



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ALEXANDRA BEAL

**AVALIAÇÃO DE ÍONS E METAIS EM GRANIZO E  
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NO SUL DO  
BRASIL**

---

Londrina  
2020

ALEXANDRA BEAL

**AVALIAÇÃO DE ÍONS E METAIS EM GRANIZO E  
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NO SUL DO  
BRASIL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Doutorado Associação UEL-UEPG-UNICENTRO da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. César R. T. Tarley

Coorientador: Prof. Dra. Leila D. Martins

Londrina  
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Beal, Alexandra.

Avaliação de íons e metais em granizo e material particulado atmosférico no sul do Brasil / Alexandra Beal. - Londrina, 2020.

138 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Coorientador: Leila Droprinchinski Martins.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Inclui bibliografia.

1. Granizo - Tese. 2. Material particulado atmosférico - Tese. 3. Coleta e preparo de amostra - Tese. 4. Íons, metais e metalóides - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira . II. Martins, Leila Droprinchinski . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

ALEXANDRA BEAL

**AVALIAÇÃO DE ÍONS E METAIS EM GRANIZO E MATERIAL  
PARTICULADO ATMOSFÉRICO NO SUL DO BRASIL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Doutorado Associação UEL-UEPG-UNICENTRO da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Coorientador: Profa. Dra. Leila Droprinchinski  
Martins  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Prof. Dr. Dionisio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Jorge Alberto Martins  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

---

Profa. Dra. Letícia Malta Costa  
Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

---

Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade  
Universidade de São Paulo – USP

Londrina, 27 de fevereiro de 2020

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e sobrinhos, ao Junior, aos meus amigos e à todas as pessoas que gostariam de ter a mesma oportunidade que tive.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus que sempre cuidou de mim, dando-me sabedoria e paciência nos momentos em que mais precisei para chegar até aqui.

A toda a minha família que mesmo de longe me apoiou e incentivou. Em especial ao meu pai e irmão que colaboram muito com informações sobre época de plantio, preparo do solo e colheita. A minha irmã pelas inúmeras conversas e experiências sobre o desenvolvimento da tese.

Agradeço ao meu esposo Junior, por todo apoio durante esses anos de estudo, por sempre me ajudar em qualquer uma das dificuldades, por me incentivar e nunca deixar que eu desistisse dos meus propósitos.

Ao meu orientador Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley pela orientação, ensinamentos e todo o tempo dedicado a minha tese e às oportunidades fornecidas para o meu crescimento científico.

Agradeço imensamente a minha coorientadora professora Dra. Leila Droprinchinski Martins pela paciência, dedicação e que em todos os momentos se fez presente nesse projeto e na elaboração de cada detalhe dessa tese e a quem sempre serei grata pelo aprendizado e oportunidades que me fizeram crescer cientificamente e pessoalmente. E por todas as vezes que acreditou em mim, mais do que eu mesma acreditei. Você tem a minha admiração desde os tempos da PADO, quando te conheci e aprendi a admirar a profissional e pessoa que é.

Ao professor Dr. Jorge Alberto Martins por me deixar participar do projeto do granizo e por ter proporcionado, junto com a professora Leila, recurso e tempo para as idas à região de Barracão e por ter proporcionado o contato com os voluntários do projeto.

A professora Dra. Alessandra Furtado da Silva cujos ensinamentos foram fundamentais em minha formação desde o mestrado. Por sempre se mostrar disponível para ajudar e aconselhar.

Ao professor Dr. Ricardo Hallak pela colaboração no artigo fruto do primeiro capítulo dessa tese. Muito obrigada pelo tempo disponibilizado e pelas piadas referentes à minha nuvem. Meus desenhos nunca mais serão os mesmos.

Ao senhor Luis Zanoni e família que colaboraram com as coletas do material particulado atmosférico, permitindo que instalássemos o equipamento na sua

residência. Ao Felipe Zanoni por ter realizado as trocas dos filtros, dedicando tempo para aprender a usar o Partisol e todo o cuidado durante o período de amostragem.

Aos voluntários do projeto, sou eternamente grata por toda a colaboração, pois sem essas pessoas esse trabalho não teria acontecido.

Aos amigos do Ladema, em especial ao Fabio Cajamarca, Leandro Luan, Fernanda Midori, Guilherme Scheel, Luana Rocha, Jhessica Mendonça, Tainara Capelari, Leonardo Lemes e Maiyara Prete por toda a ajuda, conhecimento e em especial pela amizade. Por todas as conversas e conselhos altas horas no laboratório ou nos bares que fizeram essa jornada ser mais leve. Tenho muito orgulho de ter trabalhado e convivido com pessoas inteligentes, profissionais e acima de tudo muito amigas, que levarei para a vida.

Aos amigos do LAPAR e EAE em especial a Carol, Iara, Otávio, Wellington, Marília e Thais que ajudaram nas coletas de granizo e por toda a ajuda no desenvolvimento dessa tese. Em especial a Daniela (UEM) e Anderson (UFMG) amigos desde o mestrado no LAPAR e EAE, por toda colaboração nos artigos e na tese, pelas conversas e desabafos, experiências trocadas e conselhos. A Camila (UFPR) e Adriana (UEL), amigas desde o mestrado, obrigada por todas as conversas e desabafos. Espero levar essas amizades para sempre.

A professora Fátima que abriu as portas do LAPAT para que pudéssemos realizar as análises das amostras de granizo e material particulado atmosférico. A Rosana por toda paciência e ajuda na extração das amostras, na realização das análises e no funcionamento dos equipamentos. A Rafaela, Carol Bueno e Veronika pela hospedagem durante os períodos de análise na USP e pela amizade, passeios e boas conversas que fizeram ser períodos muito produtivos e felizes.

A professora Letícia do LEAQUAA, por ter disponibilizado o laboratório para a realização das análises de metais das amostras de granizo. Obrigada pela receptividade e toda a ajuda durante as análises. Ao grupo de pesquisa, em especial ao Igor, Marcos, Vânia e Giselle que me receberam tão bem durante o período das análises.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho e para meu crescimento pessoal e profissional.

As agências de fomento (CNPq, Fundação Araucária, INCT de Bionalítica) e especialmente a CAPES pela bolsa e apoio financeiro.

*Pois o dia padece.  
O sol morrerá às sete horas.  
Digam, especialistas em escuridão,  
quem vai nos iluminar agora?  
Quem acende uma luz ocidental,  
quem sonha um sonho oriental?  
Venha qualquer um com uma lanterna!  
De preferência você.*

“Elegia” – Werner Aspenström

BEAL, Alexandra. **Avaliação de íons e metais em granizo e material particulado atmosférico no Sul do Brasil**. 2020. 138 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

A formação das tempestades de granizo é complexa e depende de várias condições atmosféricas e da presença de uma partícula para que ocorra a nucleação heterogênea, que é predominante na atmosfera. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da concentração e composição de íons, metais e metaloides predominantes em amostras de granizo e material particulado atmosférico (MP), bem como a influência das emissões naturais e antrópicas (locais e remotas), sobre o desenvolvimento da fase sólida no interior das células convectivas, e a evolução das incidências de granizo na região. Como principais resultados podemos destacar que as maiores médias de incidência de granizo foram maiores que 2,6 dias ano<sup>-1</sup> (Bernardo de Irigoyen, Chapecó e São Miguel do Oeste). As análises de correlação e fatoração de matriz positiva (PMF) apontam as atividades agrícolas realizadas na região do estudo e também de outras regiões (norte e oeste do Brasil) como uma das principais atividades que influenciam na composição do granizo e MP, principalmente pela presença de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A razão Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> para o granizo foi quase 30 vezes menor do que no MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>2,5-10</sub>, indicando uma maior fração de Ca<sup>2+</sup> no granizo, provavelmente pela maior influência do transporte de longa distância para a espécie, o que não foi observado para o MP. Observou-se com a razão NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que as fontes móveis contribuem mais para a presença de nitrato no granizo e MP<sub>2,5-10</sub>, possivelmente devido a movimentação de máquinas agrícolas e veículos no campo. As amostras de granizo apresentaram mais metais considerados como bons nucleantes de gelo (Al, Mn, Cu, Co, Ni e V) quando comparado com o MP. Algumas amostras de MP apresentaram compostos como NaCl (MP<sub>2,5-10</sub>), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MP<sub>2,5</sub>) e *Black Carbon*, tidos como não sendo bons nucleantes de gelo. Porém não se pode afirmar que devido à presença desses compostos no MP, não houve a formação do granizo durante o período de amostragem (11/09 a 10/10/2017), que está dentro do período de maior frequência de ocorrência de granizo na região (final do inverno e primavera). A análise de tendência mostrou que a estação meteorológica mais próxima do ponto de coleta do MP (Bernardo de Irigoyen) apresentou uma tendência de diminuição significativa das incidências de granizo e aumento na precipitação, indicando que as tempestades estão ocorrendo, mas com menos granizos chegando ao solo, possivelmente devido ao aquecimento global. Como um primeiro estudo na região, cabe resaltar que a formação dos granizos é o resultado da combinação de condições meteorológicas, químicas e topográficas específicas.

**Palavras-chave:** Granizo. Análise de tendência. Análise química. Coleta e preparo de amostra. Ions. Metais e metaloides.

BEAL, Alexandra. **Evaluation of ions and metals in hail and atmospheric particulate matter in southern Brazil**. 2020. 138 p. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## ABSTRACT

The formation of hailstorms is complex and depends on various atmospheric conditions and the presence of a particle for heterogeneous nucleation to occur, which is prevalent in the atmosphere. Thus, the objective of this work was to evaluate the influence of the concentration and composition of ions, metals and metalloids prevalent in samples of hail and atmospheric particulate matter (PM), as well as the influence of natural and anthropogenic emissions (local and remote), on the development of the solid phase inside the convective cells, and the evolution of hail incidences in the region. As main results we can highlight that the highest average hail incidence was greater than 2.6 days year<sup>-1</sup> (Bernardo de Irigoyen, Chapecó and São Miguel do Oeste). The correlation analysis and positive matrix factorization (PMF) point out the agricultural activities carried out in the study region and also in other regions (north and west of Brazil) as one of the main activities that influence the composition of hail and PM, mainly due to the presence in de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> ratio for hail was almost 30 times lower than in MP<sub>2.5</sub> and MP<sub>2.5-10</sub>, indicating a greater fraction of Ca<sup>2+</sup> in hail, probably due to the greater influence of long distance transport to the specimen, which was not observed for the MP. It was observed with reason NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> that mobile sources contribute more to the presence of nitrate in hail and MP<sub>2.5-10</sub>, possibly due to the movement of agricultural machinery and vehicles in the field. The hail samples showed more metals considered to be good ice nucleants (Al, Mn, Cu, Co, Ni and V) when compared to the MP. Some samples of MP showed compounds such as NaCl (MP<sub>2.5-10</sub>), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MP<sub>2.5</sub>) and Back Carbon, considered as not good nucleants of ice. However, it cannot be affirm that due to the presence of these compounds in the PM, there was no hail during the sampling period (9/11 to 10/10/2017), which is within the period of greatest frequency of occurrence of hail in the region (late winter and spring). Observed that the weather station closest to the collection point (Bernardo de Irigoyen) showed a significant tendency to decrease the incidence of hail and increase in precipitation, indicating that storms are occurring, but with less hail reaching the ground, possibly due to global warming. As a first study in the region, it should be noted that the formation of hail is the result of the combination of specific meteorological, chemical and topographic conditions.

**Keywords:** Hail. Trend analysis. Atmospheric particulate material. Chemical analysis. Sample collection and preparation. Ions. Metals and metalloids.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação esquemática da formação de granizo em uma nuvem cumulonimbus, onde a trajetória AA representa a formação de granizos pequenos, a trajetória BB representa a formação de granizos médios e a trajetória CC representa a formação de granizos grandes. Adaptado de Mason, 1971.....20
- Figura 2 – Distribuição do tamanho do material particulado atmosférico (Adaptado: Finlaison-Pitts e Pitts, 1999). .....22
- Figura 3 – Localização das estações meteorológicas utilizadas no estudo.....35
- Figura 4 – Média mensal das temperaturas do ar (A) mínima, (B) média e (C) máxima, (D) umidade relativa média (UR), (E) média mensal de precipitação, (F) média da velocidade do vento no período de 1956 a 2016. Os dados mais detalhados para cada variável podem ser visualizados na Tabela A (anexo).....39
- Figura 5 – Mapa com a localização das 21 estações meteorológicas com registro na região de estudo, média anual dos eventos de granizo e o mapa hipsométrico (elevação em metros) do estado do Paraná, Santa Catarina, região sul do Paraguai e região nordeste da Argentina. ....40
- Figura 6 – Variabilidade sazonal do número de eventos de granizo na Argentina (Estações meteorológicas de Bernardo de Irigoyen, Corrientes Aero, Curuzu Cuatia Aero, Formosa Aero, Iguazu Aero, Ituzaingo, Las Lomitas, Mercedes Aero, Montes Caseros Aero, Obera Aero, Pasos de Los Libres Aero e Posadas Aero), Paraná (Estações meteorológicas de Cascavel, Clevelândia, Francisco Beltrão, Pato Branco, Planalto e Quedas do Iguaçu) e Santa Catarina (Estações meteorológicas de Chapecó, Itapiranga e São Miguel do Oeste) para o período de 1956 a 2016. ....41
- Figura 7 – Localização geográfica do local de amostragem.....49

Figura 8 – Concentração em massa das frações finas (MP <sub>2,5</sub> ) e grossa (MP <sub>2,5-10</sub> ) do MP medido em área rural do município de Barracão Paraná (Brasil), no período de 11 de setembro a 10 de outubro de 2017. Variáveis Meteorológicas: Umidade relativa média do ar (UR %), temperatura média do ar (T °C) e precipitação (mm). Dados da estação meteorológica do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), localizada na cidade de Francisco Beltrão.....	59
Figura 9 – Dados de entrada do modelo ISORROPIA II com as concentrações dos íons presentes no MP <sub>2,5</sub> (A) e MP <sub>2,5-10</sub> (B), os valores de umidade relativa média do ar (UR) e temperatura média do ar (T) em kelvin.....	63
Figura 10 – Distribuição das espécies e compostos presentes no MP <sub>2,5</sub> modelado pelo ISORROPIA II.....	64
Figura 11 – Distribuição das espécies e compostos presentes no MP <sub>2,5-10</sub> modelado pelo ISORROPIA II.....	66
Figura 12 – Correlação de Pearson entre as concentrações de MP <sub>2,5</sub> (A) e MP <sub>2,5-10</sub> (B) com íons, elementos e BCe.....	68
Figura 13 – Percentual de contribuição das possíveis fontes de origem das espécies e elementos que compõem o MP <sub>2,5</sub> . .....	69
Figura 14 – Trajetórias de chegada das massas de ar (HYSPLIT) de 96h referente às 00h e 12h (horário local), para o período de 11/09 a 10/10/2017 e os focos de incêndio (A), para os períodos de 12 a 14/09 e 20 a 22/09/2017 e os focos de incêndio (B) e o uso e ocupação do solo (C) (Friedl et al., 2010).. .....	72
Figura 15 – Percentual de contribuição das possíveis fontes de origem das espécies e elementos que compõem o MP <sub>2,5-10</sub> . .....	73
Figura 16 – Área de estudo na tríplice fronteira entre Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina. Os círculos pretos representam os pontos de coleta de granizo na rede de detecção de granizo e os círculos vermelhos representam os pontos em que as amostras de granizo foram coletadas em 14 de julho de 2016 nos municípios de Barracão e Bom Jesus do Sul. ....	83

Figura 17 – Fluxograma do procedimento de limpeza dos granizos. Produção de pedras de granizo, contaminação com solo, armazenamento, lavagem, filtração e armazenamento. ....	86
Figura 18 – Concentração média de íons solúveis em água nas amostras de granizo. ....	96
Figura 19 – Concentração média dos metais nas amostras de granizo. ....	97
Figura 20 – Trajetórias das massas de ar que chegaram ao município de Barracão, calculada pelo HYSPLIT. A figura representa as trajetórias de massas de ar (00h e 12h, horário local) e de focos de incêndio no período de 12 a 14 de julho de 2016. ....	99
Figura 21 – Uso e cobertura do solo dos municípios que fazem parte da rede de detecção de granizo na região da tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina. ....	100
Figura 22 – Correlação de Pearson entre íons, metais e pH de amostras de granizo. ....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista das 29 estações meteorológicas consideradas neste estudo, juntamente com os períodos correspondentes de registros das variáveis climatológicas (primeiro e último ano) e o número de anos disponíveis para a análise. ....	36
Tabela 2 – Resultados da análise de tendência de Mann-Kendall modificado e sua significância (p-valor) para as variáveis climatológicas: temperatura média, máxima e mínima do ar, umidade relativa média do ar, precipitação acumulada e incidências de granizo para as estações do ano de maior ocorrência de eventos (inverno e primavera) e também para as incidências anuais de granizo, no período 1956 a 2016. ....	43
Tabela 3 – Reações relativas às constantes de equilíbrio consideradas no ISORROPIA II. ....	55
Tabela 4 – Parâmetros analíticos utilizados para a determinação das espécies iônicas por cromatografia de íons, tempo de retenção (minutos), limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e coeficiente de correlação (r).....	60
Tabela 5 – Limite de detecção ( $\text{ng m}^{-3}$ ) e limite de quantificação ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para os metais analisados por fluorescência de raios X dispersiva em energia .....	61
Tabela 6 – Concentração média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e faixa de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos íons e metais presentes nas frações fina ( $\text{MP}_{2,5}$ ) e grossa ( $\text{MP}_{2,5-10}$ ) do material particulado atmosférico de área rural do município de Barracão. ....	62
Tabela 7 – Condições de operação MP-AES 4200 para a análise de metais.....	80
Tabela 8 – Configurações do comprimento de onda, tempo de leitura para medições dos metais e taxa de fluxo do gás (ar). O tempo de leitura para medições dos metais foi de 3s, com exceção ao Fe e Pb que foi 5s. ....	81
Tabela 9 – Condições instrumentais de análise.....	82

