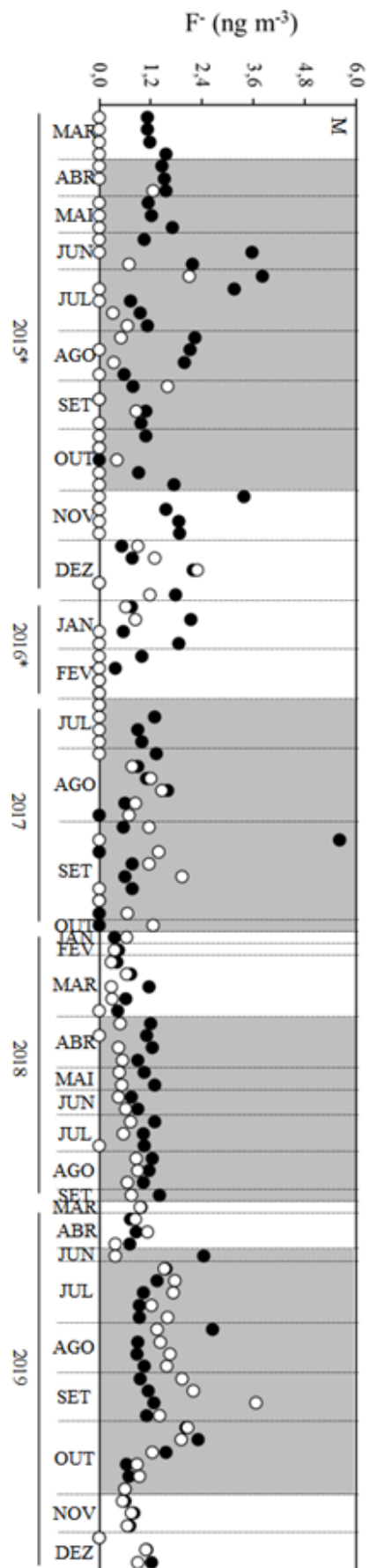


Continua

Continuação



Continua



Fonte: Própria autora.
 (*):Reis, 2016

Em relação à fase particulada fina, Souza et al. (2014) observaram que na cidade de São Paulo a razão F/A foi cerca de quatro vezes maior que a unidade, local que possui alta umidade do ar, favorecendo a partição de aerossóis. Souza et al. (2014) também avaliaram essa razão na cidade de Piracicaba (cidade canavieira) que foi próxima a observada por Reis (2016) na cidade de Ribeirão Preto. Com o aumento do período de avaliação da razão F/A (2015-2019), foi observado um aumento da razão na cidade de Ribeirão Preto. Isso não significa que tenha diminuído a emissão direta (queima de biomassa, veicular e biogênica), mas pode-se entender que houve um aumento no processo de formação de partículas finas e maior absorção em partículas grossas. A fração grossa do material particulado, devido a característica básica, possui capacidade de absorção de gases voláteis.

Tabela 15 - Média aritmética das razões F/A no material particulado fino

Locais	F/A	Referência
Cidade de São Paulo	5,7	SOUZA et al., 2014
Piracicaba	1,7	
Campus USP – Ribeirão Preto – SP (n= 48; 2015-2016)	1,6	REIS, 2016
Campus USP – Ribeirão Preto – SP (n= 71; 2017-2019)	2,4	Este trabalho

Fonte: Própria autora.

4.4.2 Distribuição sazonal da concentração de material particulado

As concentrações obtidas no material particulado fino e grosso passaram pelo mesmo processo de análise estatística (Tabela 16) que os gases e nenhum dado de concentração foi excluído de acordo com os parâmetros relatados anteriormente (item 4.3).

Tabela 16 – Média aritmética do logaritmo da concentração (ng m^{-3}), log da concentração (ng m^{-3}) mediana, coeficiente de assimetria (k_{ass}) e curtose e classificação de curtose dos íons analisados

Espécies	Fração	Log \bar{x}	Log mediana	Coefficiente de assimetria (k_{ass})	Curtose
Na ⁺	Fina	1,68	1,65	0,23	0,286 (platicúrtica)
	Grossa	1,60	1,60	-0,14	0,279 (platicúrtica)
NH ₄ ⁺	Fina	1,97	1,97	-0,35	0,266 (platicúrtica)
	Grossa	0,97	1,04	-0,52	0,268 (platicúrtica)
K ⁺	Fina	2,01	2,09	-1,00	0,247 (leptocúrtica)
	Grossa	1,77	1,77	-0,92	0,242 (leptocúrtica)
Ca ²⁺	Fina	1,75	1,78	-1,01	0,320 (platicúrtica)
	Grossa	2,00	2,07	-0,83	0,251 (leptocúrtica)
Mg ²⁺	Fina	0,84	0,85	-0,82	0,311 (platicúrtica)
	Grossa	1,21	1,27	-1,08	0,278 (platicúrtica)
F ⁻	Fina	-0,05	-0,06	-0,02	0,263 (mesocúrtica)
	Grossa	0,05	0,04	0,66	0,258 (leptocúrtica)
C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	Fina	1,24	1,23	-0,60	0,283 (platicúrtica)
	Grossa	1,17	1,16	-1,06	0,225 (leptocúrtica)
H ₃ CCOO ⁻	Fina	1,10	1,10	-1,07	0,268 (platicúrtica)
	Grossa	1,23	1,28	-0,47	0,266 (platicúrtica)
HCOO ⁻	Fina	1,39	1,40	-0,29	0,259 (leptocúrtica)
	Grossa	1,29	1,30	-0,06	0,240 (leptocúrtica)
Cl ⁻	Fina	1,44	1,43	0,09	0,229 (leptocúrtica)
	Grossa	1,55	1,52	0,34	0,288 (platicúrtica)
NO ₃ ⁻	Fina	1,97	1,99	-0,91	0,269 (platicúrtica)
	Grossa	-2,13	-2,19	0,68	0,251 (leptocúrtica)
PO ₄ ³⁻	Fina	1,13	1,15	0,22	0,252 (leptocúrtica)
	Grossa	1,25	1,27	0,65	0,250 (leptocúrtica)
SO ₄ ²⁻	Fina	2,52	2,53	-0,50	0,234 (leptocúrtica)
	Grossa	1,96	1,96	-0,05	0,259 (leptocúrtica)

Fonte: Própria autora.

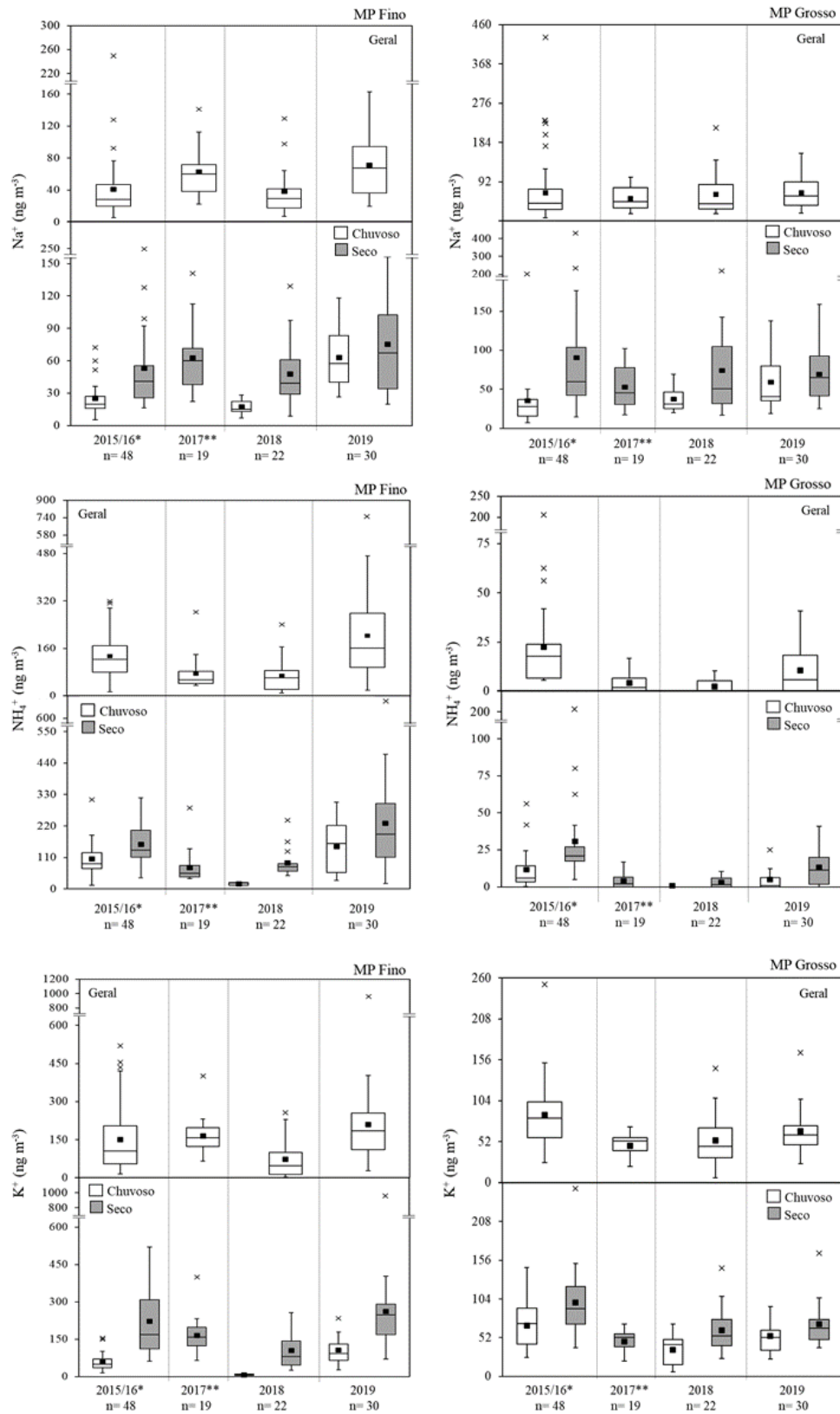
Na avaliação anual, busca-se identificar espécies que apresentaram variações relevantes durante o período de 2015 a 2019. Nessa avaliação não foi observada nenhuma tendência em quaisquer das espécies analisadas.

O agrupamento por período seco (safra) e chuvoso (entressafra) foi realizado para identificar as espécies que tenham aportes sazonais. Na fração fina do material particulado, as espécies que apresentaram maiores concentrações (teste-t; $P = 0,05$) no período seco do que no período chuvoso para todos os anos analisados foram: K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $C_2H_3O_3^-$, $HCOO^-$, NO_3^- e PO_4^{3-} . Esses íons estão relacionados principalmente com a queima de biomassa, que foi favorecida pela baixa umidade do ar. As demais espécies apresentaram sazonalidade na concentração apenas em um ou dois anos. O H_3CCOO^- pode ter sido absorvido por partículas grossas, devido a sua concentração no material grosso ser proporcional ao fino, isso levaria a perda da observação de aportes sazonais dessa espécie.

Na fração grossa do material particulado, as espécies que apresentaram sazonalidade na concentração (teste-t; $P = 0,05$) entre os períodos seco e chuvoso durante todos os anos analisados foram: Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-} . Essas espécies são características da ressuspensão do solo, que foi favorecida no período seco por fatores como falta de precipitação e coincidir com o período de safra da cana-de-açúcar, onde há maior tráfego de maquinários e caminhões.