Tabela 10 – Volumes de água ultrapura usados para limpar as pedras de granizo artificiais. ....	86
Tabela 11 – Parâmetros analíticos utilizados para a determinação direta dos metais utilizando MP-AES, sendo a faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), equação linear, limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e o coeficiente de correlação (r).....	88
Tabela 12 – Parâmetros analíticos utilizados para a determinação direta dos metais utilizando ICP-MS, equação linear, limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), coeficiente de correlação (r) e percentual de recuperação.....	89
Tabela 13 – Resultados da análise de contaminantes investigados em recipientes para coleta de amostras.....	90
Tabela 14 – Resultados da análise dos metais em granizos artificiais pequenos após o procedimento de limpeza.....	92
Tabela 15 – Resultados da análise dos íons em granizos artificiais pequenos após o procedimento de limpeza. ....	93
Tabela 16 – Resultados da análise dos metais em granizos artificiais grandes após o procedimento de limpeza. ....	94
Tabela 17 – Resultados da análise dos íons em granizos artificiais grandes após o procedimento de limpeza. ....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	<i>Black Carbon</i>
BCe	<i>Black Carbon</i> equivalente
D <sub>a</sub>	Diâmetro aerodinâmico
Dinac	Direção Nacional de Aeronáutica Civil
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
EDX	Espectrometria de raios X por dispersão de energia
Epagri/Ciram	Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina
FE	Fator de enriquecimento
Hysplit	<i>Single Particle Hybrid Lagrangian Integrated Trajectory</i>
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas
MP	Material particulado atmosférico
NCN	Núcleo de condensação de nuvem
Simepar	Sistema meteorológico do Paraná
PMF	Fatoração de matriz positiva
SALLJ	Jato de baixo nível da América do Sul
UR	Umidade relativa
URD	Umidade relativa de deliquescência
URDM	Umidade relativa de deliquescência mútua

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO CLIMATOLÓGICA DA REGIÃO DE ESTUDO</b> .....	31
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	31
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	34
2.1 Área de Estudo e Dados das Estações Meteorológicas .....	34
2.2 Análise de Tendências .....	37
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
3.1 Análise de Tendência .....	38
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	46
<b>CAPÍTULO 2 - MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E SUA INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO GRANIZO</b> .....	47
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	47
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	49
2.1 Área de Estudo .....	49
2.2 Metodologia .....	50
2.2.1 Coleta do Material Particulado Atmosférico (MP) .....	50
2.2.2 Análise dos Íons .....	50
2.2.3 Análise Elementar.....	51
2.2.4 Black Carbon .....	53
2.2.5 Modelo Termodinâmico - ISORROPIA II .....	53
2.2.6 Modelo Receptor - Fatoração de matriz positiva (PMF) .....	56
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
3.1 Concentração em Massa do Material Particulado Atmosférico .....	59
3.2 Análise dos Íons e Elementos no Material Particulado Atmosférico .....	60
<b>4 CONCLUSÃO</b> .....	75
<b>CAPÍTULO 3 - ANÁLISE QUÍMICA DO GRANIZO</b> .....	76
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	76

<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	79
2.1	Métodos Analíticos .....	79
2.2	Área de Estudo e Coleta dos Granizos.....	82
2.3	Procedimento de Limpeza dos Granizos .....	84
2.3.1	Recipientes de coleta dos granizos .....	84
2.3.2	Procedimento de lavagem dos granizos.....	85
2.4	Parâmetros Analíticos.....	86
2.5	Fator de Enriquecimento e Análise de Trajetórias .....	87
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	88
3.1	Teste dos Recipientes das Amostras e Limpeza das Pedras de Granizo Artificiais.....	88
3.2	Composição Química das Amostras de Granizo .....	96
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	105
	<b>DISCUSSÃO E CONCLUSÃO</b> .....	106
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	111
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	112
	<b>ANEXOS</b> .....	136

## INTRODUÇÃO GERAL

Tempestades de granizo, inundações, tornados, furacões, deslizamentos de terra, entre outros são fenômenos naturais que desafiam o homem, causando grandes danos econômicos e sociais. Alguns exemplos marcantes foram as fortes chuvas ocorridas na China em 2008 e 2016, o terremoto devastador no Japão em 2011, as inundações na Índia em 2013 e a queda de granizo em Yancheng na China em 2016 (ALEXANDER, 1993; ZHOU et al., 2017).

Os desastres naturais afetam à saúde e à educação dos indivíduos expostos, bem como o trabalho e suas riquezas. O estudo de CARUSO (2017), por exemplo, que avaliou os desastres naturais ocorridos na América do Sul entre 1900 e 2000, mostra como inundações são desastrosas à educação e principalmente o emprego da população afetada. Esses desastres naturais afetam desproporcionalmente as pessoas mais pobres, pois estão mais expostas aos riscos e possuem menos recursos para se recuperarem (ZANETTI e SCHWARZ, 2006; FERNANDES et al., 2012; AWASTHI, 2019).

O granizo causa muitos estragos em plantações, mata animais e gera muitos prejuízos materiais à população, pois esses podem chegar a diâmetros de até alguns centímetros (ISMAILOV et al., 2014; PUNGE e KUNZ, 2016; MARTINS et al., 2016). Em todo o planeta os custos anuais com danos causados por tempestades de granizo chegam a bilhões de dólares ao setor de seguros (ZANETTI e SCHWARZ, 2006). Na Alemanha, tempestades de granizo em 27 e 28 de julho de 2013 causaram danos segurados de 2,8 bilhões de euros. Um ano depois, chuvas de granizo em 8 e 10 de junho foram responsáveis por danos segurados de 2,3 bilhões de euros na França, Bélgica e Alemanha (PUNGE e KUNZ, 2016; KUNZ et al., 2017). Em 24 de maio de 2011 uma tempestade de granizo em Dallas-Fort Worth, (DFW) nos EUA, resultou em perdas seguradas de 876,8 milhões de dólares para propriedades e automóveis, segundo o Departamento de Seguros do Texas (BROWN et al., 2015). A região sul do Brasil também sofre com prejuízos causados por tempestades de granizo, porém esse fenômeno é pouco estudado na região (CHANGDON, 1977; MARTINS et al., 2016).

Essas tempestades ocorrem com maior frequência em latitudes médias e no interior dos continentes, diminuindo nos polos, equador e sobre o mar (MASON,

1971). A formação do granizo é mais provável quando o nível de congelamento está abaixo de 4.000 m (agl: acima do nível do solo). Pois ocorre o resfriamento evaporativo, baixando o nível de congelamento e favorecendo o crescimento do granizo, pois a nuvem terá uma maior profundidade. Nos trópicos, a atmosfera tende a ser mais quente em uma profundidade maior, fazendo com que a altura de congelamento seja maior e, aliado ao menor cisalhamento do vento, os granizos formados derretem antes de chegar ao solo. Neste caso, a maioria dos eventos ocorre em regiões montanhosas. Por outro lado, em regiões onde o clima é mais frio não se formam nuvens com profundidade e quantidade de água suficiente para a formação de grandes pedras de granizo. Ao longo dos oceanos não ocorre aquecimento intenso da superfície e, normalmente, não se desenvolvem nuvens com condições, em geral associadas à sua formação do granizo (MASON, 1971; HAND e CAPPELLUTI, 2011).

Dependendo dos processos que ocorrem dentro da nuvem os granizos possuem tamanhos e formas variadas. Em 1956, a Organização Meteorológica Mundial (OMM) definiu que granizo é uma partícula esférica ou pedaço de gelo com diâmetro  $> 5$  mm (MUSIL, 1991). O termo “granizo” é aplicado a uma variedade de hidrometeoros sólidos que caem de nuvens super-resfriadas. Nesse mesmo ano, a Comissão Internacional para gelo e neve recomendou o uso das seguintes definições para as diversas formas de precipitação (MASON, 1971):

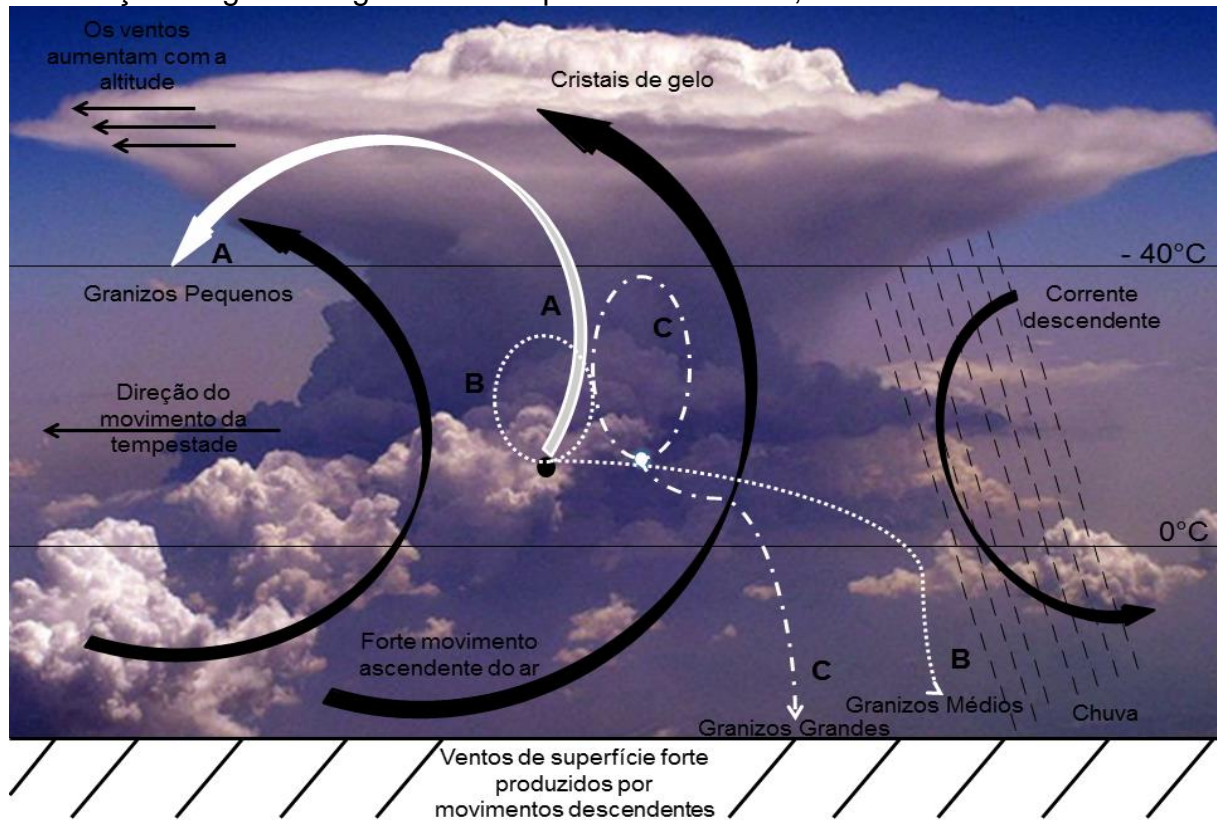
- *Snow pellets* (granizo suave, *graupel*): são brancos ou opacos, sua forma pode ser arredondada ou cônica e possuem diâmetro de até 6 mm. São compostos principalmente de pequenas gotículas congeladas individualmente com baixa densidade e facilmente esmagáveis.
- *Ice pellets* (granizo pequeno, grãos de gelo): são transparentes ou translúcidos, tem formato esférico, cônico ou irregular e seu tamanho é de poucos milímetros. São compostos de dois tipos, gotas de chuva ou flocos de neve fundidos e novamente congelados e os flocos de neve envoltos em uma fina camada de gelo.
- *Hail* (granizo): são pedras de gelo quase que inteiramente transparentes ou com camadas alternadas de gelo transparente e opaco, e possuem diâmetro acima de 5 mm. Tempestades moderadas podem produzir granizos de alguns

centímetros, enquanto tempestades severas produzem granizos acima de 10 cm.

Na Figura 1 podemos observar alguns processos que podem ocorrer dentro de uma nuvem, com potencial para produzir granizo. Gotas de água pequenas são sustentadas dentro da nuvem pelas correntes ascendentes de ar (ar aquecido pelo contato com a superfície). À medida que essas gotas vão crescendo, inicialmente pela condensação de vapor de água, a eficiência desse crescimento aumenta através da colisão entre as gotas, formando gotas cada vez maiores. Estas são carregadas dentro da nuvem para cima e para frente, conforme trajetória AA da Figura 1, podendo congelar com a altura (6 a 7 mil metros). Se a velocidade do fluxo ascendente de ar chegar a dezenas de metros por segundo essas pequenas pedras não conseguem se manter dentro da nuvem e passam para as camadas mais quentes da nuvem (entre o nível de congelamento e a superfície) e caem sob a forma de pequenos granizos macios ou somente chuva (MASON, 1971; ARTAXO et al., 2003).

As gotas um pouco maiores podem ser lançadas para fora desse núcleo de ar ascendente (trajetória BB Figura 1), crescerem em seu movimento descendente, entrar novamente e serem lançadas em altas altitudes dentro da nuvem com temperaturas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $-40^{\circ}\text{C}$ , fazendo com que o diâmetro da pedra de gelo cresça. Dentro da nuvem, quanto mais alto, maior é a velocidade dos fluxos ascendentes e descendentes do ar, então poucas gotas reentrantes, que apresentam um tamanho favorável são levantadas lentamente pela corrente ascendente. Portanto, se essas pedras de gelo adquirirem uma velocidade de queda quase igual à velocidade da corrente ascendente, vão permanecer nos níveis mais elevados da nuvem e, portanto, abaixo de zero, por um longo tempo de crescimento; ao cair vão atingir o solo como granizos muito grandes (trajetória CC Figura 1) (MASON, 1971; ISMAILOV, 2014).

**Figura 1** - Representação esquemática da formação de granizo em uma nuvem cumulonimbus, onde a trajetória AA representa a formação de granizos pequenos, a trajetória BB representa a formação de granizos médios e a trajetória CC representa a formação de granizos grandes. Adaptado de MASON, 1971.



Os mecanismos de formação e ocorrência de granizo são complexos e dependem de várias condições atmosféricas (MUSIL, 1991). O granizo pode crescer seguindo diversas trajetórias dentro da nuvem e cada uma com condições distintas. Grande parte das nuvens existentes possui gelo e, esse pode ser formado a partir da água líquida ou diretamente da fase de vapor, através dos processos de nucleação homogênea ou heterogênea. Na nuvem o processo de nucleação predominante é a nucleação heterogênea, que necessita de uma partícula para ocorrer, ou seja, de material particulado atmosférico (MP) também denominado aerossol (COLBECK, 2008). Também existe a nucleação homogênea, que ocorre quando o vapor de água supersaturado se transforma diretamente em gelo ou quando a água líquida congela. No primeiro caso, uma alta supersaturação é requerida, o que não é observado naturalmente na atmosfera, enquanto, no segundo processo, para ocorrer o cristal de gelo, o congelamento da água necessita de temperaturas abaixo de  $-38^{\circ}\text{C}$  (KÄRCHER e LOHMANN, 2002; MURRAY e JENSEN, 2010; VALI et al., 2015).

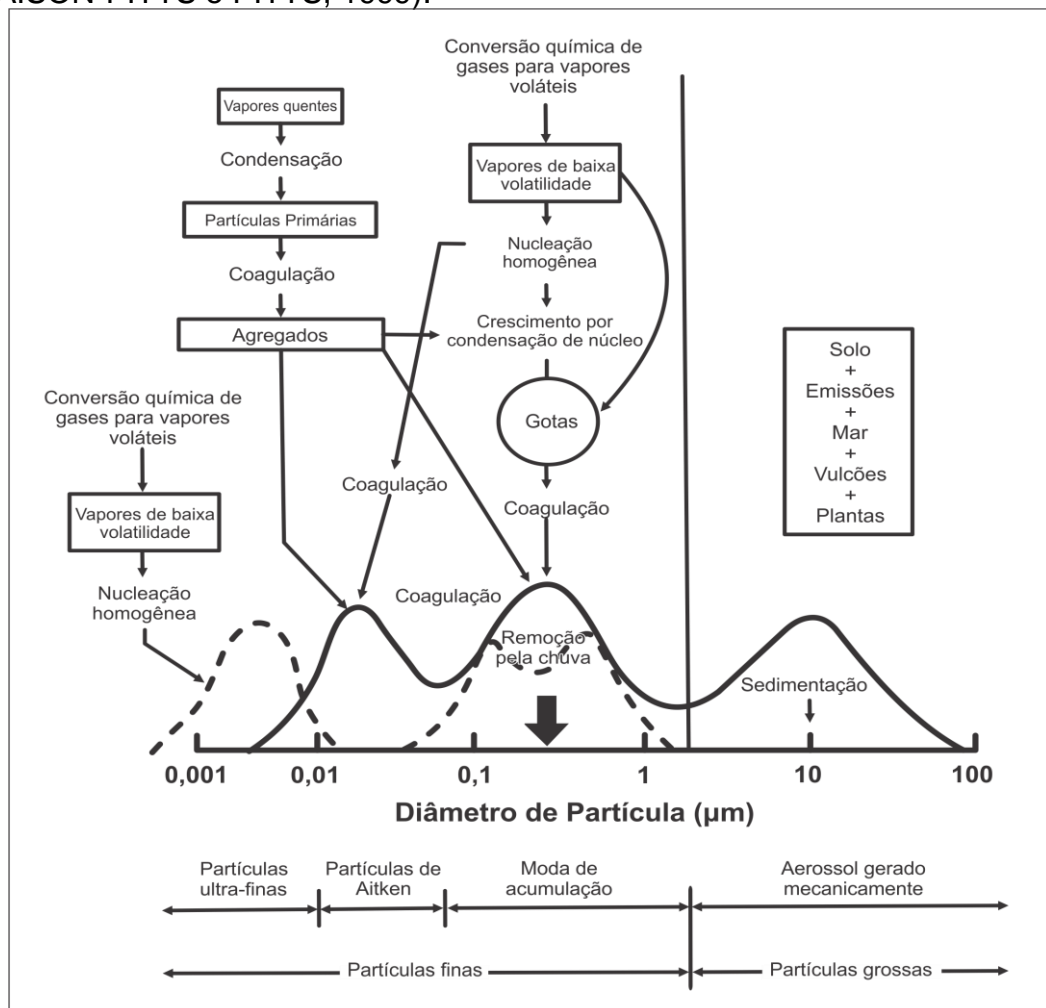
A nucleação heterogênea ocorre com maior ou menor eficiência dependendo da composição química e do tamanho do MP, que influenciará na ativação ou inativação desses nucleantes de gelo (SZYRMER e ZAWADZKI, 1997; KÄRCHER e LOHMANN, 2002; MURRAY e JENSEN, 2010; VALI et al., 2015). Para esse processo de nucleação ocorrer basta apenas uma partícula para cada gota ou cristal de gelo. Porém, processos adicionais podem levar a introdução de outras partículas e absorção de gases no cristal de gelo durante a sua formação (KÄRCHER e BASKO, 2004; MARÉCAL et al., 2010; SANTACHIARA et al., 2018).

Essas partículas, denominadas aqui como MP, são formadas por uma mistura de material sólido ou líquido ou a mistura das fases, dependendo das fontes de emissão e dos processos que ocorrem na atmosfera. O MP que é emitido diretamente da fonte para a atmosfera é denominado MP primário e, os que são formados por processos como as conversões gás-partícula são denominados MP secundário. As fontes do MP na superfície do planeta podem ser naturais ou antrópicas (SEINFELD e PANDIS, 2006; MENESES e SANO, 2012). As fontes naturais incluem *spray* marinho, erupção vulcânica, suspensão do solo (regiões desérticas, áreas agrícolas, estradas), emissões biogênicas, entre outras (DEMOTT et al., 2003; GENEROSO et al., 2003; SEINFELD e PANDIS, 2006; PANT e HARRISON, 2013; VARRICA et al., 2013; CHINA et al., 2018). Dentre as fontes antrópicas se encontram as atividades veiculares, emissões industriais, urbanas e queimadas (GENEROSO et al., 2003; ANDREAE et al., 2004; ARORA e BOER, 2005; SEINFELD e PANDIS, 2006; LANZ e ALFARRA, 2007; WEBER et al., 2007; MCMEEKING et al., 2012).

A concentração do MP na atmosfera depende do local e da proximidade em que se encontra a fonte emissora, bem como do tempo de emissão dessas partículas. Além disso, os mecanismos de remoção dessas partículas e as condições meteorológicas também podem afetar a distribuição vertical e horizontal das mesmas no ambiente (PRUPPACHER e KLETT, 1997). Essas partículas, dependendo do seu tamanho, podem levar dias ou semanas para serem removidas da atmosfera e percorrerem vários quilômetros, pois as massas de ar podem facilmente viajar milhares de quilômetros em poucos dias (ANDREAE, 2007). Durante o trajeto percorrido, sua composição pode ser modificada pela reação com outros compostos presentes no meio (MCMURRY, 2000; SEINFELD e PANDIS, 2006; KOMPALLI et al., 2014).

A distribuição do tamanho do MP é uma combinação complexa das emissões das partículas que compõe determinada massa de ar e que sofrem alterações como a formação de novas partículas, condensação nas partículas já existentes e também a remoção por evaporação, limpeza e deposição (COLBECK, 2008). A distribuição do tamanho é dividida em dois grandes grupos, a moda das partículas finas ( $D_a < 2,5 \mu\text{m}$ ) e a moda das partículas grossas ( $D_a \geq 2,5 \mu\text{m}$ ). A moda das partículas finas é subdividida em moda de acumulação, núcleos de Aitken e partículas ultrafinas. A diferenciação do tamanho da partícula é importante para a identificação das fontes e dos processos que ocorreram na atmosfera até sua remoção (FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999; SEINFELD e PANDIS, 2006). A distribuição de tamanho e suas possíveis formas de remoção podem ser verificadas na Figura 2.

**Figura 2** - Distribuição do tamanho do material particulado atmosférico (Adaptado: FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999).



As emissões primárias como ressuspensão de solo, emissões vulcânicas, spray marinho, plantas, partículas biológicas como esporos e pólen e, desgastes dos freios e pneus tendem a gerar as partículas grossas (ALVES, 2005). Essas partículas por serem relativamente grandes não chegam a grandes alturas na atmosfera e normalmente não coagulam entre si, mas pode ocorrer uma mistura com outras espécies por meio de troca de massa com a fase gasosa e, sua remoção ocorre por sedimentação, com exceção para a ocorrência de fortes ventos verticais que carregam essas partículas para alturas maiores e conseqüentemente estas são removidas pela chuva (FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999). HOOSE et al., (2010) analisaram eventos de nucleação de gelo simulados e observaram que, na média global, 77% da nucleação heterogênea simulada foram iniciadas por partículas de poeira mineral, 23% por fuligem e uma fração muito pequena de todos os eventos por partículas biológicas.

As partículas na moda de acumulação são formadas pelo processo de condensação heterogênea de vapores de baixa volatilidade em partículas já existentes e a coagulação entre as partículas da moda de nucleação, ou entre as da moda de nucleação e as da moda de acumulação (FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999).

Para as partículas menores designadas como moda de “condensação”, sua formação é atribuída à oxidação do  $\text{SO}_2$  na fase gasosa (HENRIG e FRIEDLANDER (1982). As partículas maiores denominadas de moda de “gotículas” são formadas quando há a ativação das partículas da moda de “condensação” através da absorção do vapor de água quando a umidade relativa do ar ultrapassa o valor de supersaturação, com isso ocorre à ativação da partícula e a formação das gotículas de nuvens. Espécies como  $\text{SO}_2$  podem se dissolver e serem oxidados nessas gotas. Posteriormente, se ocorrer a evaporação dessas gotículas, a partícula será maior devido à adição das espécies oxidadas. Os principais componentes da moda “gotículas” são sulfato, nitrato e amônio, que em geral são provenientes de material secundário (MENG e SEINFELD, 1994; FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999).

Os núcleos de Aitken são gerados por reações de conversão gás-partícula que ocorrem em temperatura ambiente, mas também de processos de combustão, onde os vapores supersaturados e quentes sofrem condensação. Os núcleos de Aitken servem de núcleos de condensação das espécies gasosas de baixa pressão de vapor e crescem até a faixa da moda de acumulação e podem crescer mais por

coagulação. Devido ao rápido processo de coagulação que essas partículas apresentam, seu tempo de vida na atmosfera é curto, em torno de minutos (FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999).

A moda denominada de partículas ultrafinas possui diâmetro aerodinâmico ( $D_a$ ) menor que  $0,01 \mu\text{m}$ . Essas partículas podem ser formadas por nucleação homogênea e podem crescer por condensação de vapor ou coagulação. A importância dessas partículas ocorre em relação ao número total de partículas e não à contribuição em massa total do MP, pois podem causar graves efeitos à saúde (FINLAISON-PITTS e PITTS, 1999; COLBECK, 2008).

A composição química do MP é variada e as espécies como nitrato e sulfato são os principais íons encontrados. Estes são formados principalmente nas reações de conversão gás-partícula que ocorrem na atmosfera, em geral pela oxidação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , respectivamente (SEINFELD e PANDIS, 2006; LEIBENSPERGER et al., 2012). Também podem ocorrer reações de neutralização desses elementos na presença de  $\text{NH}_4^+$ . O  $\text{NH}_4^+$  reage com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  produzindo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  e  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , que são considerados no MP as formas dominantes destes íons na atmosfera. O  $\text{SO}_4^{2-}$  pode ter sua origem de partículas do solo e MP marinho primário, já o  $\text{HNO}_3$  formado pode se dissociar nas gotas de água formando o íon  $\text{NO}_3^-$  (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Processos de queima, como de combustíveis fósseis e biomassa, processos industriais, oxidação de compostos de enxofre no estado de oxidação mais baixos também são responsáveis pela emissão de  $\text{SO}_2$  para a atmosfera. Os mesmos processos de queima, bem como relâmpagos e atividade microbiana são as principais fontes de  $\text{NO}_x$  (SEINFELD e PANDIS, 2006, LEIBENSPERGER et al., 2012). Os íons  $\text{Cl}^-$  podem ser provenientes do transporte de longa distância de aerossóis marinhos e também de queima de biomassa e de lixo em áreas urbanas (MIHAJLIDI-ZELIĆ et al., 2015).

Dentre os compostos orgânicos solúveis em água, o ácido oxálico tem se mostrado como um dos ácidos dicarboxílicos mais abundantes presentes no MP, tanto em ambientes urbanos, como rural (SATSUMABAYASHI et al., 1990; KAWAMURA e IKUSHIMA, 1993; MADER et al., 2004) e suas fontes podem ser primárias e secundárias. Como fontes primárias tem-se a queima de biomassa (YAMASOE et al., 2000) e a queima de combustíveis fósseis (KAWAMURA e

KAPLAN, 1987). E como fonte secundária, um exemplo é a formação do ácido oxálico resultante da fotooxidação de alguns compostos orgânicos voláteis, denominados de VOCs, como hidrocarbonetos aromáticos e ciclohexeno (KAWAMURA e IKUSHIMA, 1993). Um estudo realizado em uma área suburbana de Taiwan mostrou que um pico de concentração do ácido oxálico ocorre no modo de “gotícula”, indicando sua associação com a formação de nuvens. Também observaram a decomposição fotoquímica do ácido succínico em ácido malônico e depois em ácido oxálico e, que o crescimento higroscópico contribuiu para a presença destes na atmosfera úmida da região (HSIEH et al., 2007).

Dois dos gases traços orgânicos mais abundantes na atmosfera são o ácido fórmico e o acético. A presença desses ácidos na atmosfera se dá pela foto-oxidação de isopreno, reação em fase gasosa do formaldeído com o HO<sub>2</sub>, emissões biogênicas diretas e pela queima da vegetação, emissões veiculares e solo. Em regiões mais remotas, como os oceanos, o transporte de longa distância contribui para as concentrações desses ácidos, tanto na fase de vapor, como aquosa e no aerossol (KHARE et al., 1999; PAULOT et al., 2011; PIETROGRANDE et al., 2013).

O *Black Carbon* (BC) é um composto que ocorre como uma mistura altamente variável de diferentes compostos carbonáceos (CHOW et al., 2004; PETZOLD et al., 2013; GABBI et al., 2015). São insolúveis em qualquer solvente, incluindo água, e por isso a remoção da atmosfera por nuvens e precipitação é lenta, a não ser que estejam revestidos com compostos solúveis em água. Sua principal fonte é a combustão incompleta da matéria carbonácea, mas também pode ser produto da pirólise da matéria carbonácea e emitido diretamente para a atmosfera, junto com outros gases que formam o MP (BOND et al., 2013; PETZOLD et al., 2013; GABBI et al., 2015). Levando em conta a absorção esperada de água pela superfície do BC, as condições esperadas para a nucleação de gelo, seriam as mesmas para a nucleação homogênea por congelamento, ou seja, temperaturas muito baixas. Porém como o MP não é homogêneo essas condições podem mudar, dependendo de quais elementos possam existir junto com o BC (DEMOTT et al., 1999; FAN et al., 2012).

Os metais presentes no MP têm origem de fontes variadas como crustais, spray marinho, processos industriais, queima de resíduos, madeira, carvão e óleo e desgaste de pneus e freios. Os processos de combustão, em geral, geram óxidos metálicos (SEINFELD e PANDIS, 2006; SILVA et al., 2010; ANDRADE et al., 2012).

Na atmosfera o mais importante solvente das partículas é a água. Em valores baixos de umidade relativa (UR), os compostos inorgânicos estão presentes na fase sólida e com o aumento da UR, a partícula vai incorporar moléculas de água formando uma solução aquosa saturada. A UR em que ocorre a transição de fase é denominada de umidade relativa de deliquescência (URD), e com o aumento ainda maior dessa umidade pode ocorrer à condensação de mais água na superfície da solução, a fim de manter o equilíbrio termodinâmico. Porém, se a UR do ambiente diminuir, pode ocorrer à evaporação da água já incorporada no MP e com o tempo a solução não cristalizará na URD, mas sim quando atingir valores de UR extremamente baixos. Este comportamento é conhecido como histerese, pois os pontos de deliquescência e de cristalização são diferentes (JUNGE, 1977; WEXLER e SEINFELD, 1991; SEINFELD e PANDIS, 2006).

Cada espécie possui uma URD característica e que pode ser estimada (ver TANG e MUNKELWITZ, 1994). Portanto em um dado valor de UR, as espécies existiriam em diferentes fases, que pode ser aquosa ou sólida. Quando se tem UR menor que a URD, a energia livre de Gibbs do sal em fase sólida é menor que na fase aquosa. Com o aumento da UR, a energia livre de Gibbs da fase aquosa diminui e na URD torna-se igual à energia livre da fase sólida. Se a UR continuar a aumentar, a fase aquosa representará a menor energia de estado e espontaneamente a partícula começará absorver água para formar uma solução (FINLAYSON-PITTS et al., 2000).

O MP e em particular alguns de seus constituintes, dentre eles os já mencionados, e outros como bactérias e fungos têm a capacidade para reduzir essa barreira de energia requerida para formar um embrião de gelo. Com isso a nucleação de gelo pode ser iniciada em condições de temperaturas, supersaturação ou super-resfriamento menor do que o exigido na nucleação homogênea, ocorrendo comumente na atmosfera (SZYRMER e ZAWADZKI, 1997; VALI et al., 2015).

Existem quatro modos básicos de ação envolvidos na formação dos núcleos de gelo nas nuvens. No primeiro modo (modo de deposição) o vapor de água que se encontra na atmosfera a temperaturas menores que 0°C é adsorvido diretamente na superfície do nucleante ou núcleo (uma partícula de MP) formando o gelo. Porém, para que esse modo ocorra o vapor deve estar supersaturado em relação ao gelo. O segundo modo (condensação e congelamento) ocorre quando um filme de água em estado líquido é formado na superfície de uma partícula, que está à temperatura

abaixo de 0°C, formando uma gota e congelando, esta condição ocorre quando a saturação da água é superada. O terceiro modo é chamado de imersão, ocorre quando um núcleo que está dentro da própria gotícula induz o congelamento da mesma. Por último, o quarto modo, conhecido como modo de contato, ocorre quando uma gota super-resfriada entra em contato com um núcleo e se congela (SZYRMER e ZAWADZKI, 1997; PRUPPACHER e KLETT, 1997; LOHMANN, 2002; VALI et al., 2015).

Independente do modo de ação, a água poderá ser adsorvida na superfície da partícula nucleante ou absorvida formando uma solução aquosa com pelo menos um dos compostos que compreende a partícula seca. As partículas compostas por sais inorgânicos possuem maior higroscopicidade que os compostos orgânicos devido a sua natureza química. Em relação ao tamanho, partículas maiores favorecem a nucleação, não obstante, se a partícula possui um diâmetro pequeno, mas com alto poder de higroscopicidade, esta apresenta maior capacidade para atuar como nucleante (FARMER et al., 2015).

A eficiência de congelamento é diferente para cada substância e vai depender também dos modos de nucleação (SANTACHIARA et al., 2018). Partículas que contêm iodeto de prata, por exemplo, atuam como nucleantes de gelo no modo de condensação em aproximadamente -9°C, entretanto, acima dessa temperatura, podem atuar como núcleos de deposição, desde que a supersaturação crítica de gelo seja superada. Partículas de argila (caulinita) necessitam de temperaturas mais baixas, em torno de -18°C, e uma maior supersaturação para atuarem como nucleantes de gelo (PRUPPACHER e KLETT, 1997).

Os óxidos metálicos também apresentam alta capacidade de nucleabilidade. Dentre eles, o  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , que possuem temperaturas limiares entre -5 e -12°C, enquanto, óxidos como  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{BaO}$  têm temperaturas limiares entre -12 e -20 °C. Além disso, partículas que contêm cimento Portland ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) podem atuar como núcleos de gelo em temperaturas limiares de -5°C. Partículas que contêm sais puros de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ou  $\text{CaCl}_2$ , tipicamente encontrados na atmosfera, atuam como nucleantes de gelo em temperaturas inferiores a -18°C (PRUPPACHER e KLETT, 1997).

O trabalho de EASTWOOD et al., (2008) verificou que moscovita e caulinita são bons nucleantes de gelo no modo de deposição, com a formação de cristais de gelo ocorrendo para umidade relativa em relação ao gelo (URi) abaixo de 112%, que corresponde a UR muito abaixo da saturação da água para a faixa de temperatura considerada no estudo (233 a 247K). Essa eficiência deve-se a uma melhor correspondência cristalográfica entre o arranjo pseudo-hexagonal dos grupos hidroxila na superfície da caulinita e a estrutura hexagonal do gelo, que permite um melhor crescimento da estrutura do gelo através das ligações de hidrogênio. Este mesmo estudo verificou que quartzo e calcita não são bons nucleantes de gelo e que precisam de 20 a 40% a mais de UR, em relação à URi da moscovita e caulinita.