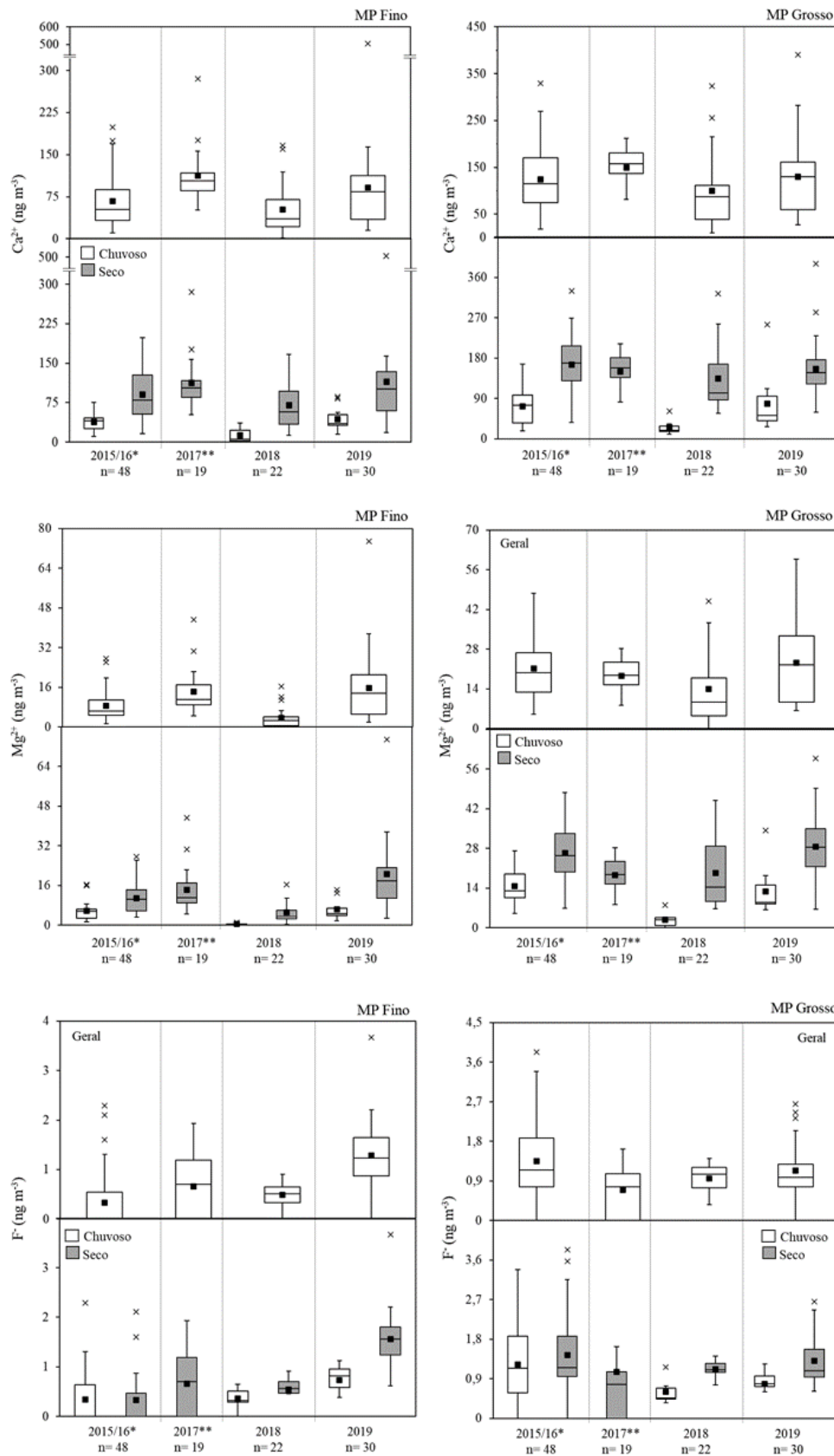
O caráter básico do material particulado grosso provém da sua composição que têm como espécies carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos (BERNER; BERNER, 1996; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; SOUZA, 2016). Devido à composição química, essa fração do material particulado tem a capacidade de absorção de gases ácidos voláteis como ácido acético, fórmico e nítrico. Portanto, observa-se concentração igualmente relevante comparada com a fração fina do material particulado, ocasionada principalmente pelo processo de absorção da fase ácida gasosa (Figura 23).

Figura 23 - Diagrama de caixa da concentração (ng m^{-3}) das espécies em fase particulada na fração fina e grossa, coletado na cidade de Ribeirão Preto (sítio 1): caixa representa 50% dos valores centrais de concentração (1º quartil – 3º quartil) (■) média aritmética da concentração, (-) mediana, (x) valores de concentração discrepantes (*outliers*)



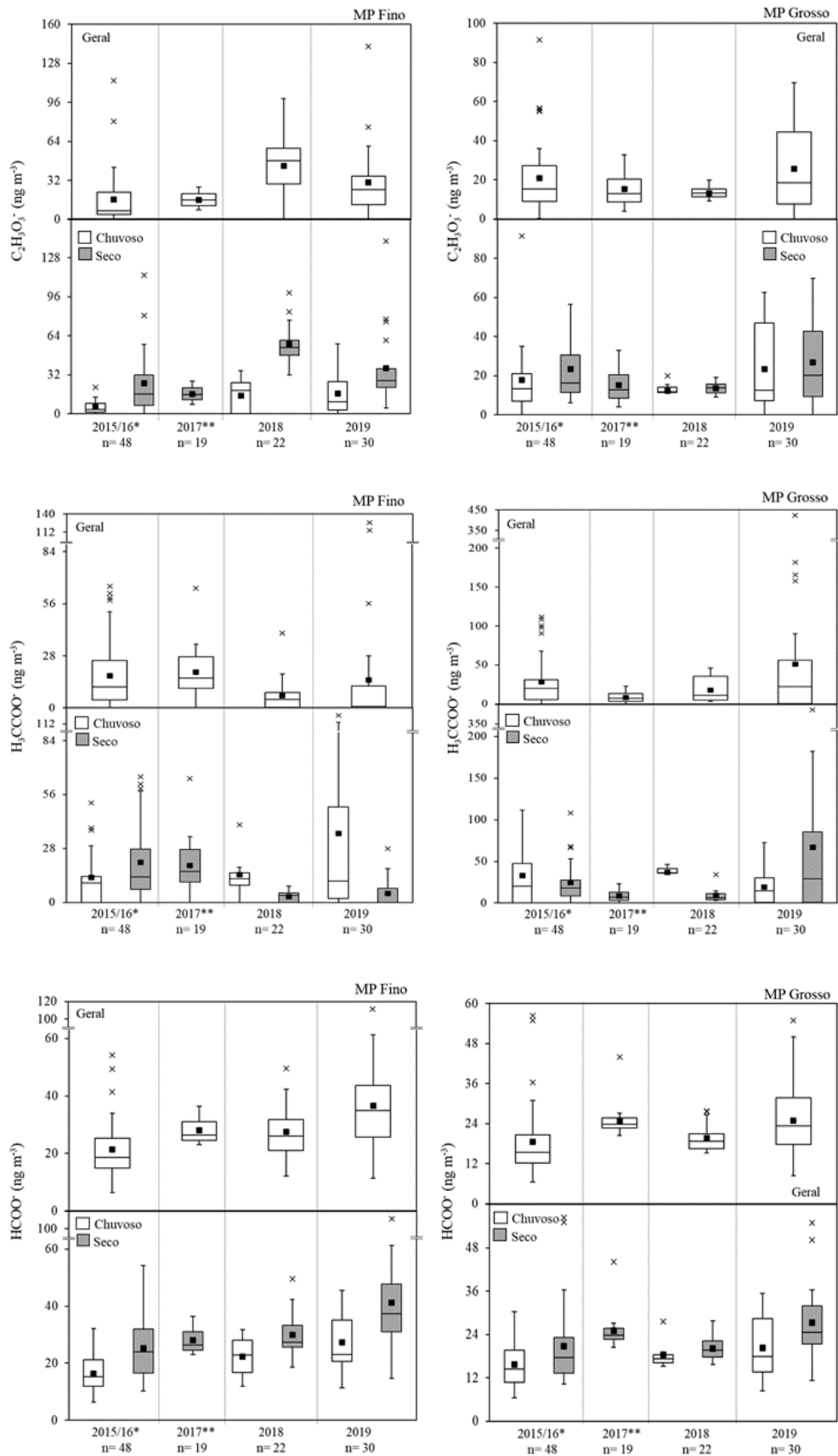
Continua

Continuação



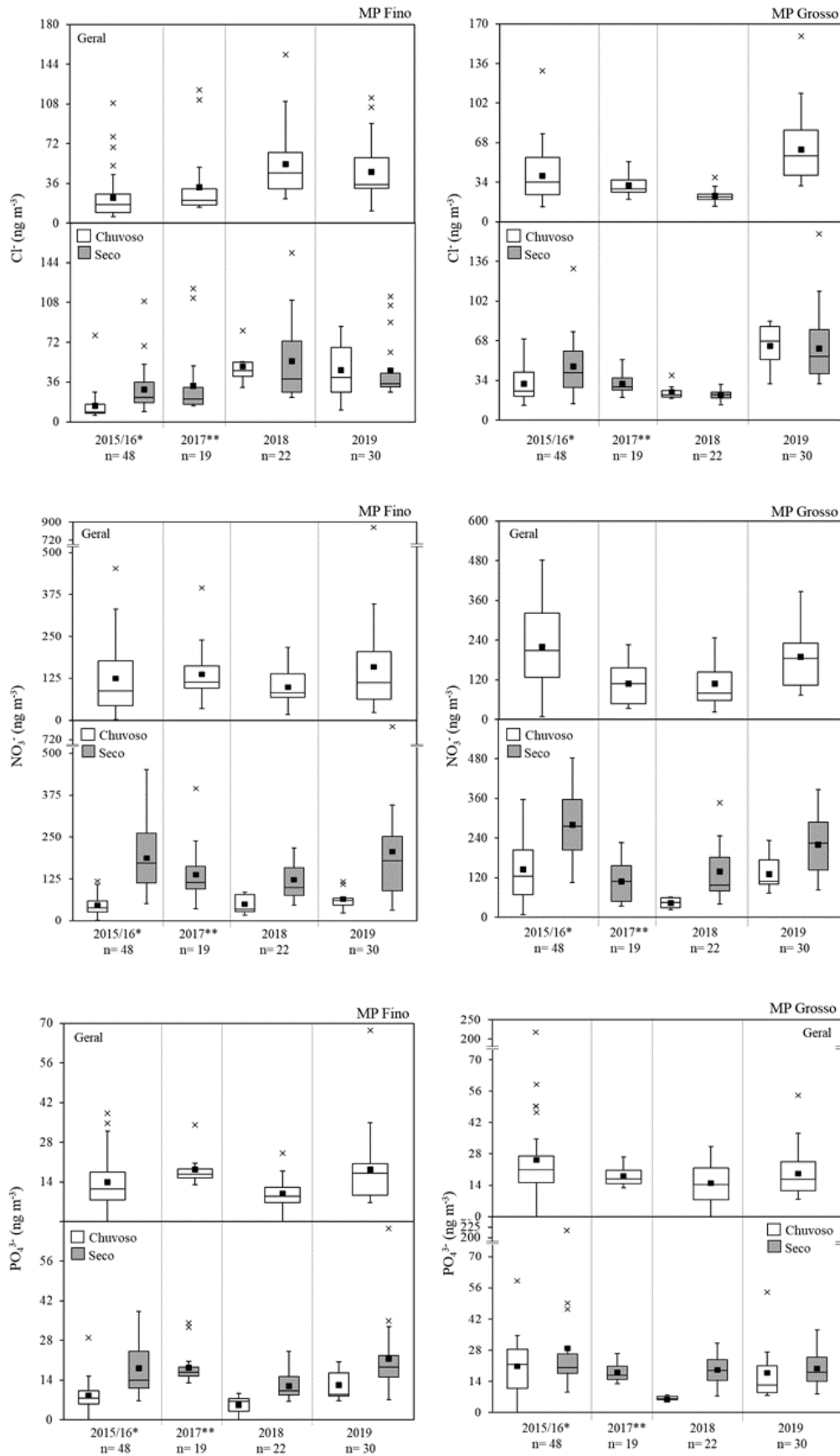
Continua

Continuação



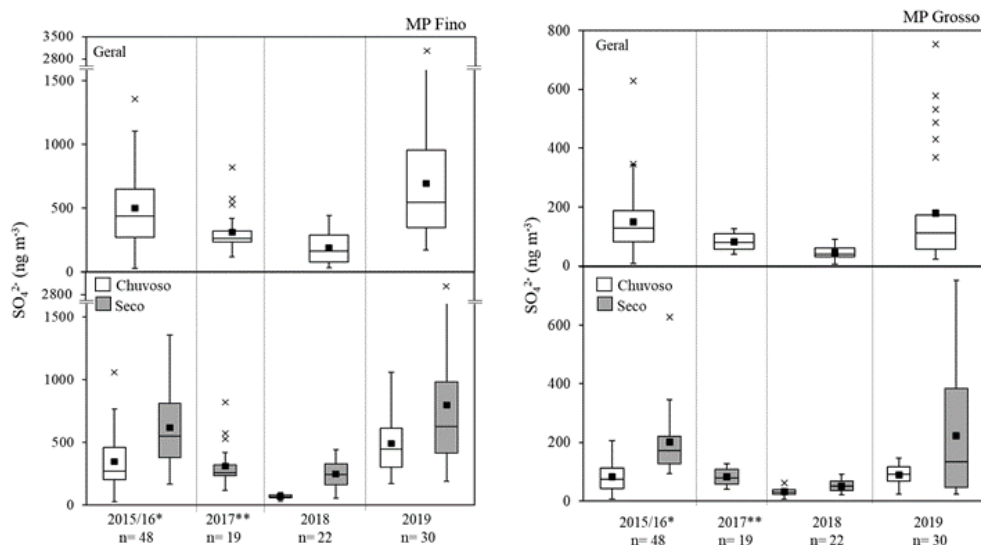
Continua

Continuação



Continua

Continuação



(*) Reis, 2016.