Alguns estudos tem mostrado, principalmente na floresta Amazônica, que as partículas finas, que são compostas principalmente de MP orgânico secundário formado pela oxidação de VOCs e condesação de compostos semi-voláteis, atuam como Núcleo de Condensação de Nuvem (NCN) e gelo (CHEN et al., 2009; PÖSCHL et al., 2010; POHLKER et al., 2012; BERKEMEIER et al., 2014). Algumas espécies de micro-organismos, principalmente bactérias, também atuam como NCN e gelo (SUN e ARIYA, 2006; MÖHLER et al., 2007; SANTL-TEMKIV et al., 2013; MICHAUD et al., 2014). Porém a análise desses compostos e micro-organismos não será contemplada nesse estudo.

O processo de desativação das partículas pode ocorrer pela coagulação das partículas de Aitken (partículas com tamanho de 0,001 a 0,10  $\mu\text{m}$ ), que se encontra em concentrações muito altas em atmosferas poluídas e possuem baixa capacidade de nucleação de gelo. Outro mecanismo de desativação é por adsorção de gases como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2$ , que reduzem drasticamente a capacidade de nucleação. Ao estudar a produção de núcleos de gelo produzidos pela exaustão do propelente de foguete, PARUNGO e ALLEE (1978) notaram que o gás HCl atuava como inibidor da atividade nucleante das partículas de combustão (PRUPPACHER e KLETT, 1997; SZYRMER e ZAWADZKI, 1997).

A maioria das observações indica que as emissões de MP por fontes naturais são mais eficientes na nucleação do gelo do que o MP emitido por fontes antrópicas. Além disso, altos níveis de poluição, bem como algumas condições ambientais, podem alterar significativamente a capacidade nucleante do MP que está associada com a formação do granizo, pois a grande disponibilidade de agentes pode inibir o

processo pela limitada disponibilidade de água (SZYRMER e ZAWADZKI, 1997; MARTINS et al., 2009).

Dentro das nuvens (mistas) os cristais de gelo formados crescem às custas das gotículas de água circundantes, pois a pressão de saturação sobre o gelo é menor do que sobre a água líquida, proporcionando rápido crescimento dos cristais de gelo via difusão de vapor. A eficiência desse crescimento faz com que a pressão de vapor do ambiente diminua até se tornar insaturada em relação à água líquida, o que vai causar a evaporação das gotas líquidas super-resfriadas ou não. O crescimento via difusão de vapor ou deposição ocorrerá enquanto existirem gotas de água líquida para evaporar, sendo esse processo conhecido como o processo de Wegener-Bergeron-Findeisen (AYOADE, 1996; STORELVMO e TAN, 2015).

A formação do granizo depende das condições meteorológicas favoráveis e da presença e composição do MP, que serve de núcleo de condensação de nuvens e gelo. Por isso, este trabalho tem como objetivo caracterizar a ocorrência de tempestades de granizo, assim como avaliar a concentração e composição de íons e metais predominantes em amostras de granizo e material particulado atmosférico (MP) coletados na tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina e Argentina, com a finalidade de tentar compreender o papel local e remoto das emissões naturais e antrópicas sobre o desenvolvimento da fase sólida no interior das células convectivas.

Para atender ao objetivo proposto, este trabalho foi dividido em 3 capítulos e estão dispostos da seguinte maneira:

Capítulo 1: neste capítulo é apresentada a caracterização climatológica e a análise de tendência das variáveis meteorológicas (temperatura média, máxima e mínima do ar, umidade relativa média do ar, precipitação acumulada e incidências de granizo no período 1956 a 2016) realizada para a região de estudo, com a finalidade de caracterizar a ocorrência de tempestades de granizo e conhecer a evolução da frequência das incidências de granizo que ocorrem na região de estudo.

Capítulo 2: neste capítulo é apresentada a análise realizada do material particulado atmosférico coletado na região, nas frações fina (MP<sub>2,5</sub>) e grossa (MP<sub>2,5-10</sub>). Em ambas as frações foram determinadas as composições de metais (Al, Si, Ti, P, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, V, S e Zn), íons (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, CHOO<sup>-</sup> e C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e BC presentes, para auxiliar na

avaliação da contribuição das emissões naturais e antrópicas desses elementos e espécies, assim como destes, na formação dos núcleos de gelo na região da tríplice fronteira.

Capítulo 3: neste último capítulo é apresentado o procedimento estabelecido de coleta, limpeza, manuseio e armazenamento das amostras de granizo, bem como, a composição química de amostras de granizo coletadas na região. Foi avaliado o teor dos íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{CHOO}^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), metais e metaloides (Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, V e Zn) nas amostras, com a finalidade de avaliar o procedimento de armazenamento e limpeza das pedras de granizo, e principalmente a composição química dos granizos e as possíveis fontes de emissões naturais e antrópicas que possam estar contribuindo na composição e formação do granizo da região.

## CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO CLIMATOLÓGICA DA REGIÃO DE ESTUDO

### 1 INTRODUÇÃO

A formação de granizo em ambientes convectivamente instáveis é favorecida por inúmeros fatores, como o suprimento de umidade em baixos níveis, instabilidade baroclínica dos sistemas frontais, massas de ar instáveis localizadas, cisalhamento vertical do vento, baixa altura do nível de congelamento e derretimento, aumento da temperatura média e altura do nível de fusão, bem como topografia da região. Nas últimas décadas, o papel desses fatores no desenvolvimento de tempestades de granizo foi avaliado por diversos estudos regionais (por exemplo, DOTZEK et al., 2009; POČAKAL et al., 2009; GARCÍA-ORTEGA et al., 2011; ARAN et al., 2011; BERTHET et al., 2011; MANZATO, 2012; MOHR e KUNZ, 2013; SUWALA, 2013; MERINO et al., 2014; DESSENS et al., 2015; BANAFSHEH e GHADERI, 2016). Em geral, o monitoramento quantitativo do granizo e os estudos climatológicos têm sido bem-sucedidos na identificação dos padrões de ocorrência de tempestades de granizo. No entanto, a maioria dos trabalhos concentra-se em eventos de granizo na Europa (por exemplo, DESSENS, 1986; KOTINIS-ZAMBAKAS, 1989; KUNZ et al., 2009; SIOUTAS et al., 2009; WEBB et al., 2009; ECCEL et al., 2012; BALDI et al., 2014; ĆURIĆ e JANC, 2015; TUOVINEN et al., 2015; PUNGE e KUNZ, 2016) e América do Norte (por exemplo, CHANGNON, 1999; ETKIN e BRUN, 1999; BASARA et al., 2007; CAO, 2008; CINTINEO et al., 2012), com um número menor de artigos explorando eventos de granizo em outras regiões como África, Ásia, América do Sul e Oceania (por exemplo, STEINER, 1989; NIZAMUDDIN, 1993; PRIETO et al., 1999; SCHUSTER et al., 2005; ZHANG et al., 2008; XIE et al., 2010; MEZHER et al., 2012; FARAJZADEH e MOSTAFAPOOR, 2012; KAHRAMAN et al., 2016; LI et al., 2018; ZOU et al., 2018).

Devido a diferentes critérios, períodos, fonte de informação e heterogeneidade espacial das séries temporais, os estudos acima não foram bem-sucedidos em oferecer uma imagem global dos fenômenos de formação do granizo. Para preencher essa lacuna, estudos baseados em técnicas de sensoriamento remoto ofereceram uma nova perspectiva ao assunto (por exemplo, CECIL, 2009; LÓPEZ e SÁNCHEZ, 2009; BEDKA, 2011; MIKUŠ e MAHOVIĆ, 2013; FERRARO et

al., 2015; MELCON et al., 2016; NISI et al., 2016; PUSKEILER et al., 2016; NI et al., 2017). Com esses novos estudos baseados em satélite, áreas de intensa atividade de chuva de granizo foram reveladas, especialmente na África e na América do Sul. No entanto, essa nova climatologia global baseada em satélite ainda não está completa e depende fortemente de informações terrestres (PALENCIA et al., 2009; SÁNCHEZ et al., 2009) para validar a recuperação por satélite dos parâmetros das tempestades.

Além das técnicas de sensoriamento remoto, os estudos de modelagem numérica, fundamentais para a previsibilidade de tempestades, também receberam atenção da comunidade científica nos últimos anos e formam um segundo e importante *pool* de interesse (por exemplo, BRIMELOW e REUTER, 2009; BRIMELOW et al., 2002; CHATTERJEE et al., 2008; GARCÍA-ORTEGA et al., 2007; MANZATO, 2013; MOHR et al., 2015; SOKOL et al., 2016; PREIN e HOLLAND, 2018). Embora com menos estudos, a supressão de granizo e dados de seguradoras, também são áreas de interesse (por exemplo, DALEZIOS e SPANOS, 1995; SIMEONOV, 1996; SANCHEZ et al., 1998; MAUELSHAGEN, 2011; BRÁZDIL et al., 2016; DESSENS et al., 2016; PREIN e HOLLAND, 2018). No entanto, o sucesso desse tipo de estudo é altamente dependente de informações regionais sobre tempestades de granizo, como pretendemos explorar neste trabalho.

A região que compreende o Paraguai, nordeste da Argentina e sul do Brasil, possui condições atmosféricas potencialmente favoráveis para a formação de tempestades severas (BROOKS et al., 2003) e, conseqüentemente, a formação de granizo. Não raramente, o granizo formado dentro dessas tempestades severas na região pode atingir a superfície com tamanhos significativos, gerando perigo para a população (MARTINS et al., 2016). Um dos motivos pode ser a influência da posição e intensidade da corrente de jato subtropical de nível médio e do jato de baixo nível da América do Sul (SALLJ), que ocorrem na estação quente e transportam umidade da bacia amazônica para latitudes mais altas (ver GALLEGO et al., 2005; VERA et al., 2006; MONTINI et al., 2019). Outro fator é a presença da Cordilheira dos Andes, que consiste em uma grande barreira física que leva o ar polar e seco a níveis mais altos da atmosfera, e também a presença de jatos de alto nível associados a sistemas baroclínicos migratórios (BERRI et al., 1993; MARENGO et al., 2002; VERA et al., 2006; MARENGO et al., 2012). Além disso, no sul do Brasil, frequentemente as tempestades também estão associadas a sistemas frontais e

ciclones extratropicais (SINCLAIR, 1995). Os ciclones ocorrem ao longo do ano, mas sua influência é maior no inverno do que em outras estações e pode ser parcialmente explicada pela instabilidade baroclínica (GAN et al., 1991; MARTINS et al., 2016).

A região sul do Brasil sofre danos por granizo todos os anos, mas esse fenômeno é pouco estudado. Como ocorre muito rapidamente e em áreas muito localizadas, é difícil observar e relatar o fenômeno, principalmente em áreas pouco povoadas (CHANGDON, 1977; MARTINS et al., 2016). No entanto, esses eventos são muito destrutivos, com vários danos sociais e econômicos. No Brasil, existem 5 regiões com maior ocorrência de granizo, sendo a tríplice fronteira entre o Paraná, Santa Catarina e Argentina a principal região onde ocorre este evento na América do Sul (CECIL e BLANKENSHIP, 2012; MARTINS et al., 2016). Apesar do alto impacto que o fenômeno tem sobre a região, ainda não há climatologia e análise da evolução das incidências desses eventos destrutivos para essa região.

Considerando a importância de ampliar o número de estudos sobre granizo, principalmente em áreas ainda pouco estudadas, como a América do Sul, este primeiro capítulo tem como objetivo caracterizar a ocorrência de tempestades de granizo na região da tríplice fronteira entre Paraná, Santa Catarina e Argentina. Além disso, serão analisadas as tendências das variáveis climatológicas (temperatura média, máxima e mínima do ar, umidade relativa, precipitação acumulada e incidência de granizo) para o período de 1956 a 2016.

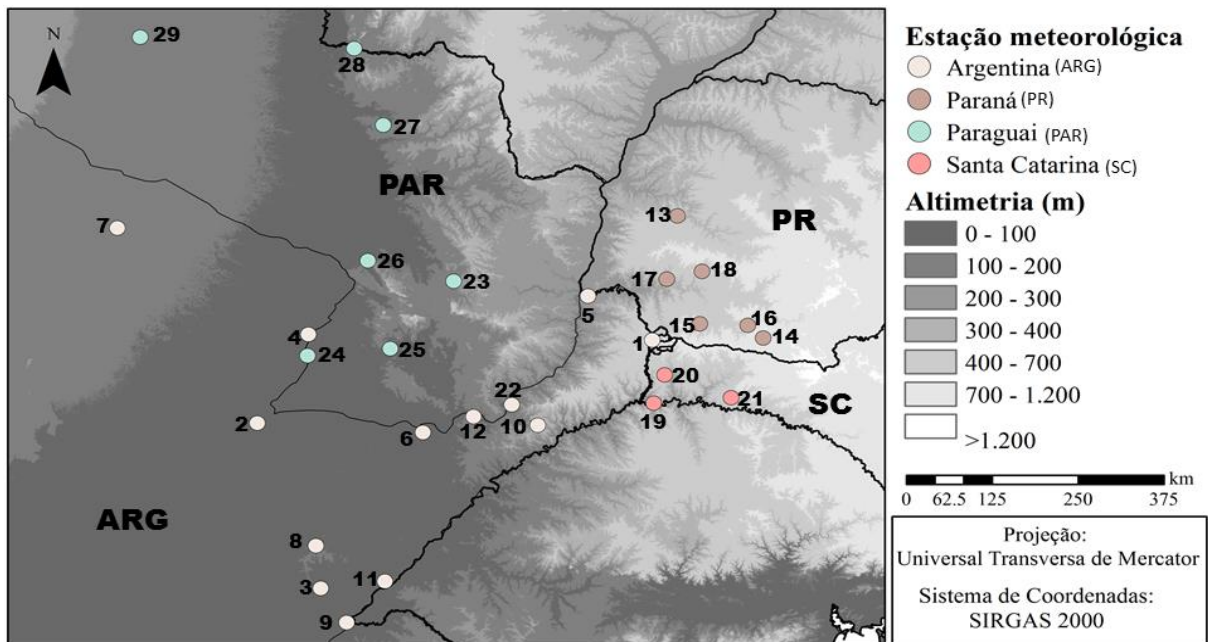
## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Área de Estudo e Dados das Estações Meteorológicas

A área de estudo inclui regiões do sul do Brasil (sudoeste do Paraná (PR) e oeste de Santa Catarina (SC)), nordeste da Argentina (ARG) e sul do Paraguai (PAR). O sul do Brasil e o nordeste da Argentina são regiões com maior incidência de granizo na América Latina. Nessas áreas, a incidência de granizo foi registrada por estações meteorológicas e, no Brasil, também pela Defesa Civil (MEZHER et al., 2012; MARTINS et al., 2016).

Dados de granizo e variáveis climatológicas (média, temperatura média máxima e mínima do ar, umidade relativa do ar, precipitação, velocidade e direção do vento) utilizadas neste estudo foram fornecidos por diversos institutos e organizações: no Paraná, pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) e o Sistema Meteorológico do Paraná (Simepar); em Santa Catarina, pelo Centro de Informações sobre Recursos Ambientais e Hidrometeorologia de Santa Catarina (Epagri/Ciram); na Argentina, pelo Instituto Nacional de Meteorologia da Argentina; e no Paraguai, pela Direção Nacional de Aeronáutica Civil (DINAC). A distribuição espacial das estações meteorológicas de superfície pode ser visualizada na Figura 3.

**Figura 3** - Localização das estações meteorológicas utilizadas no estudo.



Para garantir um período de dados relativamente longo e com qualidade aceitável e cobertura geográfica satisfatória, as estações foram selecionadas perto da área de estudo, no período de 1956 a 2016. No entanto, nem todas as estações têm um conjunto completo de dados desde 1956, e algumas tiveram suas atividades encerradas antes de 2016. Porém, foram mantidas neste estudo para fornecer uma melhor cobertura da região (ver Tabela 1).

Para os dados de granizo foram fornecidos o dia, mês e ano que foi observado o evento. No entanto, as tempestades de granizo apresentam alta variabilidade espaço-temporal e nem sempre são registradas por um único sistema de observação (BURCEA et al., 2016). Portanto, o número de eventos de granizo ocorridos na região de estudo é provavelmente maior que o número de eventos registrados e utilizados neste estudo, uma vez que as estações meteorológicas registram apenas eventos que ocorrem próximos a elas. Para as variáveis meteorológicas, cada ano foi avaliado individualmente, sendo excluídos meses com  $\geq 10$  dias ausentes. Da mesma forma, anos com mais de 10% dos dados ausentes foram descartados quando o cálculo envolveu média anual (ZHANG et al., 2008; BURCEA et al., 2016; SANTOS et al., 2018).

**Tabela 1** - Lista das 29 estações meteorológicas consideradas neste estudo, juntamente com os períodos correspondentes de registros das variáveis climatológicas (primeiro e último ano) e o número de anos disponíveis para a análise.

Estações Meteorológicas	Latitude /Longitude	Primeiro Ano	Último Ano	Duração	Variáveis <sup>f</sup>	
ARG <sup>a</sup>	(1) Bernardo de Irigoyen	-26,28/-53,66	1986	2016	31 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(2) Corriente Aero	-27,45/-58,83	1962	2016	55 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(3) Curuzu Cuatia Aero	-29,78/ -58,00	1973	2011	38 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(4) Formosa Aero	-26,20/ -58,16	1963	2016	53 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(5) Iguazu Aero	-25,66/-54,50	1960	2016	55 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(6) Ituzaingo	-27,58/ -56,66	1984	2016	33 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(7) Las Lomitas	-24,70/-60,66	1956	2016	61 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(8) Mercedes Aero	-29,18/-58,06	1956	2016	24 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(9) Monte Casero Aero	-30,26/ -57,66	1956	2016	61 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(10) Obera Aero	-27,48/-55,16	1991	2016	26 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(11) Pasos de Los Libre	-29,68/ -57,16	1956	2016	61 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(12) Posadas Aero	-27,36/-56,00	1957	2016	61 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
PR <sup>b</sup>	(13) Cascavel <sup>e</sup>	-24,53/-53,33	1976	2016	40 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(14) Clevelândia	-26,25/-52,21	1974	2012	36 anos	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(15) Francisco Beltrão	-26,05/-53,04	1974	2016	44 anos	1, 2, 3, 4, 5 e 8
	(16) Pato Branco	-26,07/-52,41	1979	2016	38 anos	1, 2, 3, 4, 5 e 8
	(17) Planalto	-25,42/-53,47	1975	2015	39 anos	1, 2, 3, 4, 5 e 8
	(18) Quedas do Iguaçu	-25,31/-53,01	1973	1998	25 anos	1, 2, 3, 4, 5 e 8
SC <sup>c</sup>	(19) Itapiranga	-27,17/-53,64	1987	2011	17 anos	2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(20) São Miguel do Oeste	-26,77/-53,50	1973	2016	17 anos	2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
	(21) Chapecó	-27,09/-52,63	1974	2016	43 anos	2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8
PAR <sup>d</sup>	(22) Encarnacion	-27,19/-55,50	1987	2016	23 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(23) San Juan Bautista	-26,40/-57,09	1987	2016	18 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(24) Pilar	-26,50/-58,17	1987	2016	22 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(25) Villarrica	-25,45/- 56,26	1987	2016	29 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(26) Asuncion	-25,16/- 57,38	1987	2016	29 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(27) Concepcion	-23,25/- 57,18	1987	2016	30 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(28) Puerto Casado	-22,17/- 57,56	1987	2016	26 anos	1, 4, 5, 6 e 7
	(29) Mariscal Estigarribio	-22,01/- 60,36	1987	2016	27 anos	1, 4, 5, 6 e 7

Fonte: <sup>a</sup>Instituto Nacional de Meteorologia da Argentina; <sup>b</sup>Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR)/Sistema Meteorológico do Paraná (Simepar), <sup>c</sup>Santa Catarina: Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina (Epagri/Ciram) e <sup>d</sup>Direção Nacional de Aeronáutica Civil (DINAC). <sup>e</sup>Os dados de incidência de granizo só foram computadas até 1998. <sup>f</sup>Variáveis Meteorológicas: (1) Temperatura média do ar; (2) Temperatura média máxima do ar; (3) Temperatura média mínima do ar; (4) Precipitação acumulada; (5) Umidade relativa do ar; (6) Velocidade do vento, (7) Direção do vento e (8) Granizo.

A taxa média anual de granizo em uma estação específica foi definida como o número médio de dias de granizo por ano, ou seja, o total de dias de granizo dividido pelo número de anos da série histórica (ZHANG et al., 2008).

Para a determinação da direção do vento foi utilizado o cálculo de frequência conforme equação 1 (DALLACORT et al., 2010; MUNHOZ et al., 2008; PITZ et al., 2013).

$$f(x) = \frac{n}{N} \times 100, \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde  $f(x)$  é a frequência em que determinada direção do vento ocorre,  $n$  é o número de ocorrência de uma determinada direção e  $N$  é o número total de observações.

## 2.2 Análise de Tendências

O teste não paramétrico de Mann-Kendall foi aplicado aos dados da análise de tendências para avaliar a evolução da frequência de incidência de granizo na região do estudo e também as variáveis climatológicas (MANN, 1945; KENDALL, 1975). Este teste tem sido amplamente utilizado para detectar tendências monotônicas em séries temporais e por ter baixa sensibilidade a quebras repentinas de dados, devido à falta de homogeneidade das séries temporais e também aceita valores ausentes (TABARI et al., 2011; HERMIDA et al., 2015; SANCHEZ et al., 2017). O valor fornecido pelo método determina o sinal de tendência, onde valores positivos indicam uma tendência para aumentar a ocorrência de granizo e sinal negativo indica a tendência de diminuir a incidência de granizo, e quanto maior o desvio de zero, maior a tendência dos dados (YENILMEZ et al., 2011). Se o p-valor resultante for menor que 0,05, a hipótese nula será rejeitada e a tendência será significativa.

Embora o teste de Mann-Kendall seja muito popular na pesquisa ambiental, há uma limitação relacionada à correlação serial, que aumenta a probabilidade de falsos positivos na detecção de tendências (YUE e WANG, 2004). Para lidar com essa limitação, um teste de Mann-Kendall modificado (HAMED e RAO, 1998) foi usado. Essa modificação inclui um fator de correção para o cálculo da variação que considera o tamanho da amostra se houver autocorrelação temporal.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

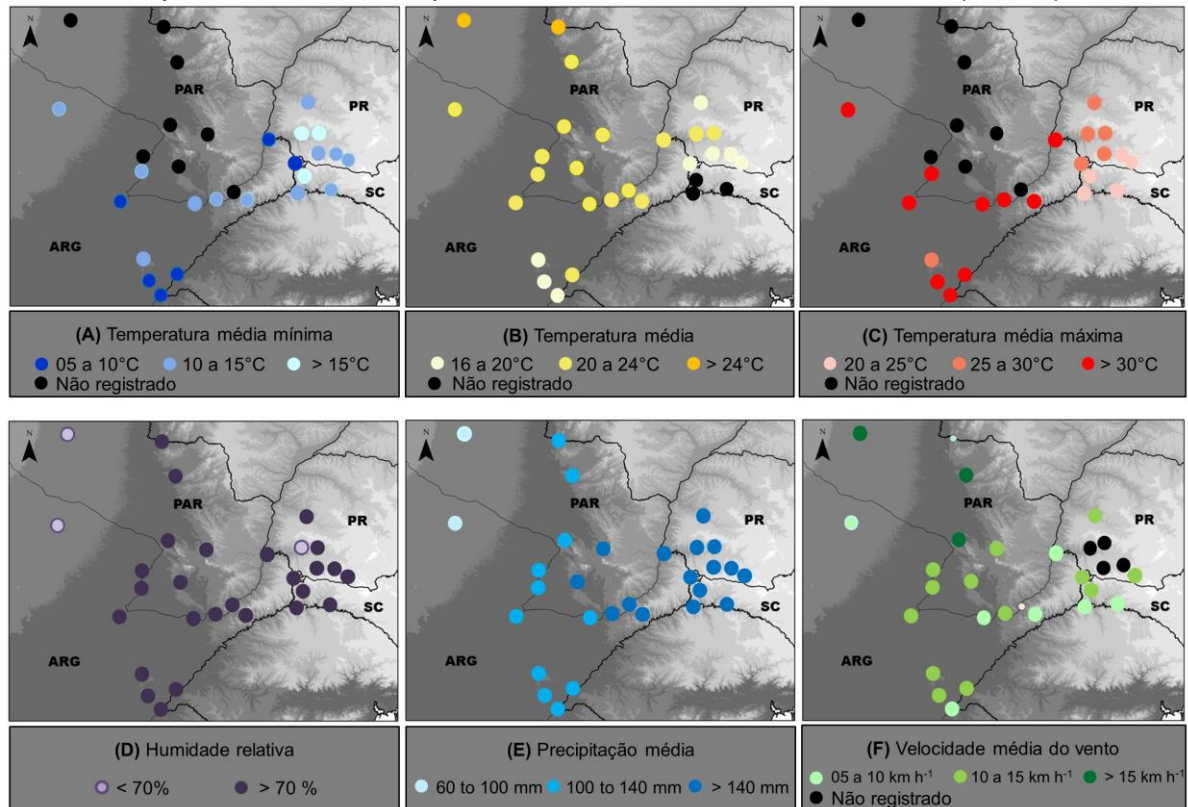
#### 3.1 Análise de Tendência

A Figura 4 mostra os valores médios para precipitação, umidade relativa, temperatura média do ar e velocidade média do vento para o período de 1956 a 2016. Nas Figuras 4A, B e C, observa-se que as estações meteorológicas localizadas na Argentina registraram as maiores temperaturas médias do ar, bem como as menores temperaturas médias do ar em toda a região do estudo. Essas condições favorecem a ocorrência de tempestades intensas e são frequentemente acompanhadas por quedas de granizo (CLARK e WEBB, 2013; PUNGE e KUNZ, 2016; MARTINS et al., 2016). NUÑEZ et al. (2008) observaram um aumento na temperatura média máxima do ar no nordeste da Argentina (+0,03 °C/década média) atribuído a mudanças na superfície.

A umidade relativa média mensal para a maioria das estações é superior a 70% (Figura 4D). As maiores médias mensais de precipitação (>140 mm) foram registradas no Paraná, Santa Catarina, nordeste da Argentina e parte do sul do Paraguai. As chuvas acumuladas variaram de 791,2 a 2239,5 mm, e a estação de Bernardo de Irigoyen (ARG) registrou os maiores valores, uma média mensal de 187,0 mm e uma média anual de 2239,5 mm. Os valores das médias acumuladas de precipitação são consideráveis e já foram observados por BARROS et al. (2000 e 2008). Esses autores identificaram mudanças na precipitação acumulada na América do Sul nas últimas décadas, e RE e BARROS (2009) observaram um aumento na precipitação extrema na região do estudo.

Esses aumentos na frequência de precipitação podem estar ligados ao aquecimento global (PENALBA e ROBLEDO, 2010; DOYLE et al., 2012) e a tendências gerais positivas de precipitação para o nordeste da Argentina, sul do Brasil e Paraguai, atribuídos principalmente ao El Niño. Além disso, também foi observado que há uma pequena contribuição de La Niña e da fase neutra (BARROS et al., 2008).

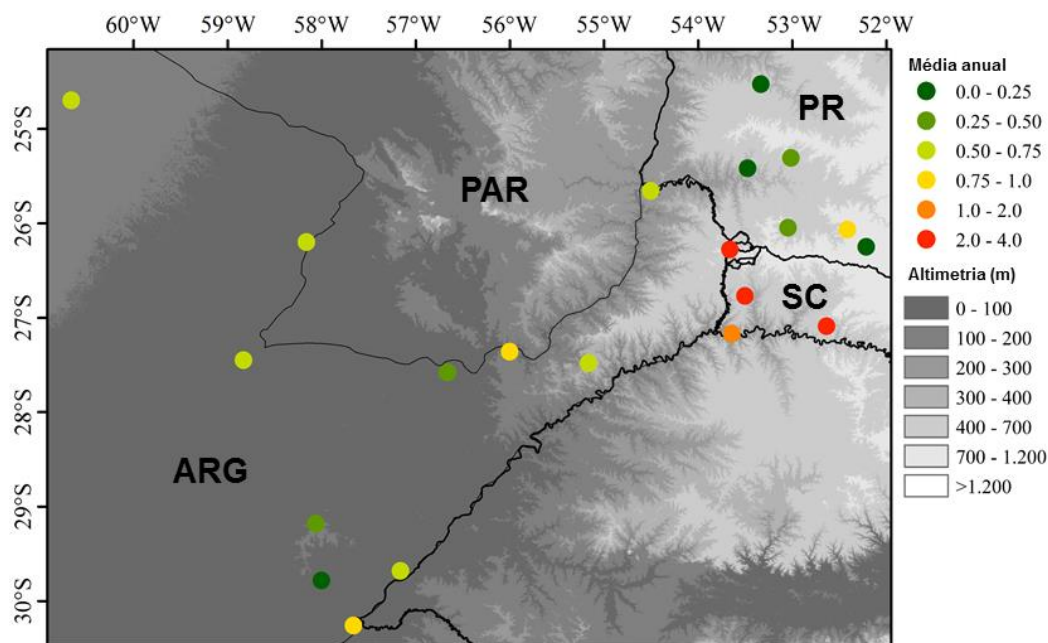
**Figura 4** - Média mensal das temperaturas do ar (A) mínima, (B) média e (C) máxima, (D) umidade relativa média (UR), (E) média mensal de precipitação, (F) média da velocidade do vento no período de 1956 a 2016. Os dados mais detalhados para cada variável podem ser visualizados na Tabela A (anexo).



A velocidade do vento na região de estudo variou de 5,4 km h<sup>-1</sup> a 21,9 km h<sup>-1</sup> (Figura 4F). As direções predominantes do vento são leste (estações da Argentina), sul (Paraguai), nordeste (Paraná) e sudeste (Santa Catarina).

A frequência média anual de incidência de granizo no período de 1956 a 2016 e seu padrão espacial podem ser vistos na Figura 5. Observa-se que as maiores frequências anuais ocorrem em Bernardo de Irigoyen (ARG) (3,6 dias ano<sup>-1</sup>). Esta estação fica a 815 m acima do nível do mar, na formação montanhosa que atravessa a província de Misiones, no nordeste da Argentina. As estações de Chapecó e São Miguel do Oeste, ambas localizadas na região oeste de Santa Catarina, registraram 3,3 dias ano<sup>-1</sup> e 2,7 dias ano<sup>-1</sup>, respectivamente. Para as demais estações, os valores médios anuais ficaram abaixo de 2,0 dias ano<sup>-1</sup>.

**Figura 5** - Mapa com a localização das 21 estações meteorológicas com registro na região de estudo, média anual dos eventos de granizo e o mapa hipsométrico (elevação em metros) do estado do Paraná, Santa Catarina, região sul do Paraguai e região nordeste da Argentina.



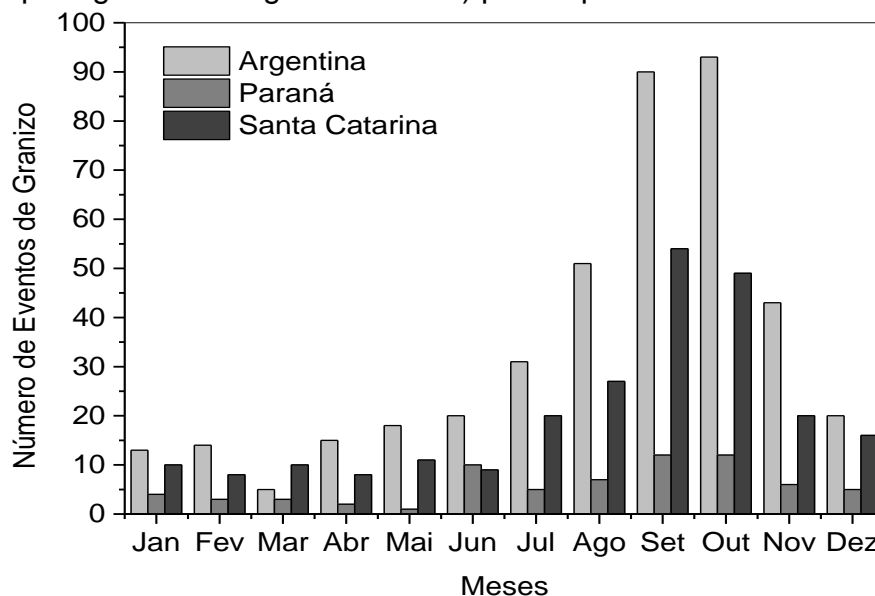
De 1960 a 2008, o valor médio de incidência de granizo da estação Bernardo de Irigoyen foi de 4,8 dias ano<sup>-1</sup>, o valor mais alto encontrado na Argentina. Durante o mesmo período, a estação La Quiaca, situada no extremo noroeste dos Andes, a uma altura de 3459 m, registrou o segundo valor mais alto (4,5 dias ano<sup>-1</sup>) (MEZHER et al., 2012). As estações de Chapecó (679 m) e São Miguel do Oeste (700 m) em Santa Catarina têm altitudes semelhantes às da estação Bernardo de Irigoyen e estão localizadas a menos de 200 km, sugerindo que a topografia pode ser um fator determinante para esses máximos na região. Como locais de altitudes mais altas, seriam regiões mais frias e, como efeito, o granizo que cai da base da nuvem passaria pelo ar mais frio e, ao mesmo tempo, que o caminho entre a base da nuvem e o solo seria mais curto, juntos, ambos os efeitos impediriam o granizo de derreter depois de deixar a nuvem.

No nordeste da Itália (GIAIOTTI et al., 2003), noroeste da Romênia (BURCEA et al., 2016) e nas regiões montanhosas da China, como o platô tibetano (ZHANG et al. 2008; LI et al., 2018; ZOU et al., 2018) a incidência de granizo ocorreu em áreas de maior altitude. Esses resultados da literatura, portanto, corroboram com os

obtidos neste trabalho. No entanto, a topografia por si só não explica a ocorrência de máximos, pois existem outras estações na região que estão em grandes altitudes, mas não mostram uma alta incidência de granizo. Por exemplo, a estação de Clevelândia localizada a 930 m de altitude (altitude mais alta entre as estações), registrou menos de 0,3 dias ano<sup>-1</sup> de granizo (Figura 5).

O padrão geral de eventos de granizo na região de estudo é mais alto no inverno e na primavera, respondendo por mais de 70% dos eventos anuais, corroborando com o padrão encontrado no nordeste da Argentina (MEZHER et al., 2012) e no sul do Brasil (MARTINS et al., 2016). Os meses com maior porcentual de eventos de granizo são os meses de setembro e outubro (Figura 6).

**Figura 6** - Variabilidade sazonal do número de eventos de granizo na Argentina (Estações meteorológicas de Bernardo de Irigoyen, Corrientes Aero, Curuzu Cuatia Aero, Formosa Aero, Iguazu Aero, Ituzaingo, Las Lomitas, Mercedes Aero, Montes Caseros Aero, Obera Aero, Pasos de Los Libres Aero e Posadas Aero), Paraná (Estações meteorológicas de Cascavel, Clevelândia, Francisco Beltrão, Pato Branco, Planalto e Quedas do Iguaçu) e Santa Catarina (Estações meteorológicas de Chapecó, Itapiranga e São Miguel do Oeste) para o período de 1956 a 2016.