(**) Apenas o período seco

Fonte: Própria autora.

4.4.3 Balanço de carga

O balanço de carga realizado nas frações fina e grossa do material particulado possibilita a identificação do déficit de carga correspondente. Isso permite elaborar hipóteses sobre quais espécies que não foram analisadas e que poderiam ser relevantes na composição química da partícula, além de fornecer informação da possível origem ou transformação química dessa partícula na atmosfera.

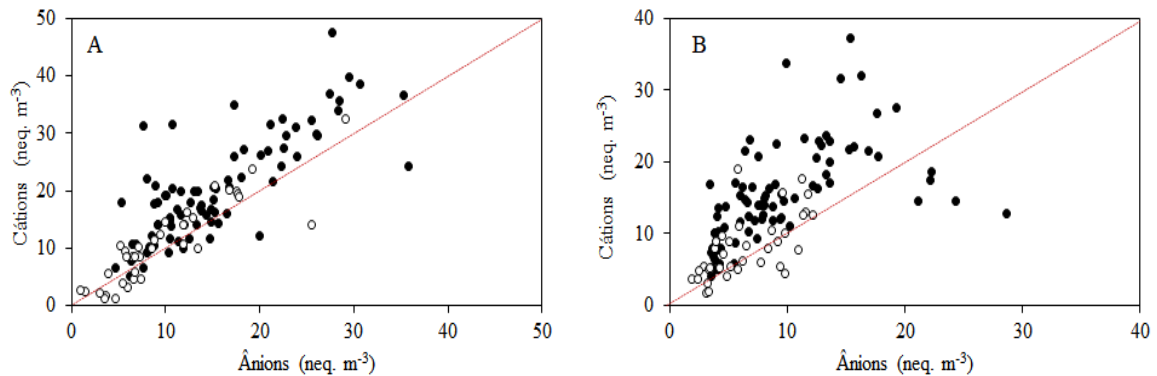
O cálculo do balanço de carga foi executado por meio da razão entre a somatória da concentração (nmol m^{-3}) das espécies catiônicas multiplicadas por suas respectivas cargas e a somatória da concentração (nmol m^{-3}) das espécies aniônicas também multiplicados por suas respectivas cargas (Equação 48). Esse cálculo foi realizado para cada amostra, no período de 2015 a 2019 ($n=119$), e em seguida foi feita média das razões para as frações fina e grossa.

$$\frac{\sum_{i=1}^n ([\text{Cation}]_i \cdot \delta_i)}{\sum_{i=1}^n ([\hat{\text{Anion}}]_i \cdot \delta_i)}$$

(Equação 48)

onde: $[\text{Cations}]_i$ é a concentração em nmol m^{-3} da espécie catiônica i ; $[\hat{\text{Anion}}]_i$ é a concentração em nmol m^{-3} da espécie aniônica i ; δ é a carga do íon i .

Figura 24 – Razão entre a somatória do número equivalente m^{-3} de cátions e ânions em: (A) material particulado fino (B) material particulado grosso, no período seco (●) e chuvoso (○). OBS: Para fins de melhor visualização o ponto referente a amostragem de 17/09/2019 (86,7;77,4) foi ocultado no gráfico para o material particulado fino.



Fonte: Própria autora.

Na fração fina do material particulado foi obtido média das razões entre as espécies equivalente catiônicas e aniônicas de $1,32 \pm 0,53$ ($n= 119$), isso significa que existem espécies aniônicas de concentração relevante que não foram determinadas. Tais espécies devem ser provenientes de ânions de ácidos orgânicos como por exemplo, citrato, piruvato, oxalato, lactato, carbonato, entre outros. Esses ânions apresentam relevância e estão relacionados à emissão direta por queima de biomassa e indireta por emissão biogênica gasosa, sendo os gases incorporados por neutralização com amônia. A média das razões do balanço de carga na fração fina permanece com déficit de espécies aniônicas também em relação ao período seco $1,40 \pm 0,55$ ($n= 81$), mas no período chuvoso está mais próxima da unidade $1,14 \pm 0,47$ ($n= 38$). Isso implica que a queima de biomassa no período seco pode ser a fonte principal dos ânions que não foram analisados.

Na fração grossa do material particulado foi determinada média de $1,69 \pm 0,72$ ($n= 119$), esse tipo de fração tem como principal fonte a ressuspensão do solo. As partículas provenientes de ressuspensão do solo possuem característica básica relacionada a espécies como carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos que não foram determinadas, devido às limitações analíticas. Em relação ao período seco e chuvoso a média do balanço de carga foi de $1,84 \pm 0,73$ e $1,37 \pm 0,59$, respectivamente. O valor da média do balanço de carga maior no período seco, sugere que a ressuspensão do solo é maior quando há maior atividade agrícola na região, e menor precipitação.

4.4.3 Estimativa do percentual de contribuição de cada fonte

O material particulado consiste na matriz ambiental ideal para cálculo de estimativa de percentual de contribuição de cada fonte, devido à possível separação por dimensão de partícula que favorece a identificação da sua origem, diferentemente da água de chuva que solubiliza partículas de todos os tamanhos e espécies gasosas. Além disso, o material particulado possui menor reatividade em relação às espécies gasosas, possibilitando observar marcadores químicos e, por associação de espécies, determinar as fontes mais relevantes.

A identificação dos tipos de fontes de emissão direta para atmosfera ou formação secundária foram objetos de diversos estudos, muito bem fundamentados (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; ALLEN; ROCHA; CARDOSO, 2004; ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005; ALVES, 2005; MONKS et al., 2009; FREITAS; SOLCI., 2009; TWIGG et al., 2015).

A estimativa do percentual de contribuição de cada fonte e formação secundária depende de fatores relacionados às características das áreas de estudo como: cobertura predominante (canavial, pasto, floresta, urbana, marinha, etc), localização geográfica, principais atividades econômicas desenvolvidas na região e fatores climáticos. Por ser uma combinação de fatores praticamente singular, estudos que buscam quantificar o percentual de contribuição de cada fonte possuem grande relevância.

O método para estimativa do percentual de contribuição de cada fonte utiliza ferramenta estática de análise das componentes principais (CP). Essa ferramenta matemática consiste na redimensionalização dos dados, reduzindo o número de variáveis, criando novos “eixos variáveis” denominados componentes principais, obtendo assim correlações objetivas e quantificações sem perda de informações.

O procedimento para construção das componentes principais baseia-se no conceito de variância, sendo assim, a primeira componente (CP1-eixo) foi traçada entre as amostras que possuem maior variância, esse eixo (CP1) irá explicar um determinado percentual de amostras com correlação entre as variáveis assumindo valores entre -1 a 1. As correlações estatisticamente significativas entre as variáveis (espécies químicas nessa situação) possuem a informação do tipo(s) de fonte(s) que essa componente caracteriza, e o percentual de variância determina a estimativa de contribuição das amostras que estão relacionadas a esse tipo de emissão e/ou formação.

Em seguida, a segunda componente (CP2) foi traçada obedecendo a dois quesitos: (i) ser perpendicular a componente principal 1; (ii) ter a maior variância possível. Seguindo a mesma lógica conforme se aumenta o número de componentes, ou seja, a CP3 tem que ser

perpendicular à CP2 e cumprir o quesito ii, e assim por diante são traçadas as demais componentes. Geralmente são obtidas entre 3 a 6 componentes que possuem a capacidade de correlacionar de 80% a 99% das amostras com suas respectivas fontes.

Existem 26 variáveis disponíveis nesse trabalho considerando apenas o material particulado fino e grosso (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}). A princípio foi realizada uma pré-seleção das variáveis com a finalidade de refinar a análise das componentes principais. Nessa pré-seleção foram retiradas fluoreto (MP fino e grosso), glicolato (MP fino e grosso), fosfato (MP fino e grosso), sódio (MP grosso), amônio (MP grosso) e sulfato (MP grosso). As espécies fluoreto, fosfato e amônio no MP grosso apresentaram as menores concentrações com valores muito próximos do limite de quantificação, e isso pode inserir alguma falsa tendência nas análises das componentes principais. Sódio e sulfato no MP grosso foram retirados porque podem estar associados à ressuspensão do solo, entretanto existem outras espécies marcadoras que possibilitam melhor identificação desse tipo de emissão, como é o caso do cálcio e magnésio. Do mesmo modo, o glicolato pode estar associado à emissão biogênica e formação secundária, todavia, há outras espécies que melhor caracterizam esse tipo de emissão e formação quando correlacionadas.

A intenção ao correlacionar as espécies em ambas as frações (MP fino e grosso) na mesma matriz foi de estimar a contribuição total de cada fonte de emissão. Se fossem utilizadas duas matrizes diferentes para cada fração não seria possível obter esse tipo de informação.

Na análise das componentes principais nesse trabalho, foi utilizado o software IBM *Statistical Package for the Social Sciences Statistics* v.17, disponibilizado para estudantes da Universidade de São Paulo (licença USP). Os dados ($n=119$) foram inseridos no programa e não passaram por nenhum pré-tratamento estatístico. A análise das componentes principais com correlação de matrizes foi realizada utilizando rotação *varimax*, normalização de Kaiser e extração de *Eigenvalues* > 1 . Da matriz de correlação dos *loadings* (Tabela 17) foram selecionadas cinco componentes, com redução de 80,7% de variáveis, e que possuem variância acumulada de 75,2%. Os valores em negrito compreendem correlação estatisticamente significativas ($\alpha > 0,05$).

Tabela 17 – Matriz de correlação das cinco primeiras componentes principais utilizando rotação *varimax*, normalização de Kaiser e extração de *Eigenvalues* > 1. (MPF= material particulado fino; MPG = material particulado grosso)

Variáveis	Componentes Principais				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
H ₃ CCOO ⁻ (MPF)	-0,337	-0,007	-0,056	-0,027	0,026
H ₃ CCOO ⁻ (MPG)	0,216	-0,119	0,693	0,124	0,097
HCOO ⁻ (MPF)	0,720	0,114	0,220	0,231	0,167
HCOO ⁻ (MPG)	0,218	0,216	0,090	0,805	0,078
Cl ⁻ (MPF)	0,290	-0,053	0,000	0,098	0,878
Cl ⁻ (MPG)	-0,027	0,453	0,530	0,136	0,446
NO ₃ ⁻ (MPF)	0,828	0,314	0,064	-0,004	0,278
NO ₃ ⁻ (MPG)	0,136	0,784	0,304	0,169	-0,035
SO ₄ ²⁻ (MPF)	0,613	0,309	0,645	-0,060	-0,020
Na ⁺ (MPF)	0,352	0,053	0,210	0,527	0,354
NH ₄ ⁺ (MPF)	0,153	0,308	0,793	0,050	-0,084
K ⁺ (MPF)	0,819	0,402	0,204	0,034	0,130
K ⁺ (MPG)	0,082	0,862	0,004	0,179	0,160
Ca ²⁺ (MPF)	0,912	0,061	0,021	0,046	-0,009
Ca ²⁺ (MPG)	0,286	0,755	-0,069	0,437	-0,143
Mg ²⁺ (MPF)	0,867	0,017	0,249	0,179	0,071
Mg ²⁺ (MPG)	0,299	0,835	0,163	0,267	-0,062
Variância	41,0%	13,1%	8,2%	7,1%	5,8%

Fonte: Própria autora.