Para determinar qualquer tendência significativa nos dados de incidência de granizo e variáveis meteorológicas (temperaturas médias, umidade média do ar e precipitação) foi selecionado o período de julho a dezembro (inverno e primavera), por ser o período com maior incidência de granizo. Nesse período, foi aplicado o teste de Mann-Kendall modificado, e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Na Tabela 2 é apresentado à análise de tendência anual dos eventos de granizo e na Tabela B (Anexo) para as demais variáveis meteorológicas.

Observa-se que, para as 21 estações que registraram dias de granizo, 8 apresentaram tendência negativa e 13 apresentaram tendência positiva, mas apenas 3 apresentaram tendência significativa (tendência negativa: Bernardo de Irigoyen e Curuzu Cuatia; tendência positiva: Montes Casero Aero). Para a estação Curuzu Cuatia (ARG), ao analisar a tendência anual de incidência de granizo, observa-se que a estação não apresenta uma tendência significativa. Isso se justifica, pois os eventos ocorrem entre os meses de julho e outubro nesta estação. Nas estações do Iguazu Aero (ARG) e Chapecó (SC), observou-se que o granizo também ocorre nas estações de verão e outono desde os anos 90. Na estação Oberá Aero (ARG) há uma tendência negativa anual significativa, devido à ausência de eventos ocorridos desde 2002.

Bernardo de Irigoyen (ARG), a estação com os maiores dias médios de granizo ( $3,6 \text{ dias ano}^{-1}$ ) da região de estudo, mostrou uma tendência negativa significativa para essa variável. Em 1998, esta estação teve o maior número de registros, 13 dias naquele ano, e apresentou um dos maiores acumulados de chuva, 2973,1 mm. Para esta estação, há também uma tendência crescente para as temperaturas médias do ar, bem como uma tendência positiva significativa para a precipitação. Esse comportamento sugere que tempestades ocorrem, mas tempestades de granizo podem não se formar ou os granizos derreterem antes de atingir a superfície, devido às temperaturas mais altas. XIE et al. (2008) analisaram dados de granizo no sudeste da China e observaram uma tendência negativa nos dias de granizo, devido ao aumento da altura de congelamento. Os autores atribuíram essa mudança ao aquecimento global. No platô tibetano desde 1980, observa-se que a atmosfera é mais quente e, com isso, ocorre um aumento na altura do nível de fusão, levando a um declínio no número de dias de granizo (ZOU et al., 2018). Essa região de estudo tem um clima semelhante ao do nosso estudo, ou seja, clima subtropical úmido com maiores volumes de chuva no verão, mas sem estação seca. Assim, sugere-se que a tendência negativa observada para Bernardo de Irigoyen possa estar associada ao aumento da altura de congelamento.

**Tabela 2** - Resultados da análise de tendência de Mann-Kendall modificado e sua significância (p-valor) para as variáveis climatológicas: temperatura média, máxima e mínima do ar, umidade relativa média do ar, precipitação acumulada e incidências de granizo para as estações do ano de maior ocorrência de eventos (inverno e primavera) e também para as incidências anuais de granizo, no período 1956 a 2016.

Estações Meteorológicas	Tendência Anual				Tendência (inverno e primavera)										
	Granizo		Granizo		<sup>a</sup> Tmed		<sup>b</sup> Tmax		<sup>c</sup> Tmin		<sup>d</sup> UR		<sup>e</sup> Precipitação		
	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	
ARG	(1) Bernardo de Irigoyen	<b>-3,35</b>	<b>0,001</b>	<b>-2,31</b>	<b>0,02</b>	3,06	0,76	-0,34	0,73	-1,59	0,11	1,43	0,15	<b>2,11</b>	<b>0,03</b>
	(2) Corrientes Aero	-0,65	0,52	-1,78	0,07	-1,31	0,89	0,83	0,40	<b>-3,02</b>	<b>2,00e<sup>-3</sup></b>	0,39	0,69	1,68	0,09
	(3) Curuzu Cuatia	-1,30	0,19	<b>-2,34</b>	<b>0,02</b>	<b>-4,05</b>	<b>5,06e<sup>-5</sup></b>	-1,10	0,27	<b>-2,69</b>	<b>0,01</b>	<b>3,41</b>	<b>6,46e<sup>-4</sup></b>	0,00	1,00
	(4) Formosa Aero	0,16	0,87	0,08	0,93	0,41	0,68	<b>2,72</b>	<b>0,01</b>	<b>-3,28</b>	<b>1,05e<sup>-3</sup></b>	1,38	0,17	1,95	0,05
	(5) Iguazu Aero	<b>2,05</b>	<b>0,04</b>	0,92	0,35	-1,22	0,22	<b>2,53</b>	<b>0,01</b>	<b>-4,12</b>	<b>3,83e<sup>-5</sup></b>	<b>2,32</b>	<b>0,02</b>	<b>3,12</b>	<b>1,82e<sup>-3</sup></b>
	(6) Ituzaingo	-1,47	0,14	-1,67	0,09	0,91	0,36	0,54	0,59	-0,56	0,57	<b>3,76</b>	<b>1,66e<sup>-4</sup></b>	1,15	0,25
	(7) Las Lomitas	1,66	0,09	1,31	0,19	<b>3,86</b>	<b>1,14e<sup>-4</sup></b>	<b>3,64</b>	<b>2,64e<sup>-4</sup></b>	<b>2,28</b>	<b>0,02</b>	-0,70	0,48	-0,60	0,55
	(8) Mercedes Aero	-1,25	0,21	-1,19	0,23	0,05	0,96	0,00	1,00	-1,81	0,07	0,54	0,58	0,81	0,42
	(9) Montes Caseros	<b>2,95</b>	<b>3,00e<sup>-3</sup></b>	<b>3,10</b>	<b>1,91e<sup>-3</sup></b>	1,23	0,22	<b>4,07</b>	<b>4,71e<sup>-5</sup></b>	<b>-5,05</b>	<b>4,46e<sup>-7</sup></b>	-0,53	0,60	0,83	0,40
	(10) Obera Aero	<b>-2,66</b>	<b>0,01</b>	-1,82	0,07	<b>2,38</b>	<b>0,02</b>	0,95	0,34	<b>2,82</b>	<b>4,76e<sup>-3</sup></b>	<b>3,39</b>	<b>6,88e<sup>-4</sup></b>	1,45	0,14
	(11) Paso Los Libres	1,96	0,05	1,52	0,13	-0,43	0,66	<b>1,04e<sup>+1</sup></b>	<b>2,82e<sup>-25</sup></b>	<b>-4,60</b>	<b>4,28e<sup>-6</sup></b>	1,05	0,29	-0,20	0,84
	(12) Posadas Aero	0,41	0,68	1,35	0,17	0,57	0,56	<b>4,30</b>	<b>1,73e<sup>-5</sup></b>	<b>-3,48</b>	<b>5,05e<sup>-4</sup></b>	<b>-2,72</b>	<b>6,56e<sup>-3</sup></b>	<b>2,83</b>	<b>4,57e<sup>-3</sup></b>
PR	(13) Cascavel	1,61	0,11	0,67	0,50	<b>4,88</b>	<b>1,03e<sup>-6</sup></b>	-1,55	0,12	-1,49	0,13	1,79	0,08	-1,26	0,21
	(14) Clevelândia	4,58	0,65	1,04	0,30	<b>3,53</b>	<b>4,12e<sup>-4</sup></b>	<b>3,68</b>	<b>2,30e<sup>-4</sup></b>	1,58	0,11	-1,51	0,88	0,43	0,67
	(15) Francisco Beltrão	2,04	0,05	1,15	0,25	1,65	0,09	1,74	0,08	1,12	0,26	0,69	0,49	0,56	0,57
	(16) Pato Branco	1,49	0,14	0,62	0,55	1,73	0,08	1,88	0,06	1,88	0,06	0,67	0,50	-1,06	0,29
	(17) Planalto	1,23	0,22	0,55	0,58	-0,07	0,95	0,83	0,41	0,11	0,99	1,53	0,12	0,41	0,68
	(18) Quedas do Iguaçu	0,53	0,59	0,68	0,50	1,99	0,05	1,18	0,24	0,90	0,37	0,22	0,82	0,80	0,42
SC	(19) Chapecó	<b>1,99</b>	<b>0,04</b>	0,98	0,33	-	-	<b>2,39</b>	<b>0,02</b>	<b>4,81</b>	<b>1,52e<sup>-6</sup></b>	0,03	0,97	0,93	0,35
	(20) Itapiranga	0,22	0,83	-0,28	0,77	-	-	0,56	0,57	0,56	0,57	<b>2,75</b>	<b>6,02e<sup>-3</sup></b>	<b>2,03</b>	<b>0,04</b>
	(21) São Miguel do Oeste	0,78	0,44	1,17	0,24	-	-	<b>2,99</b>	<b>2,77e<sup>-3</sup></b>	1,55	0,12	0,45	0,65	-0,10	0,92

<sup>a</sup>Tmed: Temperatura Média do Ar; <sup>b</sup>Tmax: Temperatura Máxima Média do Ar; <sup>c</sup>Tmin: Temperatura Mínima Média do Ar; <sup>d</sup>Umidade Relativa Média do Ar; <sup>e</sup>Precipitação Acumulada Anual.

Para a estação Curuzu Cuatia (ARG), há também uma tendência negativa significativa para o granizo (inverno e primavera), provavelmente porque essa estação não registra o evento desde 1986. As temperaturas médias (média e mínima) apresentaram tendência negativa significativa. No entanto, a estação Montes Caseros (ARG) apresentou uma tendência positiva significativa para o granizo e a temperatura máxima, e tendência negativa significativa para a temperatura mínima do ar.

A estação de Chapecó, uma das estações com maior média de eventos anuais (3,3 dias ano<sup>-1</sup>), apresentou uma leve tendência positiva para o granizo (inverno e primavera), e uma tendência positiva significativa para a temperatura máxima e mínima do ar. Essas tendências positivas sugerem que o aumento da temperatura média da superfície afeta a altura do nível de congelamento (DESSENS e FRAILE, 1994). Esse aumento na altura do nível de fusão pode reduzir a população de pedras menores, mas aumentar a incidência de pedras maiores (HERMIDA et al., 2015). Na Suíça (WILLEMSE, 1995) e França (DESSENS, 1995), foi observada uma correlação significativa entre granizo e temperaturas mínimas do ar e eles verificaram que aumentos nessas médias de temperatura podem contribuir para a ocorrência de granizo.

Em geral, as estações que apresentaram as maiores médias de incidência anual de granizo (Bernardo de Irigoyen (ARG), Chapecó (SC), Itapiranga (SC) e São Miguel do Oeste (SC)) estão localizadas em altitudes elevadas. Em relação à análise anual de tendências, a estação Bernardo de Irigoyen (ARG) apresentou uma tendência negativa significativa e Chapecó (SC) uma tendência positiva significativa. As estações de Itapiranga (SC) e São Miguel do Oeste (SC) não apresentaram tendência significativa para a incidência de granizo. Estudos focando flutuações nas incidências de granizo nos Estados Unidos da América sugeriram que as tendências podem diminuir/aumentar em determinados locais, causados por influências locais na atividade das tempestades (HUFF, 1964; CHANGNON e SCHICKEDANZ, 1969; CHANGNON e CHANGNON, 2000).

Uma análise sinótica foi realizada para três eventos de granizo na região da tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina e Argentina, nos anos de 2003 (evento 1), 2012 (evento 2) e 2016 (evento 3) por BEAL et al., (2019). Os campos sinóticos mostraram a influência de um ciclone extratropical localizado no Oceano Atlântico antes (evento 1) e depois (evento 2) da queda do granizo. Os autores observaram

também que um sistema de superfície continental de baixa pressão semelhante em posição e intensidade estava atuando na região durante os três eventos, bem como a influência de jatos de baixo nível da América do Sul (SALLJ) e frentes frias. A análise mostrou a influência do cisalhamento vertical do vento, que tem um efeito positivo na formação do granizo em convecções profundas, porque esses ventos fortes inclinam as correntes ascendentes que sustentam o granizo dentro da nuvem, permitindo o crescimento e a queda de grandes pedras com grande potencial destrutivo. Os três casos analisados sugerem que existe uma ação combinada dos sistemas atmosféricos que, em associação com a topografia da região, promove o desenvolvimento de tempestades severas de granizo. Há evidências de que a combinação de algumas ou todas as condições atmosféricas, incluindo SALLJ, instabilidade termodinâmica local, sistemas frontais e fortes ventos de nível superior, criam um ambiente favorável para a formação de granizo em convecção profunda. Essa combinação envolve o transporte de calor e umidade de regiões tropicais, divergência de alto nível e forte cisalhamento direcional do vento.

## 4 CONCLUSÃO

Este estudo fornece uma análise da climatologia e tendência de eventos de granizo ocorridos na região da tríplice fronteira entre o Paraná, Santa Catarina e Argentina. A climatologia e a análise de tendências se estenderam do período de 1956 a 2016 com dados registrados e fornecidos por 29 estações meteorológicas, das quais 21 estações registraram a ocorrência de dias de granizo na região.

A região do estudo mostra uma tendência à concentração de chuvas nos meses de verão, sem estação seca. A estação Bernardo de Irigoyen (ARG) apresenta os maiores acumulados de chuvas, tanto na média mensal quanto no acumulado, valores acima de 180 mm e 2200 mm, respectivamente. As estações localizadas na Argentina possuem as maiores médias de temperatura máxima e as mais baixas temperaturas mínimas do ar, o que favorece a formação de tempestades intensas e, conseqüentemente, a formação de granizo.

As médias da incidência de granizo acima de 2,6 dias ano<sup>-1</sup> foram registradas em Bernardo de Irigoyen (ARG), seguido por Chapecó (SC) e São Miguel do Oeste (SC), que podem estar relacionados à topografia da região combinada com outros fatores ainda não explorados na literatura científica. Esses eventos ocorrem com mais frequência no final do inverno e na primavera, principalmente nos meses de setembro e outubro.

A análise de tendências para os eventos de granizo, para o período de maior incidência desses eventos (inverno e primavera), não mostrou para a maioria das estações tendências estatisticamente significativas para as séries analisadas. Apenas uma estação na Argentina (Montes Caseros) apresentou uma tendência positiva e significativa na incidência de granizo. As estações de Bernardo de Irigoyen e Curuzu Cuatia apresentaram uma tendência negativa significativa que pode indicar um aumento na altura de congelamento, possivelmente devido ao aumento da temperatura do ar, que pode ser resultado do aquecimento global.

## **CAPÍTULO 2 - MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E SUA INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO GRANIZO**

### **1 INTRODUÇÃO**

Gases e partículas interagem física e quimicamente na atmosfera, mantendo o equilíbrio radiativo do planeta e as propriedades químicas da atmosfera (SEINFELD e PANDIS, 2006). Dependendo das propriedades ópticas do material particulado atmosférico (MP), estas podem ocasionar o aquecimento ou resfriamento da temperatura da superfície terrestre de forma direta ou indireta (ISAKSEN et al., 2009). De forma direta, podem causar o espalhamento e absorção da radiação, enquanto, de forma indireta podem ser núcleos de condensação de nuvens (NCN) ou gelo. Portanto, o MP tem grande impacto no clima global e o ciclo hidrológico do planeta (SEINFELD e PANDIS, 2006; ANDREAE, 2007; BOUCHER et al., 2013).

O MP é constituído de vários elementos e espécies inorgânicos e orgânicos provenientes de diversas fontes, e que dependendo das condições atmosféricas podem se encontrar na forma aquosa ou sólida e em equilíbrio termodinâmico com outros compostos presentes no meio (SEINFELD e PANDIS, 2006; FOUNTOUKIS e NENES, 2007). Seu ciclo atmosférico envolve os processos de emissão, transformações mecânicas, físicas e químicas e, posteriormente deposição. Muitas dessas partículas, que possuem composição e tamanho adequados, e higroscopicidade, atuam na nucleação de gotas e de gelo, estando intimamente ligados com o ciclo de vida das nuvens (ROGERS e YAU, 1989; KOREN et al., 2008).

Se houver uma alteração na concentração do MP haverá uma alteração na concentração das gotas de nuvem e para uma mesma quantidade de água líquida, um aumento na concentração do MP irá diminuir o raio efetivo e aumentar a concentração de gotas ou cristais de gelo (FOUNTOUKIS e NENES, 2007). Em ambientes limpos os processos de colisão/coalescência e de precipitação vão ocorrer em nuvens com gotas ou cristais com raios efetivos entre 10  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$  e temperatura média maior que  $-10^{\circ}\text{C}$ . Já em ambientes poluídos a colisão/coalescência entre hidrometeoros deixam de ocorrer, a difusão de vapor fica

mais significativa, mesmo em nuvens com temperaturas mais baixas (ROSENFELD e WOODLEY, 2003; MARTINS et al., 2011).

Estudos vêm sendo realizados no mundo para compreender o impacto do MP na microfísica das nuvens e alguns trabalhos mostram que a ativação das partículas é mais difícil durante eventos de queima de biomassa (RISSLER et al., 2006; LATHAM et al., 2013; ZHANG et al., 2014). ANDREAE et al. (2004) mostraram que MP provenientes de queimadas modificam o perfil vertical de raio de gotas em nuvens. Substâncias como o *Black Carbon* (BC), em geral emitidos por queima de combustíveis ou biomassa, não são bons nucleantes, a não ser que sejam revestidos de compostos com alta capacidade higroscópica (DEMOTT et al., 1999; FAN et al., 2012). Já os óxidos metálicos possuem alta capacidade de nucleação e os sais puros precisam de temperaturas muito baixas para nuclear (PRUPPACHER e KLETT, 1997).

O MP contribui para fortalecer ou suprimir a formação das nuvens dependendo da sua composição e das condições meteorológicas (KOREN et al., 2008), influenciando o regime de chuvas ou a formação de granizo em determinada região. A tríplice fronteira entre Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina tem mostrado ser uma região com acumulados de chuva significativos e a região do Brasil com os mais altos índices de incidência de granizo (MARTINS et al., 2016; BEAL et al., 2019), porém nenhum estudo sobre a composição química do MP foi realizado na região.

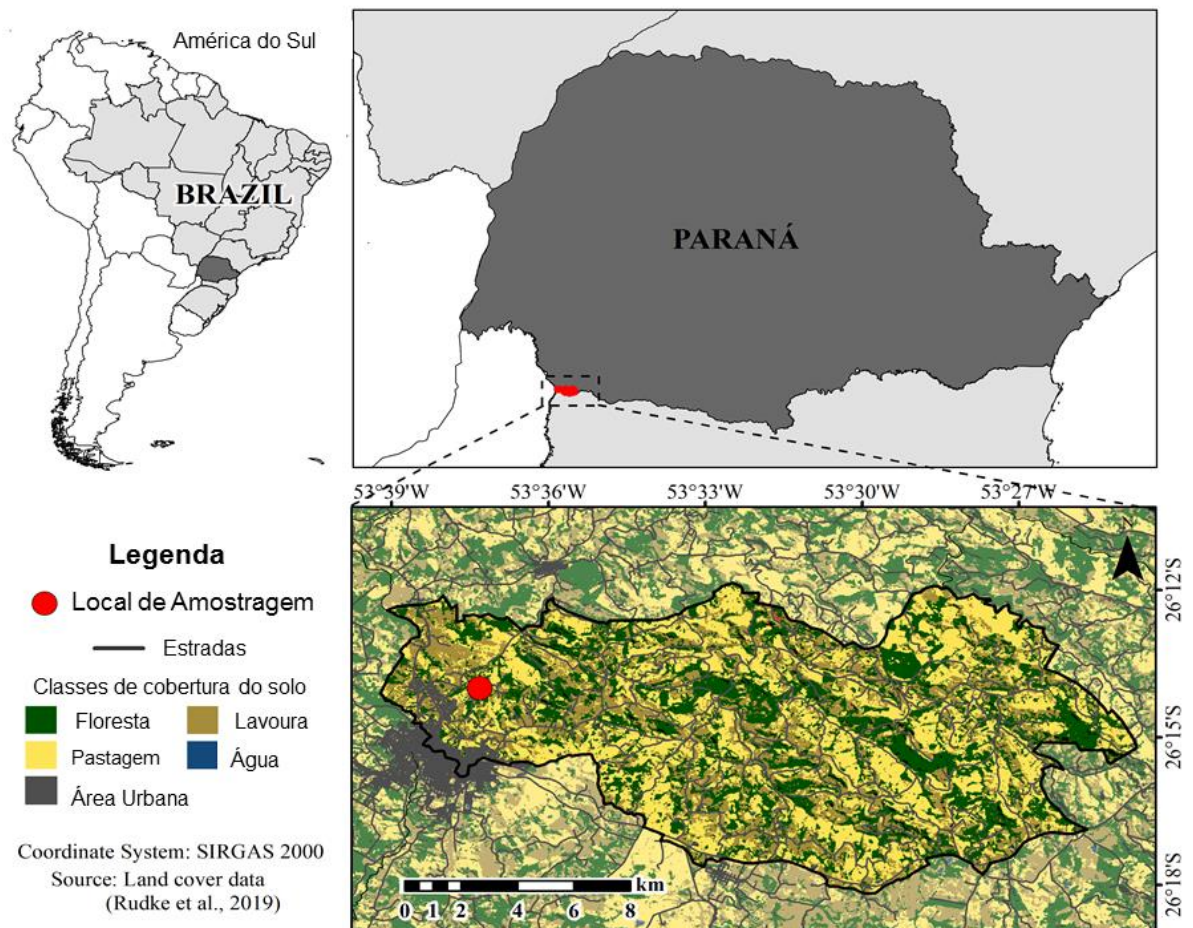
Para tentar entender o papel do MP e sua composição química na formação do granizo na região da tríplice fronteira entre Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina, amostras do material particulado atmosférico nas frações fina (MP<sub>2,5</sub>) e grossa (MP<sub>2,5-10</sub>) foram coletadas, e análises para determinar a composição elementar (Al, Si, Ti, P, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, V, S e Zn) e íons (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, CHOO<sup>-</sup> e C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foram realizadas para posteriormente se inferir sobre as possíveis fontes de emissão.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Área de Estudo

A amostragem do MP foi realizada na área rural do município de Barracão na região sudoeste do Paraná (Figura 7, latitude/longitude: -26,23/-53,62). O ponto de coleta fica próximo à área urbana de Baracão (PR), Dionísio de Cerqueira (SC) e Bernado de Irigoyen (ARG). A região possui como atividades principais a agricultura, pecuária e o comércio. Também possui vários fragmentos de florestas.

**Figura 7** - Localização geográfica do local de amostragem.



## 2.2 Metodologia

### 2.2.1 Coleta do Material Particulado Atmosférico (MP)

A coleta do MP foi realizada no período de 11 de setembro a 10 de outubro de 2017 e, a coleta foi realizada em períodos de 24 horas (ANDRADE et al., 2012; MARTINS et al., 2012; VARRICA et al., 2013; MIRANDA et al., 2017).

Para a coleta do MP foi utilizado um amostrador de ar dicotômico Partisol 2000i-D (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, EUA) que possui fluxo de ar total de  $16,7 \text{ L min}^{-1}$ , sendo  $15 \text{ L min}^{-1}$  para a fração fina ( $\text{MP}_{2,5}$ ) e  $1,7 \text{ L min}^{-1}$  para a fração grossa ( $\text{MP}_{2,5-10}$ ). Foram coletadas simultaneamente as frações fina e grossa do MP, utilizando filtros de PTFE (PALL Corporation) de 47 mm de tamanho e porosidade de  $2 \mu\text{m}$  (MOREIRA et al., 2018). Antes e após a amostragem, os filtros foram pesados em balança microanalítica, modelo MX5 (Mettler Toledo, EUA), com precisão de  $1 \mu\text{g}$  e descarregado eletrostaticamente, através de um neutralizador de carga estática Haug (Mettler Toledo, EUA). A sala de pesagem foi mantida em  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  de temperatura e  $45 \pm 3\%$  de umidade relativa (SILVA et al., 2010; ALBUQUERQUE et al., 2012; ANDRADE et al., 2012; CAVICCHIOLI et al., 2014; VIEIRA-FILHO et al., 2016; HETEM e ANDRADE, 2016).

### 2.2.2 Análise dos Íons

Para a análise dos íons foi realizada uma extração utilizando 10 mL de água ultrapura ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ), agitação mecânica contínua por 60 minutos e posterior filtração com membrana de  $0,22 \mu\text{m}$  da marca Filtrilo (Colombo, PR, Brasil) e estas foram mantidas congeladas até a análise (ANDRADE et al., 2012; MIRANDA et al., 2012; VIEIRA-FILHO et al., 2016). A análise cromatográfica foi realizada utilizando um cromatógrafo de íons Metrohm 850 Professional IC (Herisau, Suíça) com amostrador automático 863 Compact Autosampler, para cátions e 861 Compact Ion Chromatography para ânions. Para a determinação de cátions foi utilizada a coluna Metrosep C4-150 ( $150 \times 4,0 \text{ mm}$ ) e como eluente  $2,70 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido oxálico com vazão de  $1,00 \text{ mL min}^{-1}$ . Para os ânions foi utilizada a coluna Metrosep A Supp 5 ( $250 \times 4,0 \text{ mm}$ ), como eluente  $4,00 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/1,00 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$ .

com vazão de  $0,70 \text{ mL min}^{-1}$  e como regenerante foi utilizado  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $100 \text{ mmol L}^{-1}$  e água deionizada com vazão de  $0,80 \text{ mL min}^{-1}$  (VIEIRA-FILHO et al., 2016).

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram estimados para os cátions utilizando a razão de três vezes o desvio padrão de dez brancos, dividido pela inclinação da curva analítica e dez vezes o desvio padrão de dez brancos, dividido pela inclinação da curva analítica para o LD e LQ, respectivamente (LONG e WINEFORDNER, 1983). Para os ânions, o LD foi estimado utilizando a razão de três vezes o desvio padrão do intercepto, dividido pelo valor da inclinação da curva analítica, e o LQ foi estimado utilizando a razão de 10 vezes o desvio padrão do intercepto, dividido pelo valor da inclinação da curva analítica (ANVISA, 2003).

### 2.2.3 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X dispersivo em energia, modelo EDX 700 (Shimadzu Corporation, Divisão de Instrumentos Analíticos, Tóquio, Japão) que opera a 5–50 kV e  $1\text{--}1.000 \mu\text{A}$ , usando um tubo Rh de baixa potência. A radiação de raios-X característica foi medida com um detector Si (Li) com  $30 \text{ mm}^2$  de área ativa e 165 eV de resolução (ANDRADE et al., 2012; MIRANDA et al., 2017; ANDRADE et al., 2017).

O detector de silício ativado com lítio Si (Li) possui sensibilidade para medida de fótons com energia entre 1 e 20 keV, acoplado a um sistema eletrônico com multicanal de 2048 canais capaz de quantificar simultaneamente os elementos desde o Na até o Pb. Para remoção da radiação da linha L do feixe de raios X do tubo de ródio, de energia próxima de 2,6 keV, um filtro de alumínio foi colocado entre o feixe e a amostra, melhorando o limite de detecção dos elementos com energia igual ou menor que 2,6 keV. O diâmetro do feixe de raios X é definido por um colimador de 10 mm, garantindo a irradiação de uma área representativa e homogênea da amostra. O tempo vivo, quando o detector está de fato contando os fótons incidentes, foi de 960 segundos, ajustando-se a corrente para manter o tempo morto em 20%. Desta forma, fixa-se a taxa de contagem, obtendo-se ao final o

mesmo número total de fótons contados em cada espectro. Esse mecanismo permite melhorar o LD dos elementos presentes em amostras menos carregadas.

Os espectros de contagem por energia de raios-X foram obtidos e convertidos em concentração para cada elemento utilizando o programa WinQXAS (Windows Quantitative X-ray Analysis System; IEAA, 2017) (DA SILVA et al., 2010; ANDRADE et al., 2012, 2017; DOS SANTOS et al., 2013; GALVÃO et al., 2014; MIRANDA et al., 2017; ANDRADE et al., 2017; MOREIRA et al., 2018; NOGUEIRA et al., 2019).

A calibração do equipamento é realizada utilizando padrões alvos da marca Micromatter™ Technologies Inc. (Surrey, BC, Canadá) com incerteza nominal de 5%. Os LD e o LQ foram calculados utilizando três e dez vezes, respectivamente o número de contagem proveniente da irradiação dos brancos. Como as contagens de fundo do espectro seguem uma distribuição de Poisson, a incerteza para o valor de N contagens é  $\sqrt{N}$  (AIGINGER e WOBRAUSCHEK, 1985), portanto o LD e o LQ foram calculados conforme equações 2 e 3.

$$LD_{N(Z)} = 3\sqrt{N} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$LQ_{N(Z)} = 10\sqrt{N} \quad \text{Eq. (3)}$$

Os LD e LQ também foram calculados em termos de concentração, conforme a equação 4 para um volume médio de 20,29 m<sup>3</sup> para a fração fina e 2,26 m<sup>3</sup> para a fração grossa, área de 11,94 cm<sup>2</sup>, corrente de excitação de 788  $\mu$ A e  $\Delta t$  de 960 s.

$$m(Z) = \left( \frac{N(Z)}{R(Z) \times I \times \Delta t} \times A \right) / V \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde,  $m(Z)$  é a concentração em massa ( $\mu$ g m<sup>-3</sup>), O  $N(Z)$  é o  $LD_{N(Z)}$  e  $LQ_{N(Z)}$ ,  $R(Z)$  é o fator resposta, o  $I$  a corrente de excitação do tubo de raios X e o  $\Delta t$  é o tempo vivo de irradiação.

#### 2.2.4 Black Carbon

A determinação da concentração de BC foi realizada utilizando o método de refletância de luz, que consiste na absorção de luz pelo BC (ANDRADE et al., 2012; LACK et al., 2014; HETEM e ANDRADE, 2016; MOREIRA et al., 2018). As análises foram realizadas utilizando um refletômetro (Diffusion Systems Ltd. Model 43 (M43D), Londres, Reino Unido) que é composto de um fotosensor, placa padrão com padrão branco e cinza e uma cabeça de medição; e o padrão cinza é composto de particulados de origem urbana. Este método não mede 100% do *Black Carbon* presente na amostra e recomenda-se o uso do termo *Black Carbon* Equivalente (BCe) quando se mede a massa de carbono derivado do coeficiente de absorção (PETZOLD et al., 2013; LACK et al., 2014). Dessa forma, é o termo utilizado nesse trabalho para expressar a medida de BC realizada.

Com a obtenção das medidas de refletância, a concentração de BCe em  $\mu\text{g m}^{-3}$  foi calculada utilizando a equação 5, que abrange uma faixa de refletância de 2% a 94% (HETEM e ANDRADE, 2016).

$$BCe = \frac{\left( 0,3724 \times e^{\left( 5,52 - \frac{0,51}{\ln(R)} \times e^{(0,84 \times \ln(R))} \right)} \times A \right)}{V} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, o BCe é a concentração de *Black Carbon* equivalente em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , o R é a refletância (%), o  $e$  é a função exponencial, o valor de 0,3724 equivale a proporção entre o carbono elementar e o carbono total, o A é a área do filtro ( $\text{cm}^2$ ) e o V o volume de ar amostrado ( $\text{m}^3$ ).

#### 2.2.5 Modelo Termodinâmico - ISORROPIA II

Na atmosfera, muitos compostos químicos podem existir nas fases gasosa, líquida ou sólida (denominada as duas últimas de particulado ou aerossol). Para entender o particionamento das espécies entre essas fases é necessária uma análise das propriedades termodinâmicas do MP. Como a água é o solvente mais

importante para os constituintes das partículas e gotas, também será dada atenção às soluções aquosas (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O ISORROPIA II é um modelo termodinâmico que determina um conjunto de subsistemas e resolve o estado de equilíbrio utilizando o método de potencial químico, onde através de substituições sucessivas, o código resolve analiticamente o maior número possível de equações e as reações de equilíbrio restantes são resolvidas numericamente com bisseção para estabilidade. Para reduzir o ponto de deliquescência da fase particulada, o modelo usa a umidade relativa de deliquescência mútua (URDM) de soluções de partículas de sal multicomponentes, que possibilita aperfeiçoar o processo de transição entre as fases particulada e gasosa dos compostos, proporcionando maior robustez aos resultados (FOUNTOUKIS e NENES, 2007). Os coeficientes de atividade da água utilizado no modelo são extraídos do modelo E-AIM – Extended Aerosol Inorganic Model - (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>).

O modelo ISORROPIA II divide as espécies em três fases, gasosa ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), líquida ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ ,  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e sólida ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

A solução da partição do equilíbrio químico (aerossóis e gases) pode ser obtida a partir de duas classes de problemas, direta e reversa. A direta consiste de reações no sentido dos reagentes para os produtos e utiliza a concentração dos gases precursores das partículas. Já a solução reversa, utiliza as concentrações extraídas do MP amostrado, resolvendo as reações no caminho inverso (FOUNTOUKIS e NENES, 2007). Neste trabalho foi utilizada a solução reversa.

Além de calcular as concentrações no equilíbrio, o modelo prediz quais espécies podem existir na forma de gás ou partícula. O MP pode ser prescrito no modelo como termodinamicamente estável ou metaestável. No modo estável, os sais precipitam em condições de supersaturação, e neste caso, o MP pode estar em fase líquida, sólida ou ambas. No modo metaestável, os sais não precipitam em condições de supersaturação e, portanto, configura-se uma solução aquosa (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O ISORROPIA II considera as reações químicas entre  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes na atmosfera, calcula os seus respectivos

coeficientes de atividade e umidades relativas de deliquescência, mútuas ou não. Através das possíveis reações de equilíbrio, verificam-se todas as espécies que podem existir no MP e qual fase esta se encontra (sólida ou aquosa) (MELLON, 2009). Na Tabela 3 têm-se as reações de equilíbrio consideradas no ISORROPIA II.

As umidades de deliquescência de alguns sais inorgânicos (FOUNTOUKIS e NENES, 2007) foram utilizadas para o cálculo realizado pelo ISORROPIA II, para prever os possíveis compostos constituintes do MP, e também para a análise dos resultados obtidos.

**Tabela 3** - Reações relativas às constantes de equilíbrio consideradas no ISORROPIA II.

$\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (R1)	$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ (R16)
$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq})$ (R2)	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (R17)
$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (R3)	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ (R18)
$\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ (R4)	$\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ (R19)
$\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{aq})$ (R5)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R20)
$\text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R6)	$\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ (R21)
$\text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq})$ (R7)	$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (R22)
$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R8)	$\text{KHSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ (R23)
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (R9)	$\text{KNO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R24)
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ (R10)	$\text{KCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ (R25)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (R11)	$\text{MgSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (R26)
$\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ (R12)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R27)
$\text{NaNO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R13)	$\text{MgCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ (R28)
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g})$ (R14)	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (R29)
$\text{NaHSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ (R15)	

Os dados de entrada utilizados no modelo foram às concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) das espécies  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , determinadas nas

amostras de MP, temperatura (Kelvin) e umidade relativa. Os dados de temperatura e UR para o período de amostragem (11/09 a 10/10/2017) foram fornecidos pela estação meteorológica do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) localizada na cidade de Francisco Beltrão. A estação mais próxima do local de amostragem, a estação de Bernardo de Irigoyen não possui os dados para o período todo. Por isso o teste t-Student foi utilizado para verificar a semelhança entre as médias e constatou-se que a um nível de significância de 95%, as médias de ambas as variáveis e estações são semelhantes. Foram utilizados os dados médios, que não representam a variação temporal, pois são os únicos dados disponíveis, mas optou-se por utilizá-los da mesma forma como uma primeira abordagem. Também cabe ressaltar que no período de 30/09 a 10/10 houve volume considerável de chuva.