A primeira componente principal (CP1) descreve a correlação com as variáveis H₃CCOO⁻, HCOO⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, todos na fração fina do material particulado (Tabela 17). Essas espécies caracterizam emissão por queima de biomassa, evidenciada por meio da associação com o potássio (marcador químico de queima de biomassa no MP fino). Na região de estudo, como descrito anteriormente, o período seco é caracterizado por esse tipo de emissão que ocorre na área rural (incêndios de matas e canavial, limpeza de pastos) e na área urbana (queima de folhas e galhos e limpeza de terrenos).

A segunda componente principal (CP2) descreve a correlação entre as variáveis Cl⁻, NO₃⁻, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺; todos na fração grossa do material particulado (Tabela 17). Essa fração do material particulado é caracterizada por processos mecânicos de formação de partículas levadas até a atmosfera de forma natural (por meio do vento) ou de forma antrópica (por meio de maquinário agrícola e intenso tráfego de veículos voltados às atividades agrícolas).

A terceira componente principal (CP3) descreve correlação com as variáveis H_3CCOO^- , NO_3^- e Cl^- na fração grossa do material particulado, e SO_4^{2-} e NH_4^+ na fração fina do material particulado (Tabela 17). No caso do material fino, este pode estar associado à emissão veicular. A amônia gasosa é emitida e neutralizada *in-situ* pelo ácido sulfúrico, que também emitido na combustão veicular, formando partículas ultrafinas, como descrito anteriormente. No caso os íons H_3CCOO^- , NO_3^- e Cl^- na fração grossa estão associados à absorção das espécies ácidas correspondentes nas partículas de solo. A ausência da correlação do potássio no material fino na CP3 foi um dos principais indícios para essa componente ser relacionada à emissão veicular.

A quarta componente principal (CP4) descreve a correlação com as variáveis H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na fração grossa do material particulado, e HCOO^- e Na^+ na fração fina do material particulado (Tabela 17). O acetato, formiato, cloreto e nitrato na fração grossa provêm possivelmente da absorção dos seus respectivos ácidos em fase gasosa por partículas de característica básica provenientes do solo. O formiato na fração fina pode estar associado à formação fotoquímica e conversão gás-partícula.

A quinta componente principal (CP5) descreve a correlação com as variáveis Cl^- na fração grossa e fina e NO_3^- e Na^+ na fração fina, essas espécies indicam uma pequena componente relacionada a queima de plásticos e possível contribuição marinha.

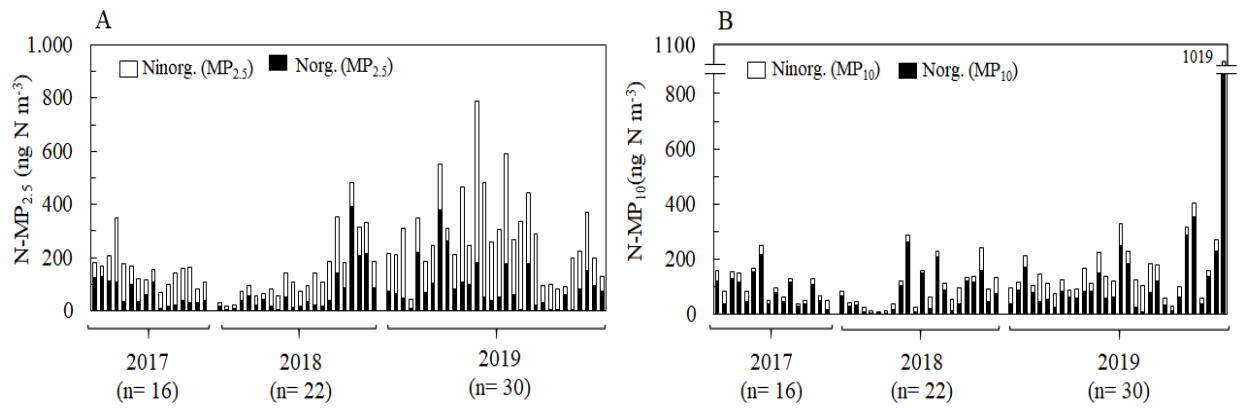
Em suma, na região de estudo, o percentual estimado de contribuição de cada fonte associado às suas respectivas correlações entre espécies foi de: 41% de queima de biomassa (CP1); 13,1% de ressuspensão do solo (CP2); 8,2% de emissão veicular (CP3); 7,1% formação fotoquímica e conversão gás-partícula (CP4); 5,8% de queima de plásticos/ contribuição marinha (CP5). Nesse sistema, 24,8% não pode ser determinado, provavelmente por haver um grande número de fontes de menor intensidade, e também pela limitação e desvio do método de análise em realizar a correlação das variáveis.

4.4.4 Nitrogênio orgânico no MP

A fração orgânica do nitrogênio reativo ainda foi pouco estudada. Na figura 25 são apresentadas as concentrações de nitrogênio orgânico (Norg) e inorgânico (Ninorg) no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} . O material particulado grosso detém a maior concentração média de Norg em comparação ao material fino. As principais fontes de nitrogênio orgânico no MP_{10} é a ressuspensão do solo contendo aminoácidos, além da ureia utilizada em fertilizantes, no MP grosso. A fração fina do nitrogênio orgânico está relacionada com a queima de biomassa, e se faz presente em menores concentrações médias relativas (37%) do que o nitrogênio inorgânico

(63%). No entanto, somando as frações fina e grossa o percentual estimado de Norg foi de 50,5%.

Figura 25 - Concentração das espécies nitrogenadas da fração inorgânica e orgânica no (A) $MP_{2,5}$ e (B) MP_{10}



Fonte: Própria autora.

4.5 Água de chuva

4.5.1 Íons majoritários na água de chuva

A composição iônica da água de chuva é resultado de um processo de remoção de MP e gases solúveis em água da atmosfera. Esse processo é capaz de alcançar camadas superiores da atmosfera e sofre maior influência de massas de ar de camadas elevadas da atmosfera do que a deposição seca, sendo assim é um bom parâmetro de comparação em relação às outras matrizes já discutidas.

Nesse trabalho foram analisadas amostras de água de chuva no período de 2018 a 2019, cujos dados para cada espécie iônica são apresentados na tabela 18 e tabela 19, respectivamente.

Tabela 18 - Faixa de concentração, média ponderada por volume (MPV) anual, no período seco e chuvoso; e a razão entre o período seco e chuvoso, para cátions e ânions analisados nas amostras de água de chuva do ano de 2018 na cidade de Ribeirão Preto

Espécies	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV \pm dp anual ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV \pm dp período seco ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV \pm dp período chuvoso ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Razão seco/chuvoso
Na ⁺	0,92 – 19,4	3,2 \pm 0,4 (n=46)	5,7 \pm 1,0 (n=12)	2,7 \pm 0,4 (n=34)	2,1
NH ₄ ⁺	6,7 – 108	29,9 \pm 2,3 (n=46)	39,4 \pm 5,1 (n=12)	27,9 \pm 2,5 (n=34)	1,4
K ⁺	0,50 – 42,2	2,6 \pm 0,4 (n=46)	5,6 \pm 1,3 (n=12)	2,0 \pm 0,2 (n=34)	2,8
Ca ²⁺	0,78 – 14,2	5,1 \pm 1,4 (n=46)	10,5 \pm 3,4 (n=12)	4,0 \pm 1,5 (n=34)	2,6
Mg ²⁺	0,19 – 31,1	1,4 \pm 0,3 (n=46)	3,0 \pm 1,1 (n=12)	1,0 \pm 0,2 (n=34)	3,0
C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	<LD – 8,05	2,1 \pm 0,2 (n=46)	4,1 \pm 0,3 (n=12)	1,7 \pm 0,2 (n=34)	2,4
H ₃ CCOO ⁻	<LD – 34,7	9,2 \pm 0,7 (n=46)	13,8 \pm 0,3 (n=12)	8,2 \pm 0,7 (n=34)	1,7
HCOO ⁻	0,98 – 51,8	13,3 \pm 1,4 (n=46)	25,1 \pm 0,3 (n=12)	11,0 \pm 1,2 (n=34)	2,3
Cl ⁻	1,4 – 34,5	3,8 \pm 0,4 (n=46)	6,7 \pm 0,3 (n=12)	3,3 \pm 0,3 (n=34)	2,0
NO ₃ ⁻	2,9 – 88,7	12,3 \pm 1,3 (n=46)	18,6 \pm 0,3 (n=12)	11,1 \pm 1,2 (n=34)	1,7
PO ₄ ³⁻	<LD – 4,7	0,26 \pm 0,04 (n=46)	0,5 \pm 0,3 (n=12)	0,2 \pm 0,01 (n=34)	2,5
SO ₄ ²⁻	0,74 – 53,6	3,0 \pm 0,5 (n=46)	6,3 \pm 0,3 (n=12)	2,4 \pm 0,3 (n=34)	2,6

Continua

Continuação

$C_2O_4^{2-}$	<LD – 8,5	0,7 ± 0,1 (n=46)	1,5 ± 0,3 (n=12)	0,6 ± 0,1 (n=34)	2,5
---------------	-----------	---------------------	---------------------	---------------------	-----

Fonte: Própria autora.

Tabela 19 - Faixa de concentração, média ponderada por volume (MPV) anual, período seco e chuvoso; e a razão entre o período seco e chuvoso, para cátions e ânions analisados nas amostras de água de chuva do ano de 2019 na cidade de Ribeirão Preto

Espécies	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV ± dp anual ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV ± dp período seco ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV ± dp Período chuvoso ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Razão seco/chuvoso
Na^+	0,63 – 195	3,6 ± 0,4 (n=57)	5,6 ± 0,6 (n=20)	3,2 ± 0,5 (n=37)	1,8
NH_4^+	3,0 – 232	27,4 ± 3,7 (n=58)	63,5 ± 8,2 (n=20)	20,0 ± 3,1 (n=38)	3,2
K^+	0,55 – 104	3,7 ± 0,5 (n=57)	7,5 ± 0,9 (n=19)	2,9 ± 0,4 (n=38)	2,6
Ca^{2+}	0,10 – 87,5	4,3 ± 0,9 (n=56)	10,9 ± 1,8 (n=18)	3,0 ± 0,8 (n=38)	3,6
Mg^{2+}	0,04 – 28,7	1,3 ± 0,3 (n=57)	3,9 ± 0,7 (n=19)	0,8 ± 0,2 (n=38)	4,9
$C_2H_3O_3^-$	<LD – 21,0	1,9 ± 0,3 (n=58)	4,2 ± 0,8 (n=20)	1,4 ± 0,2 (n=38)	3,0
H_3CCOO^-	<LD – 96,1	7,5 ± 1,0 (n=57)	17,4 ± 2,0 (n=19)	5,5 ± 1,0 (n=38)	3,2
$HCOO^-$	0,38 – 164	12,4 ± 1,9 (n=57)	30,4 ± 4,6 (n=19)	8,7 ± 1,5 (n=38)	3,5
Cl^-	0,65 – 48,5	4,0 ± 0,4 (n=57)	7,8 ± 0,7 (n=19)	3,2 ± 0,3 (n=38)	2,4
NO_3^-	<LD – 78,5	12,3 ± 1,6 (n=58)	27,3 ± 3,6 (n=20)	9,2 ± 1,4 (n=38)	3,0
PO_4^{3-}	<LD – 10,4	0,31 ± 1,8 (n=57)	0,5 ± 0,1 (n=19)	0,3 ± 0,04 (n=38)	1,7
SO_4^{2-}	0,13 – 27,3	3,2 ± 0,4 (n=58)	7,3 ± 1,0 (n=20)	2,4 ± 0,4 (n=38)	3,0
$C_2O_4^{2-}$	<LD – 5,9	0,6 ± 0,1 (n=57)	1,4 ± 0,2 (n=19)	0,4 ± 0,1 (n=38)	3,5

Fonte: Própria autora.

A razão das MPV entre os anos de 2018/2019 está próximo da unidade, demonstrando que não houve grande variação em relação a MPV anual das espécies. As maiores variações na razão foram para Ca^{2+} (1,2) e K^+ (0,7), respectivamente.

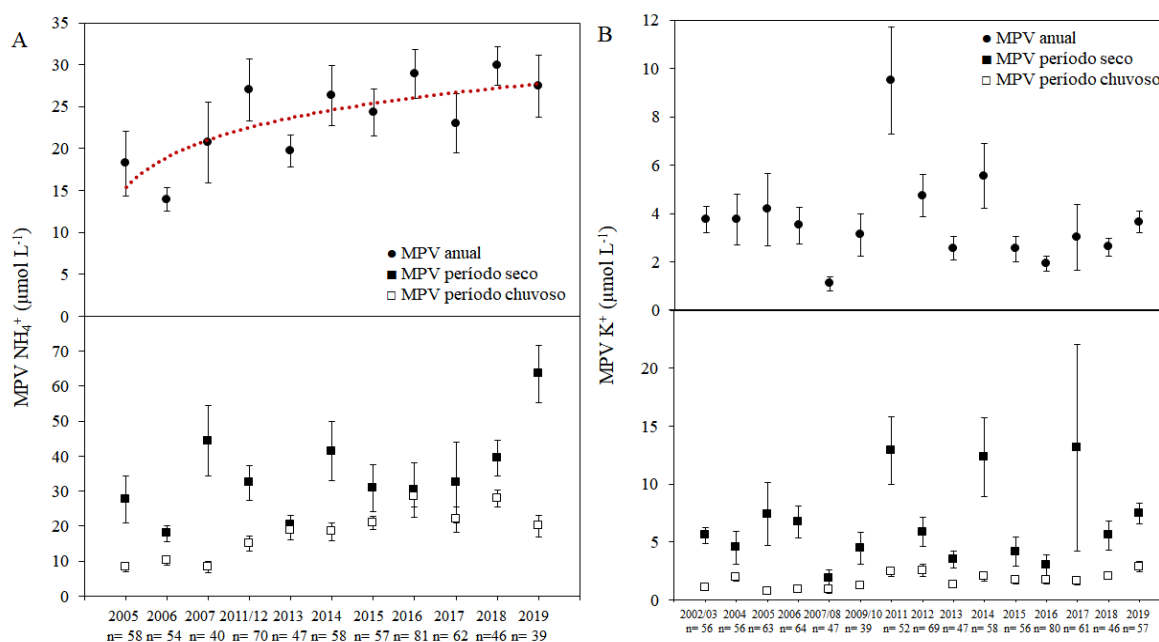
A análise da sazonalidade na concentração entre os períodos secos e chuvosos em 2018 e 2019 demonstrou que todas as espécies possuem concentrações estatisticamente maiores

(teste-t; $P = 0,05$) no período seco. Esse resultado indica, juntamente com MP, que mesmo com a colheita mecanizada ainda ocorre queima de biomassa, favorecida pelas condições climáticas.

4.5.2 Análise temporal

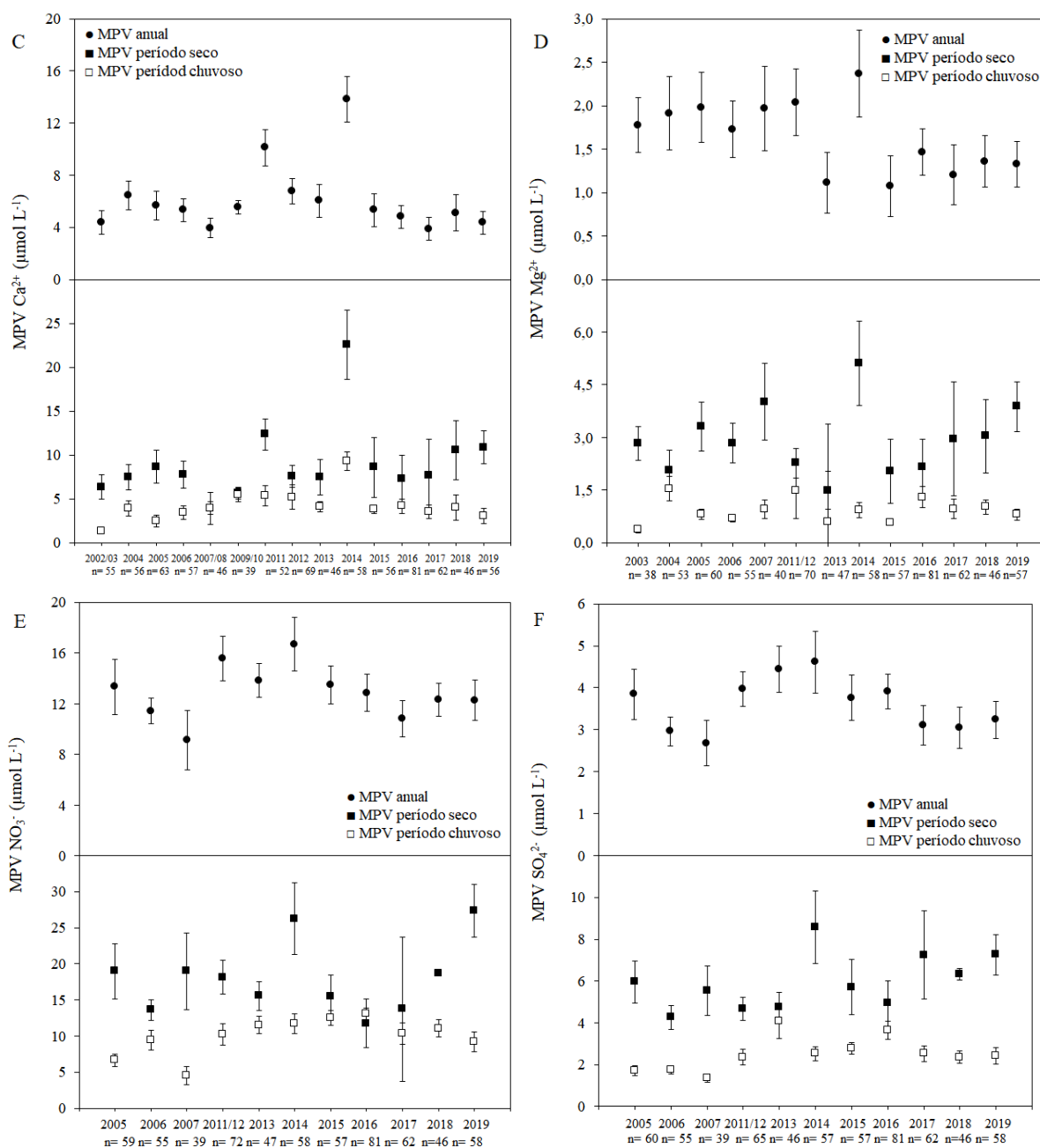
A análise temporal de alguns íons majoritários na água de chuva foi realizada agregando dados de Crispim (2018) obtidos na cidade de Ribeirão Preto. Nessa análise foram selecionados apenas os íons NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-} (Figura 26 A-F), em razão dessas espécies estarem associadas à emissão veicular, queima de biomassa e/ou ressuspensão do solo.

Figura 26 - MPV anual e nos períodos seco e chuvoso das espécies NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-} (A-F) presentes na água de chuva na cidade de Ribeirão Preto.



Continua

Continuação



Exceção dos dados de 2018-2019, todos os dados foram retirados de Crispim, 2018.

Fonte: Própria autora.

A concentração para as espécies NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻ exibiram, para a grande maioria dos anos, sazonalidade na concentração entre o período seco e chuvoso (Figura 26 figura 25 A-F).

O íon NH₄⁺ exibiu (Figura 26A) tendência de aumento na água de chuva, que condiz com o aumento de NH₃ em fase gasosa (Figura 18 A Figura 26) e de NH₄⁺ no MP_{2,5} (item 4.5,

Figura 23-B). Esse aumento possivelmente está relacionado com o aumento do uso de fertilizantes e queima de biomassa que ocorre e é favorecida principalmente no período seco.

Além da queima de biomassa, o íon potássio pode ter fonte na ressuspensão do solo, emissão biogênica (MP_{10}) e por spray marinho, sendo assim, não é um marcador de queima de biomassa na água de chuva tão efetivo como é no $MP_{2,5}$. Entretanto, esse resultado associado ao resultado do $MP_{2,5}$ pode ser utilizado para corroborar na análise da queima de biomassa no período seco. No período seco ocorreu aumento estatisticamente significativo (teste-t; $p=0,05$) de potássio em comparação com o período chuvoso, além de não ser observado redução dessa espécie ao longo dos anos em todo período apresentado. Portanto, apesar da palha da cana praticamente não ser mais queimada na região, a queima de outros tipos de biomassa ainda é importante.

As espécies Ca^{2+} e Mg^{2+} na água de chuva são resultados da emissão por queima de biomassa e ressuspensão do solo, essa diferenciação de fonte (assim como o K^+) não pode ser realizada na água de chuva, contudo essa análise respalda os resultados obtidos na matriz de MP. Essas espécies exibiram aumento estatisticamente significativo (teste-t; $p=0,05$) no período seco, que pode ser favorecido tanto pelo aumento da queima de biomassa quanto pela ressuspensão do solo, ambas intensificadas pela falta de chuvas, além de haver maior número de maquinário no campo. Em relação a todo período essas espécies não tiveram variação anual significativa.

Os íons NO_3^- e SO_4^{2-} na água de chuva são removidos na solubilização da fase gasosa (HNO_3 , NO_x , H_2SO_4 , H_2SO_3 e SO_2) e particulada, tendo como principais fontes: emissão veicular e queima de biomassa. Embora tenha ocorrido a redução do teor de enxofre em combustíveis fósseis e o uso obrigatório de catalisadores que reduzem NO_x , isso não foi refletido na concentração dessas espécies (Figura 26 E-F), pois a queima de biomassa ainda foi uma fonte de grande relevância para essas espécies. A emissão de NO_3^- e SO_4^{2-} por queima de biomassa pode ser observada quando se avalia o aumento de concentração no período seco em relação ao período chuvoso (Figura 26 E-F).

Com relação aos ácidos acético e fórmico, sua remoção está associada ao grau de partição entre a fase gasosa e aquosa (água presente nos aerossóis, nuvens e na chuva). A constante de Henry define o coeficiente de partição gás/líquido de cada espécie, sendo o K_H ($mol L^{-1} atm^{-1}$, 298 K) do H_3CCOOH de $5,502 \cdot 10^3$; e do $HCOOH$ de $5,530 \cdot 10^3$. A disposição em cada fase depende de fatores como umidade do ar, temperatura, pH do meio e concentração de sais dissolvidos (SOUZA; CARVALHO, 2001).

Fornaro e Gutz (2003) avaliaram na água da chuva da cidade de São Paulo a razão entre as concentrações dos íons formiato e acetato (F/A), sendo estas próximas das razões obtidas na cidade de Ribeirão Preto determinada por Coelho et al. (2011), no período de colheita manual da cana-de-açúcar. Neste trabalho foi abrangido um período maior de amostras por tempo (2006-2019), cuja razão não se alterou quando comparada com os resultados de Coelho et al. (2011) e Fornaro e Gutz (2003), o que indica que na média, as fontes e perdas dos respectivos ácidos orgânicos se mantiveram estáveis.

Tabela 20 - Média aritmética das razões F/A na água de chuva

Local	F/A	Referência
São Paulo - campus USP	1,6	FORNARO; GUTZ, 2003
Ribeirão Preto - campus USP (2002-2007)	1,6	COELHO et al., 2011
Ribeirão Preto- campus USP (n= 566; 2006-2019)	1,5	Este trabalho

Fonte: Própria autora.

4.6 Fluxo de deposição de nitrogênio reativo

A velocidade de deposição (V_d) das espécies contidas na fração gasosa e particulada depende de fatores como reatividade química, dimensão da partícula (apenas para MP), umidade relativa do ar, velocidade do vento e superfície de cobertura de depósito. Esses fatores, agregados ao tratamento de modelagem físico-química produzem oscilações no valor da velocidade de deposição, que pode ser observado na tabela 21, onde são apresentadas diferentes velocidades de deposição para a mesma espécie associadas à superfície de cobertura com plantações (*crops*).

Todos os modelos de velocidade de deposição (Tabela 21) possuem em comum a incerteza na velocidade de deposição média para uma ampla faixa de diâmetro aerodinâmico de partícula no MP.

Neste trabalho foi estimado o fluxo de deposição seca com base na velocidade de deposição apresentado em cada trabalho listado na tabela 21, e em seguida calculado a média e desvio padrão entre os modelos utilizados. Entretanto, como veremos adiante, o nitrogênio reativo no MP representa 5% em relação à deposição seca e apenas 1,9% da deposição total,

desse modo, pode-se considerar que essa incerteza não interfere significativamente na estimativa dos fluxos de deposição.

Tabela 21 – Velocidade de deposição (cm s^{-1}) relatada em diferentes trabalhos para espécies gasosas (NO_2 , NH_3 e HNO_3) e particulada (NH_4^+ e NO_3^-) na superfície de plantações

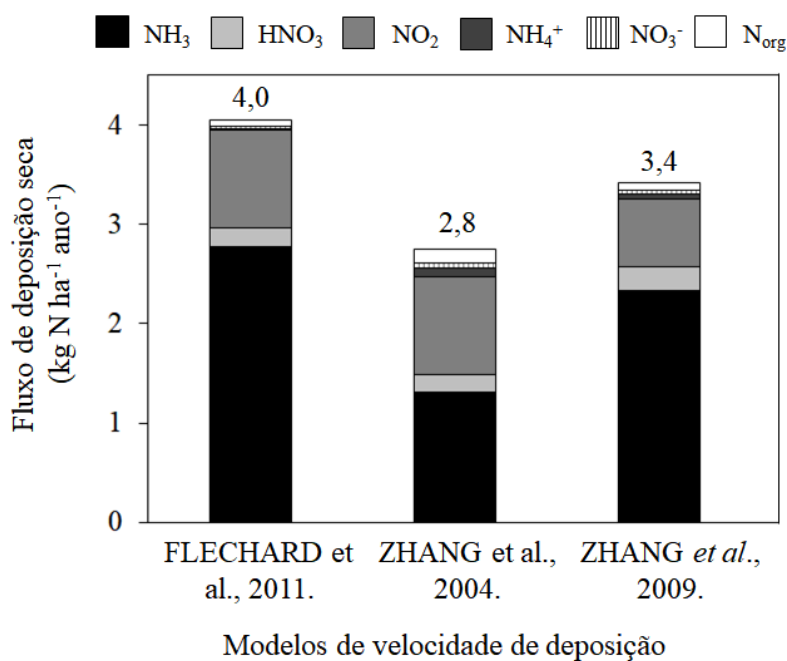
Modelos/Referências	V_d (cm s^{-1})				
	NO_2	NH_3	HNO_3	NH_4^+	NO_3^-
FLECHARD et al., 2011	0,10	0,38	0,85	0,11	0,13
ZHANG et al., 2009	0,07	0,32	1,02	0,15	0,14
ZHANG et al., 2004	0,10	0,18	0,76	0,25	0,25
Médias	0,09	0,29	0,88	0,17	0,17
dp	0,01	0,07	0,09	0,05	0,05

Fonte: Própria autora.

Não foi possível encontrar na literatura um valor de velocidade de deposição para a fração particulada de nitrogênio orgânico, sendo esta fração ignorada na estimativa do fluxo de deposição de muitos trabalhos. Por esse motivo, a velocidade de deposição da fração orgânica no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} foi estimada neste trabalho como a média entre as velocidades de deposição do NH_4^+ e NO_3^- em cada modelo (Tabela 21). Essa seria outra fonte de incerteza na estimativa do fluxo de deposição seca, no entanto, a concentração de MP foi muito baixa, minimizando a imprecisão.

Na figura 27 foram inseridos os cálculos dos fluxos de deposição seca para os três modelos de velocidade de deposição. A razão do fluxo de deposição entre o maior (FLECHARD et al., 2011) e o menor (ZHANG et al., 2004) modelo de fluxo de deposição foi de 1,4. O fluxo médio de deposição seca foi de $3,4 \pm 0,6 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ utilizando os três modelos de velocidade de deposição nas concentrações de nitrogênio reativo coletadas na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.

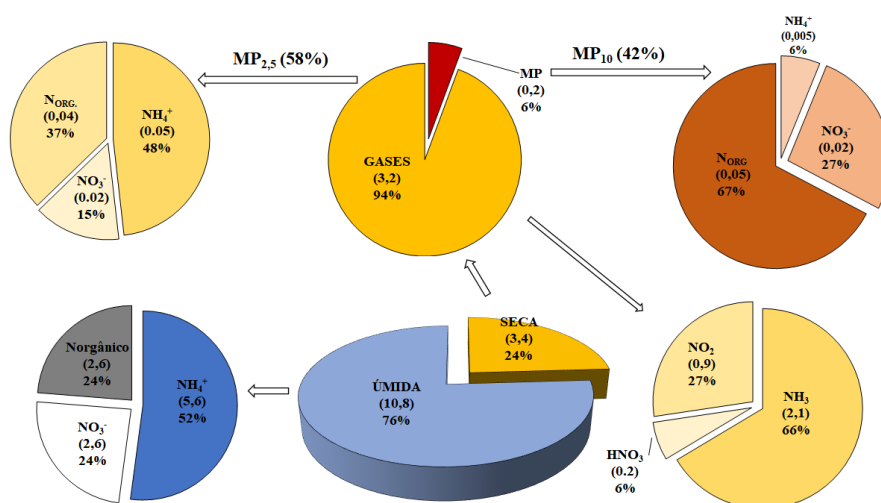
Figura 27 – Fluxo de deposição seca ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) por espécie, de acordo com cada modelo de velocidade de deposição, determinado na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019



Fonte: Própria autora.

Os dados de concentração das espécies analisadas na água de chuva no período de 2015 a 2017 foram retirados de Crispim (2018), e as análises de nitrogênio orgânico na chuva no período de 2018/19 foram realizadas por Jacques Florêncio (Comunicação pessoal). O fluxo de deposição úmida de nitrogênio reativo na cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019 foi de $10,8 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$.

Figura 28 – Fluxo de deposição seca e úmida de nitrogênio reativo ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) por matriz, estimado para cidade de Ribeirão Preto no período de 2015 a 2019.



Fonte: Própria autora.

Na tabela 19 são apresentados alguns trabalhos disponíveis na literatura que estimam o fluxo de deposição de nitrogênio reativo.

Tabela 22 - Sumário do fluxo de deposição seca e úmida de nitrogênio reativo ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) em alguns trabalhos.

Referência	Região	Período	Deposição seca	Deposição úmida
Este trabalho				
Vd seca médio	Ribeirão Preto	2015 - 2019	3,4	10,8
Vd seca de SOUZA et al., 2020			9,1	nd
SOUZA et al., 2020*	Ribeirão Preto	2015 - 2017	9,2	nd
	São Paulo		19,2	nd
	São José dos Campos		14,4	nd
	Cunha		10,7	nd
	Assis		6,2	nd
	Cachoeira Paulista		5,9	nd
ALLEN; MACHADO; CARDOSO, 2011.*	Araraquara	2008 - 2009	11,7	
	Bauru		3,3	4,7**
	Presidente Prudente		6,9	

São Jose do Rio Preto	5,7
Sorocaba	6,3
Registro	3,9

*Não foi avaliado nitrogênio orgânico.

** Deposição úmida estimada com base na MPV referida por Lara *et al.*, 2001.

nd: não determinada.

Fonte: Própria autora.

Souza et al. (2020) estimou o fluxo de deposição seca em seis sítios do estado de São Paulo, nesse trabalho o período de amostragem de Souza foi parcialmente concomitante no mesmo sítio amostral que este trabalho (Ribeirão Preto, *Campus USP*). Comparando os dois resultados obtidos em Ribeirão Preto, avalia-se uma diferença estatisticamente significativa, com valor praticamente três maior nos cálculos de Souza et al. (2020) do que quando se utiliza um valor de Vd médio. Isso porque os autores utilizaram velocidades de deposição para os gases e material particulado de $0,33 \text{ cm s}^{-1}$ (NO_2); $0,69 \text{ cm s}^{-1}$ (NH_3); $1,53 \text{ cm s}^{-1}$ (HNO_3); $0,76 \text{ cm s}^{-1}$ (NO_3^-); $0,17 \text{ cm s}^{-1}$ (NH_4^+); respectivamente. Quando o valor do fluxo de deposição foi calculado somente com os valores de velocidade de deposição apresentados por Souza (Tabela 22) obtém-se o valor de $9,1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, isto é, uma diferença de apenas $0,1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Essa variação pode ser considerada estatisticamente insignificante, apesar do fato da fração orgânica de nitrogênio reativo no MP no trabalho de Souza et al. (2020) não ter sido determinada.

Outra comparação interessante foi entre os métodos de amostragem, Souza utilizou o sistema DELTA de amostragem contínua, já nesse trabalho foram adotados amostradores sequenciais com amostragem de 24 h realizada durante campanhas (período seco e chuvoso). Dessa maneira pode-se concluir que independente do sistema de amostragem ou frequência amostral (contínua ou campanha) a representatividade amostral foi legitimada, uma vez que a variação para a deposição seca entre os métodos foi de apenas $0,1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, como citado acima. No trabalho de Souza et al. (2020), nota-se que os maiores fluxos de deposição seca são originados nas maiores cidades, como consequência das emissões veiculares e industriais.

No trabalho de Allen, Machado e Cardoso (2011), foi avaliado o fluxo de deposição total de nitrogênio reativo em seis sítios do estado de São Paulo. A cidade de Araraquara apresentou o maior fluxo de deposição entre as demais, esse sítio também possui superfície de cobertura do tipo plantação e é próxima da cidade de Ribeirão Preto (89 km). Houve uma diferença de $1,4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ do fluxo de deposição estimado neste trabalho em comparação

com o de Allen, Machado e Cardoso (2011), possivelmente relacionado à extensa queima de biomassa que ocorria na região de Araraquara, embora a fase orgânica do nitrogênio tenha sido negligenciada. No período analisado por Allen, Machado e Cardoso (2011) havia colheita manual entre 52,4% (2008) e 41,4% (2009) no estado de São Paulo, no período de coleta desse trabalho o percentual de colheita manual foi de 5,5% (2015) passando a 2,8% (2019), indicando que poderia haver diminuição do fluxo de deposição devido à diminuição da queima de biomassa. Entretanto, a média do número de focos por período no estado de São Paulo não sofreu alteração significativa, isto é, no período amostral entre os anos de 2008 e 2009 houve 2.280 focos no estado, comparado com 2.999 focos entre 2015-2019. Isso leva a 2 hipóteses: (1) a mecanização da colheita da cana-de-açúcar foi importante para reduzir as fontes de queima de biomassa, mas não houve diminuição do número de focos de incêndio no estado entre os períodos analisados e, portanto, a queima de biomassa continua sendo um processo importante na modificação da composição química da atmosfera; e (2) a intensa e extensa fertilização do solo estaria promovendo o aumento de NH_3 volatilizada do solo, aumentando assim o fluxo de deposição seca estimado em anos mais recente a esse trabalho.

5. CONCLUSÕES

A validação do método de amostragem, extração e análise por meio de amostragens em paralelo, brancos de campo e de extração, e ensaio de calibração intra e interlaboratorial, demonstram a legitimidade dos resultados. O método proposto para determinação de nitrogênio orgânico no material particulado foi testado e validado.

Observou-se um aumento na concentração de amônia na fase gasosa, assim como na água de chuva com o passar dos anos, sendo mais acentuado no período chuvoso, ocasionado possivelmente pela volatilização de fertilizantes a base de ureia, que é mais efetiva em elevadas temperaturas e umidade relativa do ar. No caso do material particulado, houve aumento na concentração de amônio no período seco, indicando como fonte principal as emissões ocasionadas pela queima de biomassa.

O potássio, marcador químico de queima de biomassa no material particulado fino, apresentou concentrações médias maiores nos períodos secos do que nos períodos chuvosos, o que valida a importância da fonte de emissão por queima de biomassa, apesar desta praticamente não ser mais empregada na colheita da cana-de-açúcar. Isso implica que outras formas de biomassa estão sendo queimadas, como se pode comprovar pelo elevado número de focos de incêndio na região.

A concentração de SO_2 na atmosfera sofreu decréscimo no período de estudo, com média de $0,45 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2015/16 passando a $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2019, atribuído às políticas públicas de controle do teor de enxofre em combustíveis fósseis. Entretanto, a emissão por queima de biomassa contribui para emissão dessa espécie. No caso do material particulado, a concentração de sulfato não apresentou tendência clara de queda no decorrer dos anos, havendo sim uma clara sazonalidade, com as maiores concentrações no período seco.

Apesar da obrigatoriedade do uso de catalisadores em veículos novos, não foi observada tendência na emissão de óxidos de nitrogênio avaliadas pela concentração de nitrato no material particulado. Talvez a queima de biomassa possa ter encoberto a tendência anual, visto que foram observadas elevadas concentrações de nitrato em amostras de material particulado coletadas no período seco.

No balanço de carga realizado no material particulado fino e grosso foi estimado um déficit de ânions de 17% e 25%, respectivamente. No material grosso por ter característica básica, espécies como carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, que não foram avaliadas neste

trabalho, podem justificar esse déficit. No caso do material particulado fino, ânions orgânicos não quantificados podem explicar essa diferença.

A razão entre o ácido fórmico e ácido acético (AF/AA) foi maior que a unidade nos gases, material particulado e água de chuva, demonstrando a predominância da formação secundária do ácido fórmico a partir de precursores como hidrocarbonetos e aldeídos, que reagem com espécies oxidantes na atmosfera.

Em concordância com o que foi observado em água de chuva, coletada no mesmo local deste estudo, a concentração de espécies orgânicas nitrogenadas presentes no material particulado também correspondeu a uma importante fração do nitrogênio total, que no caso foi de 50%. O material particulado grosso exibiu a maior contribuição de nitrogênio orgânico (68%) em comparação ao material fino (37%). As principais espécies orgânicas nitrogenadas no material particulado grosso, são aminoácidos provenientes de ressuspensão do solo, enquanto que no material particulado fino podem estar associadas à emissão biogênica.

A estimativa de contribuição das fontes de emissão e/ou formação, realizada pela ferramenta estatística de análise de componentes principais, indicou que 41% do material particulado tem origem na queima de biomassa; 13,1% na ressuspensão do solo; 8,2% na emissão veicular; 7,5% na formação fotoquímica e 5,8% queima de plástico e possível contribuição marinha. Esses resultados corroboram com o indicativo de que a queima de biomassa, durante o período de estudo, foi a fonte mais importante de emissão de material particulado para a atmosfera, seguida da ressuspensão do solo. Ambas as fontes estão diretamente ligadas às atividades econômicas voltadas à indústria canavieira no interior do estado de São Paulo.

O fluxo de deposição total de nitrogênio reativo foi estimado em $14,2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que a deposição por via úmida foi de 76%, enquanto a fração por via seca foi de 24%. Em relação à deposição seca, a fração gasosa contribuiu com 94%, sendo a amônia a principal espécie. Deve-se lembrar que a constante de velocidade de deposição da amônia é bastante elevada com relação ao NO_2 e por isso contribuiu com a maior fração da deposição gasosa, apesar da sua concentração ser mais baixa que a do óxido. No material particulado grosso, a principal espécie contribuinte do fluxo de deposição foi o nitrogênio orgânico e no material particulado fino, o amônio.

Este trabalho demonstrou que apesar das políticas que levaram à transição da colheita manual da cana para a colheita mecanizada, a atmosfera de Ribeirão Preto ainda sofre

importantes aportes de gases e material particulado que podem afetar a saúde humana, por causa da presença de numerosos focos de incêndio na região durante o período mais seco do ano.

6. REFERÊNCIAS

ALCAIDE, R. L. M.; GARCIA, N. L.; FORTI, M. C. Protocolo de instalação do projeto amostrador dicotômico (AMDIC), 2013. <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F946AH>>.

ALLEN, A. G.; MIGUEL, A. H. Biomass burning in the Amazon: characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smouldering rainforest and savannah. **Environ. Sci. Technol**, v. 29, p. 486-493, 1995.

ALLEN, A. G.; ROCHA, G. O. da; CARDOSO, A. A. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALLEN, A. G.; MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 1190-1197, 2011.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v.28, n. 5, p. 859-870, 2005.

ANDRADE, M. F.; KUMAR, P.; FREITAS, E. D.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, J. MARTINS. L. D.; NOGUEIRA, T.; MARTINEZ, P. P.; MIRANDA, R. M.; ALBURQUERQUE, T.; GONÇALVEZ, F. L. T.; OYAMA, B.; ZHANG, Y. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66-82, 2017.

ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, p. 1117-1131, 2002.

ANDREAE, M. O. Soot carbon and excess fine potassium-long-range transport of combustion-derived aerosols, **Science**, v. 220, p. 1148-1151, 1983.

ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. **Science**, v. 276, p. 1052-1058, 1997.

ARBEX, M. A.; BÖHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; POPE, A. C. III; BRAGA, A. L. F. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts

of inhalation therapy. **Air & Waste Management Association**, v. 50, n. 10, p. 1745-1749, 2000.

ARBEX, M. A.; MARTINS, L. C.; OLIVEIRA, R. C.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, F. F.; CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. **Journal Epidemiology Community Health**, v. 61, n. 5, p. 395-400, 2007.

AUDE, M. I. S. Estágios de desenvolvimento da cana-de-açúcar e suas relações com a produtividade. **Ciência Rural**, v. 23, n. 2, p. 241-248, 1993.

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

BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **Global Environment Water, Air, and a Geochemical Cycles**, Prentice Hall, 1996.

BORSARI, V.; ASSUNÇÃO, J. V. Ammonia emissions from a light-duty vehicle. *Transportation Research Part D*, p. 53-61, 2017.

BOUROTTE, C.; CURI-AMARANTE, A. P.; FORTI, M. C.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L.; LOTUFO, P. A. Association between ionic composition of the fine and course aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in São Paulo city (Brazil). **Atmospheric Environmental**, v. 41, p. 2036 – 2048, 2007.

CAETANO-SILVA, L.; ALLEN, A. G.; LIMA-SOUZA, M.; CARDOSO, A. A. Na analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry, **Journal of geophysical research: atmospheres**, v. 118, p. 8675-8687, 2013.

CAETANO-SILVA, L.; ALLEN, A. G.; CAMPOS, M. L. A. M.; CARDOSO, A. A. “Will It rain? Activities investigating aerosol hygroscopicity and deliquescence. **Journal of Chemical Education**, p. 672-677, 2014.

CAMERON, K. C.; DI, H. J.; MOIR, J. L. Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. **Annals of Applied Biology**, v. 162, p. 145-173, 2013.

CAPE, J. N.; CORNELL, S. E.; JICKELLS, T. D. NEMITZ, E. Organic nitrogen in the atmosphere – Where does it com from? A review of sources and methods. **Atmospheric Research**, v. 102, p. 30-48, 2011.

CARVALHO, J. L. N.; BRAUNBECK, O. A.; CHAGAS, M. F. Implantação do plantio direto de cana-de-açúcar: base sustentabilidade do canavial. CTBE/CNPEN, Campinas, 2012.

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

CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 4233-4249, 1996.

COELHO, C. H; ALLEN, A. G.; FORNARO, A.; ORLANDO, E. A.; GRICOLETTO, T. L. B.; CAMPOS, M. L. A. M. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5260-5265, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Observatório Agrícola: terceiro levantamento**. Acompanhamento da safra brasileira, Brasília. p.1-77, CONAB, 2020.

CORNELL, E. S. Atmospheric nitrogen deposition: revisiting the question of the importance of the organic component. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2214-2222, 2011.

CRISPIM, C. P. **Espécies nitrogenadas em água de chuva de Ribeirão Preto (SP)**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2018.

CRISPIM, C. P.; NOGUEIRA, R. F. P.; OMETTO, J. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Photo-Fenton approach for the determination of organic nitrogen in rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 191, p. 525-531, 2018.

CURCI, G.; BEEKMANN, M.; VAUTARD, R. ; SMIA TEK, G. ; STEINBRECHER, R.; THELOKE, J.; FRIEDRICH, R. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 1444-1455, 2009.

DE ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, p. 1117-1131, 2002.

DECRETO DO ESTADO DE SÃO PAULO Nº 59.113, DE 23 DE ABRIL DE 2013- Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Disponível em: (<<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113> 23.04.2013>) acesso em junho de 2021.

DURBIN, T. D.; WILSON, R. D.; NORBECK, J. M.; MILLER, J. W.; HUAI, T.; RHEE, S. H. Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using standard chassis dynamometer test cycles. *Atmospheric Environment*, v.36, p. 1475-1482, 2002.

DWYER, F. G. Catalysis for control of automotive emissions. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, p. 261-291, 2014.

ENGELHART, G. J.; HENNIGAN, C. J.; MIRACOLO, M. A.; ROBINSON, A. L.; PANDIS, S. N. Cloud condensation nuclei activity of fresh primary and aged biomass burning aerosol. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 12, p. 7285-7293, 2012.

ESTEVES, G. R. T.; BARBOSA, S. R. C. S.; SILVA, E. P.; ARAÚJO, P. D. Estimativa dos efeitos da Poluição Atmosférica sobre a Saúde Humana: algumas possibilidades metodológicas e teóricas para a cidade de São Paulo. **Revista SENAC**, v. 1, 2007.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FERM, M. Method for determination of atmospheric ammonia. **Atmospheric Environment**, v. 13, p. 1385–1393, 1967.

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

FLECHARD, C. R.; MENITZ, E.; SMITH, R. I.; FOWLER, D.; VERMEULEN, A. T.; BLEEKER, A.; ERISMAN, J. W.; SIMPSON, D.; ZHANG, L.; TANG, Y. S.; SUTTON, M. A. Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems: a comparison of inferential models across the NitroEurope network. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 11, p. 2703-2728, 2011.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 117-128, 2003.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil. **Revista USP**, São Paulo, n.70, p. 78-87, junho/agosto, 2006.

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

FRIEDRICH, R. Natural and biogenic emissions of environmentally relevant atmospheric trace constituents in Europe. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 1377-1379, 2009.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009.

GALLOWAY, J.N.; ABER, J.D.; ERISMAN, J.W.; SEITZINGER, S.P.; HOWARTH, R.W.; COWLING, E.B.; COSBY, B.J. The Nitrogen Cascade. **Bioscience**, v. 53, p. 341-356, 2003.

GALLOWAY, J.N.; DENTENER, F.J.; CAPONE, D.G.; BOYER, E.W.; HOWARTH, R.W.; SEITZINGER, S.P.; ASNER, G.P.; CLEVELAND, C.C.; GREEN, P.A.; HOLLAND, E.A.; KARL, D.M.; MICHAELS, A.F.; PORTER, J.H.; TOWNSEND, A.R.; VOROSMARTY, C.J. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153-226, 2004.

GALLOWAY, J. N.; TOWNSEND, A. R.; ERISMAN, J. W.; BELUNDA, M.; CAI, Z.; FRENEY, J. R.; MARTINELLI, L. A.; SEITZINGER, S. P.; SUTTON, M. A. Transformation of nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, v. 320, p. 889-892, 2008.

GANDHI, H. S.; SHELEF, M. Effects of sulphur on noble metal automotive catalysts. **Applied Catalysis**, v. 77, p. 175-186, 1991.

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**, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013.

GHOSHAL, A. K.; MANJARE, S. D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, vol. 15, p. 413–421, 2002.

GRANBY, K.; EGELOV, A. H.; NIELSEN, T.; LOHSE, C. Carboxylic acids: seasonal variation and relation to chemical and meteorological parameters. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 28, p. 195-207, 1997.

GRIFFIN, R. J. The sources and impacts of tropospheric particulate matter. **Nature Education Knowledge**, v. 4, n. 5, 2013.

GROENESTEIN, C. M.; HUTCHINGS, N. J.; HAENEL, H. D.; AMON, B.; MENZI, H.; MIKKELSEN, M. H.; MISSELBROOK, T. H.; BRUGGEN, C. V.; KUPPER, T.; WEBB, J. Comparison of ammonia emissions related to nitrogen use efficiency of livestock production in Europe. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 1162-1170, 2019.

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

HARRISON, R. M.; YIN, J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?. **The Science of the total environment**, v. 249, p. 85-101, 2000.

HARRISON, R. M.; ALLEN, A. G. Measurements of atmospheric HNO₃, HCl and associated species on a small network in eastern England. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 369-376, 1990.

HASHEMINASSAB, S.; DAHER, N.; SAFFARI, A.; WANG, D.; OSTRO, B. D.; SIOUTAS, C. Spatial and temporal variability of sources of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in California. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 14, p. 12085-12097, 2014.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. Volatile organic compounds in the atmosphere. **Environmental Science and Technology**, 1995.

HOLMES, N. S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. **Atmospheric environment**, v. 41, p. 218-2201, 2007.

HOPKE, P. K.; XIE, Y.; RAUNEMAA, T.; BIEGALSKI, S.; LANDSBERGER, S.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. COHEN, D. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM₁₀ Sampler. **Aerosol Science and Technology**, v. 27, p. 726-735, 1997.

JOHNSON, P. T; TOWNSEND, A. R.; CLEVELAND, C. C.; GLIBERT, P. M.; HOWARTH, R. W.; MCKENZIE, V. J.; REJMANKOVA, E.; WARD, M. H. Linking environmental nutrient enrichment and disease emergence in humans and wildlife. **Ecological Applications**, v. 20, n. 1, p. 16-29, 2010.

KORHONEN, P.; KULMALA, M.; LAAKSONEN, A.; VIISANEN, Y.; MCGRAW, R.; SEINFELS, J.H. Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere. **Journal of geophysical research**, v. 104, n. D21, p. 349-353, 1999.

KHWAJA, H. A. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 127-139, 1995.

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

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

LIMPERT, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues. **Bioscience**, v. 51, n. 5, 2001.

LIVINGSTON, C.; RIEGER, P.; WINER, A. Ammonia emissions from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South Coast Air Basin. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3326-3333, 2009.

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

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.; CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; GINOUX, P.; GREWE, V.; GUENTHER, A.; HANSSON, H. C.; HENNE, S.; HJORTH, J.; HOFZUMAHAUS, A.; HUNTRIESER, H.; ISAKSEN, I. S. A.; JENKIN, M. E.; KAISER, J.; KANAKIDOU, M.; KLIMONT, Z.; KULMALA, M.; LAJ, P.; LAWRENCE, M. G.; LEE, J. D.; LIOUSSE, C.; MAIONE, M.; MCFIGGANS, G.; METZGER, A.; MIEVILLE, A.; MOUSSIOPOULOS, N.; ORLANDO, J. J.; O'DOWD, C. D.; PALMER, P. I.; PARRISH, D. D.; PETZOLD, A.; PLATT, U.; PÖSCHL, U.; PRÉVÔT, A. S. H.; REEVES, C. E.; REIMANN, S.; RUDICH, Y.; SELLEGRI, K.; STEINBRECHER, R.; SIMPSON, D.; TEN BRINK, H.; THELOKE, J.; VAN DER WERF, G. R.; VAUTARD, R.; VESTRENG, V.; VLACHOKOSTAS, C. H.; VON GLASOW, R. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 5268-5350, 2009.

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R.; PIRES, M. A. F.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M.F.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil, **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 3071-3081, 2001.

MYHRE, G.; MYHRE, C. E. L.; SAMSET, B. H.; STORELVMO, T. Aerosols and relation to global climate and climate sensitivity. **Nature Education Knowledge**, v. 4, n. 5, 2013.

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

NEFF, J., HOLLAND, E. A.; DENTENER, F. J.; MCDOWELL, W. H.; RUSSELL, K. M. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle?. **Biogeochemistry**, v. 58, p. 99-136, 2002.

NETO, S. V.; SILVA, C.; MOREIRA, C. M.; MARQUES, M. C. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos pela floresta de Trás-os-Montes e Alto Douro, Norte de Portugal. **Scientia Forestalis**, n. 76, p. 35-44, 2007.

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

OLIVEIRA, P. L.; Figueiredo, B. R.; CARDOSO, A. A. Rainwater major and trace element contents in Southeastern Brazil: an assessment of a sugar cane region in dry and wet period. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 2258-2265, 2012.

PEOPLES, M. B.; NIELSEN, H. H.; ELIE, O. H.; JENSEN, E. S.; JUSTES, E.; WILLIAMS, M. The contributions of legumes to reducing the environmental risk of agricultural production, **Agricultural Research for Development**, p. 123-143, cap. 8, 2019.

PROCHNOW, L. I.; ABDALLA, S. R. S. **A Indústria de Fertilizantes Nitrogenados e o Futuro**. In: Informações Agronômicas no 120, International Plant Nutrition Institute (IPNI), 2017.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

REIS, D. C. O. **Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2016.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771- 780, 2004.

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

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

ROCHA, G. O. **Avaliação de Ácidos Orgânicos e Inorgânicos de Baixa Massa Molar Presentes na Fase Gasosa e de Compostos Iônicos da Fase Particulada da Atmosfera da Região de Araraquara-SP**, 2003. 138 p. Tese (Doutorado em Química Ambiental) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho, Araraquara, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Bookman, p. 256, 2004.

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

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

ROSENFELD, D.; LOHMANN, U.; RAGA, G. B.; O'DOWD, C. D.; KULMALA, M.; FUZZI, S.; REISELL, A.; ANDREAE, M. O. Flood or drought: how do aerosols affect precipitation?. **Science**, v. 321, p. 1309-1313, 2008.

RUSSELL, K. M.; GALLOWAY, J. N.; MACKO, S. A.; MOODY, J. L.; SCUDLARK, J. R. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake bay region. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 2453-2605, 1998.

SCARAMBONI, C.; CRISPIM, C. P.; TOLEDO JR., J. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Investigating hydrogen peroxide in Rainwater of a typical mid-sized city in tropical Brazil using a novel application of a fluorometric method. **Atmospheric Environment**, v. 176, p. 201-208, 2018.

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

SEINFELD, J. H. Air pollution: A half century of progress. **Environmental and Energy Engineering**, v. 50, n. 6, p. 1096-1108, 2004.

SILVA, F. C.; ANTONIOLLI, A.; FREITAS, P. L.; ZOTELLI, H. B.; DONAGEMMA, G.K.; MAMEDE, R. Q.; PIRES, R.F.; CARVALHO, J. R. P.; SCHIAVINATO, S. R. Boletim de pesquisa e desenvolvimento: Avaliação da produtividade da cana-planta e cana-soca sob diferentes espaçamentos entre plantas para produção de açúcar e etanol. **Embrapa**, v. 40, 2015.

SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J. J.; NOLTE, C. G.; OROS, D. R.; ELIAS, V. O.; FRASER, M. P.; ROGGE, W. F.; CASS, G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 173 – 182, 1999.

SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil, **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 2563-2574, 1999.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e implicação dos ácidos carboxílicos na atmosfera, **Química Nova**, v. 24, n. 1 p. 60-65, 2001.

SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, C. P.; LEE, H.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; TEINILA, K.; HILLAMO, R. Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ collected at urban sites in Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, p. 168-176, 2014.

SOUZA, M. L. **Estudo da distribuição de tamanho e composição iônica de aerossóis e seus efeitos na capacidade de nuclear gotas de nuvens**. 2016. 157 p. Tese (Doutorado em Química Ambiental) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho, Araraquara, 2016.

SOUZA, M. A.; PACHECO, F. S.; PALANDI, J. A. L.; FORTI, M. C.; CAMPOS, M. L. A. M.; OMETTO, J. P. H. B.; REIS, D. C. O.; JUNIOR, J. A. C. Atmospheric concentrations and dry deposition of reactive nitrogen in the state of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 230, 2020.

STEINBRECHER, R.; SMIA TEK, G.; KÖBLE, R.; SEUFERT, G.; THELOKE, J.; HAUFF, K.; CICCIO LI, P.; VAUTARD, R.; CURCI, G. Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and seminatural vegetation in Europe and neighbouring countries. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 1380–1391, 2009.

SUDDICK, E. C.; WHITNEY, P.; TOWNSEND, A. R.; DAVIDSON, E. A. The role of nitrogen in climate change and the impacts of nitrogen-climate interactions in the United States: foreword to thematic issue. **Biogeochemistry**, v. 114, p. 1-10, 2013.

SUTTON, M. A.; TANG, Y. S.; MINERS, B.; FOWLER, D. A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. **Water Air and Soil Pollution: Focus**, v.1, p.145-156, 2001.

SWIETLICKI, E.; SVENNINGSSON, B.; ASMI, A.; PANDIS, S. N.; KULMALA, M.; PETAJA, T. Cloud condensation nuclei production associated with atmospheric nucleation: a synthesis based on existing literature and new results. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 12037-12059, 2012.

TASCA, F. A. et al. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 493-502, 2011.

TOLEDO, G. L.; OVALLE, I. I. *Estatística Básica*. Ed. Atlas, 1982.

TWIGG, M. M.; MARCO, C. F.; LEESON, S.; DIJK, N. V.; JONES, M. R.; LEITH, I. D.; MORRISON, E.; COYLE, M.; PROOST, R.; PEETERS, A. N. M.; LEMON, E.; FRELINK, T.; BRABAN, C. F.; NEMITZ, E.; CAPE, J. N. Water soluble aerosols and gases at UK background site- Part 1: controls of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol composition. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 15, p. 8131-8145, 2015.

UGUCIONE, C.; MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A. Avaliação de NO₂ na atmosfera de ambientes externos e internos na cidade de Araraquara, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1829-1833, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo**. São Paulo: UNICA. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/protocolo-agroambiental/>>.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; QUEIROZ, M. E. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 90, p. 106-112, 2014.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A.M. Organic aerosols in a Brazilian agro-industrial area: Speciation and impact of biomass burning. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 271-279, 2016.

VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. L. R. F.; POOL, C. S. Volatile Organic Compounds Inside Urban Tunnels of São Paulo City, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 16, No. 6A, 1210-1216, 2005.

VITOUSEK, P. M.; ABER, J. D.; HOWARTH, R. W.; LIKENS, G. E.; MATSON, P. A.; SCHINDLER, D. W.; SCHLESINGER, W. H.; TILMAN, D. G. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**, v. 7, n. 3, p. 737-750, 1997.

WARD, M. H.; DEKOK, T. M.; BRENDER, J.; GULIS, G.; NOLAN, B. T.; VANDERSLICE, J. Workgroup Report: Drinking-water nitrate and health – Recent findings and research needs. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, p. 1607-1614, 2005.

WHITBY, K. T.; HUSAR, R. B.; LIU, B. Y. H. The aerosol size distribution of Los Angeles smog. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 39, p. 177-204, 1972.

ZUNCKEL, M.; CHILOANE, K.; SOWDEN, M.; OTTER, L. Biogenic volatile organic compounds: The state of knowledge in southern Africa and the challenges for air quality management. **South African Journal of Science**, vol. 103, March/April, p. 107-112, 2007.

YOBOUÉ, V.; GALY-LACAUX, C.; LACAUX, J. P.; SILUÉ, S. Rainwater Chemistry and wet deposition over the wet savanna ecosystem of Lamto (Côte d'Ivoire). *Journal of atmospheric Chemistry*, v. 52, p. 117-141, 2005.

ZHANG, Y., WANG, T. J., HU, Z. Y. & XU, C. K. Temporal variety and spatial distribution of dry deposition velocities of typical air pollutants over different land use types. **Climatic and Environmental Research**, v. 9, p. 591–604, 2004.

ZHANG, L.; VET, R.; BRIEN, M.; MIHELE, C.; LIANG, Z.; WIEBE, A. Dry deposition of individual nitrogen species at eight Canadian rural sites. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, 2009.