#### 2.2.6 Modelo Receptor - Fatoração de matriz positiva (PMF)

O modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) foi utilizado neste estudo com o objetivo de identificar e quantificar a contribuição das fontes que deram origem aos elementos encontrados no MP coletado na tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina. A análise das variáveis pelo método de componentes principais também foi avaliada, porém não gerou resultados satisfatórios. O PMF é indicado para a análise de dados ambientais, pois incorpora as incertezas das variáveis associadas às medidas e é um método mais realista, pois força todos os valores nos perfis de contribuição da solução a não serem negativos, como acontece com a análise de componentes principais (PAATERO e TAPPER, 1994; HIEN et al., 2005; REFF et al., 2007). Outra vantagem do PMF é a capacidade de lidar com dados ausentes e abaixo do limite de detecção, ajustando as estimativas de erro correspondentes (POLISSAR et al., 1998; LIU et al., 2005; NORRIS et al., 2014).

Os modelos receptores de múltiplas variáveis como o PMF são empregados para verificar padrões em amostras ambientais. O PMF decompõe a matriz de dados de concentração das espécies em duas matrizes, a contribuição de fatores e perfil de fatores. Sendo que os perfis de fatores precisam ser interpretados para a identificação dos tipos de fonte que podem estar contribuindo para a amostra (PAATERO e TAPPER, 1994; NORRIS et al., 2014).

Diferenças significativas nos perfis dos fatores entre as execuções do modelo podem ser causadas por transformações químicas ou mudanças no processo. Essa variabilidade pode ser estimada utilizando três métodos: a análise Bootstrap (BS) que identifica se há um pequeno conjunto de observações que podem influenciar desproporcionalmente a solução, incluindo erros aleatórios e parcialmente efeitos de ambiguidade rotacional (ambiguidade causada pela existência de infinitas soluções semelhantes à solução gerada pelo PMF). Os erros de BS em geral são robustos e não influenciados pela incerteza da amostra especificada. O segundo método é o deslocamento (DISP), que traz mais detalhes da solução selecionada pelo modelo, incluindo sua sensibilidade a pequenas alterações, porém incluem efeitos de ambiguidade rotacional e a incerteza dos dados pode afetar diretamente as estimativas de erro, fazendo com que os intervalos para espécies com menos peso sejam grandes. O terceiro método é o erro do BS-DISP que inclui efeitos de erros aleatórios e ambiguidade de rotação, tornando os resultados mais robustos (REFF et al., 2007; NORRIS et al., 2014; BROWN et al., 2015).

Os dados de entrada do modelo consistem e uma tabela com as concentrações das espécies e elementos analisados neste estudo, onde os dados faltantes foram substituídos por -999 e só foram utilizadas concentrações acima do LD. A segunda tabela é das incertezas, que neste estudo foram definidas como o LD/2 para as espécies e elementos e 10% da concentração para o MP e BCe.

A classificação das espécies como fortes, fracas ou ruins foi definida através da análise do sinal/ruído (S/R), que indica se a variabilidade nas medições é real ou está dentro do ruído dos dados e a análise dos resíduos, conforme descrito por POLISSAR et al., (1998), REFF et al., (2007), NORRIS et al., (2014) e LANG et al., (2015). Para essa classificação também foi levado em conta à importância do elemento ou espécie como marcador de fonte. A categorização das espécies e elementos em relação ao sinal/ruído seguiu o seguinte critério:  $S/R < 0,5$  a variável foi considerada ruim e o próprio modelo exclui da análise;  $S/R$  entre 0,5 e 1,0 a variável foi considerada fraca e a incerteza fornecida é triplicada pelo modelo; e  $S/R > 1,0$  a espécie é considerada forte. A análise dos resíduos mostra o quão bem o modelo se ajusta em cada espécie. Quando uma espécie tem muitos resíduos e grandes ou exibe uma distribuição não normal, pode ser um indicativo de ajuste inadequado (NORRIS et al., 2014).

Também foi incluída uma incerteza de 15% na modelagem, que contempla outros erros que não sejam erros de medição ou analíticos, mas que estão inclusos nos dados. Essa incerteza extra é utilizada para calcular a incerteza total que é calculada como sendo a incerteza da modelagem mais a incerteza das espécies, dividida pela incerteza específica da amostra (NORRIS et al., 2014).

Para avaliar o número de fatores mais adequado, foi realizada a comparação entre o  $Q_{\text{robusto}}$  ( $Q_r$ ), que é um parâmetro de qualidade de ajuste obtido com a exclusão de pontos que não se encaixam no modelo, e o valor de  $Q_{\text{teórico}}$  ( $Q_t$ ); o  $Q_t$  foi calculado conforme equação 6 (LANG et al., 2015). Quando as mudanças na razão  $Q_r/Q_t$  se tornam pequenas ao realizar um aumento do número de fatores, isso pode indicar que muitos fatores podem estar ajustados, sugerindo que esse número de fatores é o mais adequado e fornece a melhor solução (BROWN et al., 2015).

$$Q_t = (n_a \times n_e) - ([n_a \times n_f] + [n_e \times n_f]) \quad \text{Eq. (6)}$$

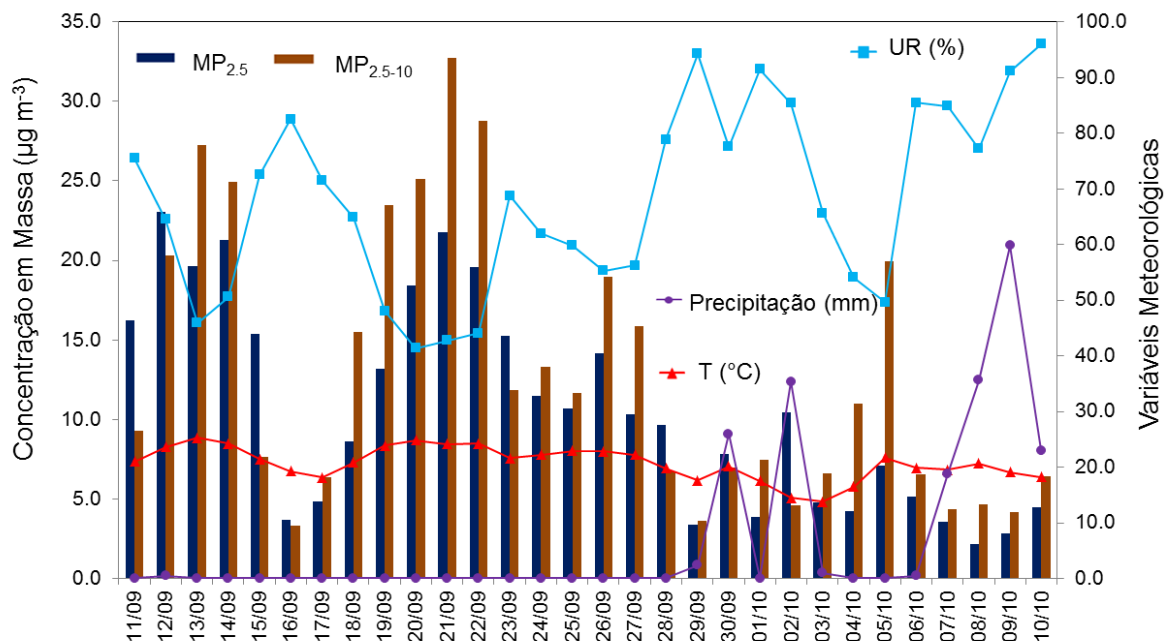
Onde  $n_a$  representa o número de amostras, o  $n_e$  é o número de espécies fortes e o  $n_f$  é o número de fatores.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Concentração em Massa do Material Particulado Atmosférico

Durante o período de amostragem a temperatura média do ar variou de 13,8°C a 25,3°C, com média de 20,7°C  $\pm$  3,0°C. A umidade relativa média do ar variou de 41,4% a 96,0% com média de 67,9%  $\pm$  16,7%. Ocorreu precipitação no período de 30/09 a 10/10 totalizando 200,1 mm, período esse que se observou uma diminuição significativa da massa do MP para ambas as frações (Figura 8).

**Figura 8** - Concentração em massa das frações finas (MP<sub>2,5</sub>) e grossa (MP<sub>2,5-10</sub>) do MP medido em área rural do município de Barracão Paraná (Brasil), no período de 11 de setembro a 10 de outubro de 2017. Variáveis Meteorológicas: Umidade relativa média do ar (UR %), temperatura média do ar (T °C) e precipitação (mm). Dados da estação meteorológica do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), localizada na cidade de Francisco Beltrão.



Na Figura 8 pode-se observar que a concentração média do MP<sub>2,5</sub> foi de 10,56  $\pm$  6,54  $\mu\text{g m}^{-3}$  e do MP<sub>2,5-10</sub> de 12,98  $\pm$  8,70  $\mu\text{g m}^{-3}$ , variando de 2,13 a 21,27  $\mu\text{g m}^{-3}$  para a fração fina e de 3,33 a 32,71  $\mu\text{g m}^{-3}$  para a fração grossa. A concentração em massa de ambas as frações variou, principalmente conforme a

variação das variáveis meteorológicas. Em geral, quando houve um aumento da UR e precipitação, ocorreu uma diminuição da massa do MP. Por outro lado, quando houve aumento da temperatura a concentração em massa também aumentou. A fração grossa e fina, em média corresponde a 55% e 45%, respectivamente do MP<sub>10</sub> ou do material particulado atmosférico coletado.

### 3.2 Análise dos Íons e Elementos no Material Particulado Atmosférico

Inicialmente, foram construídas curvas analíticas e calculado o LD e LQ para cada íon ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$ ,  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) empregando a técnica de cromatografia de íons. Os valores desses parâmetros analíticos são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Parâmetros analíticos utilizados para a determinação das espécies iônicas por cromatografia de íons, tempo de retenção (minutos), limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e coeficiente de correlação (r).

Espécies	TR (min)	Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Equação Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	r	<sup>b</sup> LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<sup>b</sup> LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	4,82	7,00 – 1150,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 0,002 [\text{Na}^+] + 0,05$	0,99	1,85	7,00
$\text{K}^+$	6,96	19,50 – 1950,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 0,001 [\text{K}^+] + 0,04$	0,99	11,7	19,5
$\text{NH}_4^+$	5,32	36,00 – 900,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 0,004 [\text{NH}_4^+] + 0,07$	0,99	26,8	36,0
$\text{Ca}^{2+}$	17,41	40,10 – 2000,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 0,002 [\text{Ca}^{2+}] + 0,82$	0,99	12,0	40,1
$\text{Mg}^{2+}$	13,02	7,30 – 1215,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 0,004 [\text{Mg}^{2+}] + 0,38$	0,99	2,43	7,30
$\text{F}^-$	5,68	28,50 – 760,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 4,67e^{-4} [\text{F}^-] - 0,008$	0,99	13,5	28,5
$\text{Cl}^-$	9,21	53,18 – 1770,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 2,54e^{-4} [\text{Cl}^-] - 0,01$	0,99	34,6	53,2
$\text{NO}_3^-$	17,48	62,00 – 3100,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 1,44e^{-4} [\text{NO}_3^-] - 0,008$	0,99	45,0	62,0
$\text{PO}_4^{3-}$	19,29	475,00 – 4750,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 4,64e^{-5} [\text{PO}_4^{3-}] - 0,03$	0,99	222	475
$\text{SO}_4^{2-}$	22,58	48,00 – 4800,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 1,85e^{-4} [\text{SO}_4^{2-}] - 0,01$	0,99	28,8	48,0
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	6,58	295,00 – 2950,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 5,71e^{-5} [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] - 0,007$	0,99	242	295
$\text{CHOO}^-$	7,18	112,50 – 2250,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 1,06e^{-4} [\text{CHOO}^-] - 0,003$	0,99	42,4	113
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	25,98	220,00 – 4400,00	<sup>a</sup> $\hat{A} = 1,34e^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - 0,002$	0,99	39,0	220

TR: Tempo de retenção em minutos; <sup>a</sup>A: Área em ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min; <sup>b</sup>LD: Limite de detecção; <sup>b</sup>LQ: Limite de quantificação.

Para os elementos foi calculado o limite de detecção e quantificação e estes são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Limite de detecção ( $\text{ng m}^{-3}$ ) e limite de quantificação ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para os metais analisados por fluorescência de raios X dispersiva em energia.

Metais	MP <sub>2,5</sub>		MP <sub>2,5-10</sub>	
	<sup>a</sup> LD	<sup>a</sup> LQ	<sup>a</sup> LD	<sup>a</sup> LQ
Al	9,54	31,8	87,5	292
Si	4,16	13,9	37,8	126
P	2,16	7,19	20,0	66,7
S	1,63	5,44	13,4	44,8
Ti	0,43	1,43	3,67	12,2
V	0,30	0,99	2,80	9,32
Cr	0,55	1,82	4,97	16,6
Mn	0,11	0,35	0,95	3,18
Fe	0,62	2,06	5,56	18,5
Ni	0,24	0,79	2,16	7,20
Cu	1,18	3,92	10,7	35,7
Zn	0,51	1,71	4,61	15,4
Br	0,33	1,11	3,09	10,3
Pb	0,38	1,26	3,57	11,9

<sup>a</sup>LD: Limite de detecção; <sup>a</sup>LQ: Limite de quantificação.

A Tabela 6 apresenta a concentração média e a faixa de concentração referente ao *Black Carbon* equivalente (BCe), aos íons e metais presentes nas frações fina (MP<sub>2,5</sub>) e grossa (MP<sub>2,5-10</sub>) do material particulado atmosférico coletados na área rural do município de Barracão.

**Tabela 6** - Concentração média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e faixa de concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos íons e metais presentes nas frações fina (MP<sub>2,5</sub>) e grossa (MP<sub>2,5-10</sub>) do material particulado atmosférico de área rural do município de Barracão.

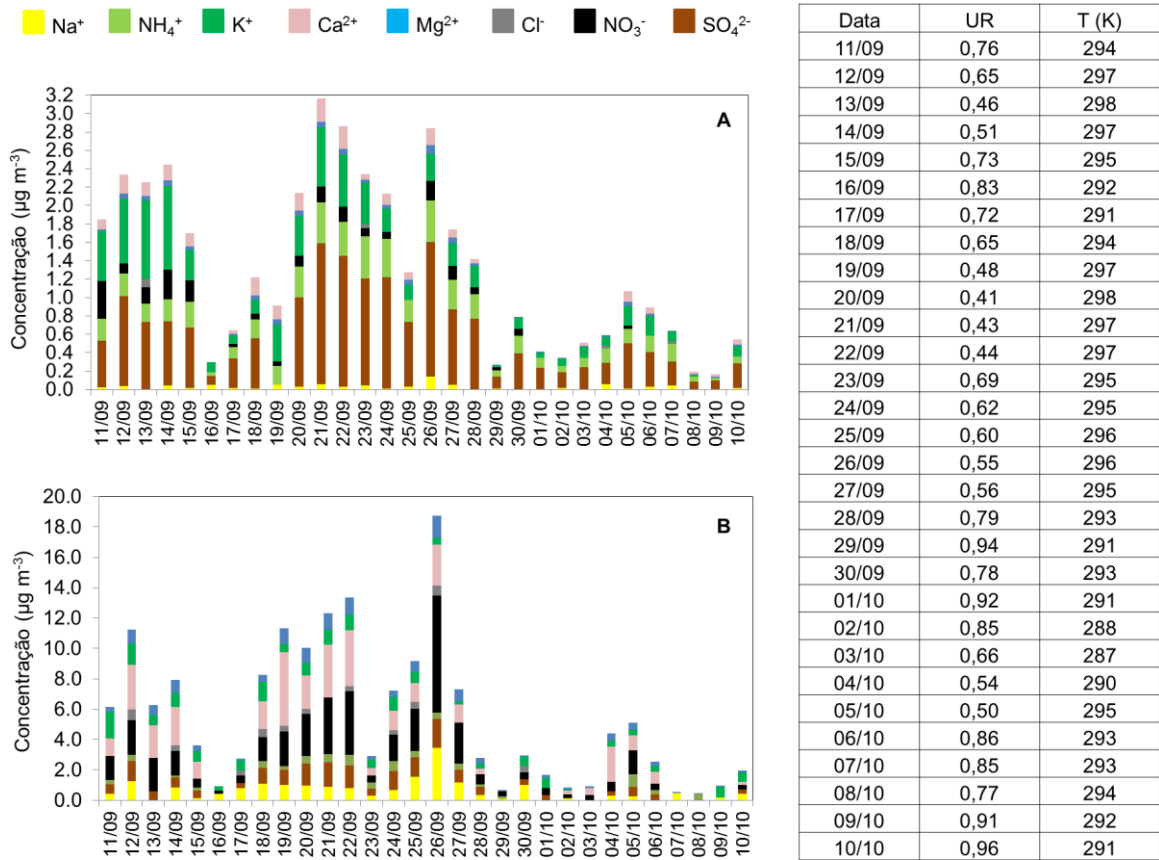
Variáveis	MP <sub>2,5</sub>			MP <sub>2,5-10</sub>		
	Média $\pm$ SD	Faixa de Concentração	<sup>a</sup> n	Média $\pm$ SD	Faixa de Concentração	<sup>a</sup> n
BCe	1,22 $\pm$ 0,75	0,44 - 2,99	30	4,61 $\pm$ 0,97	3,37 - 6,98	30
Na <sup>+</sup>	0,04 $\pm$ 0,04	0,003 - 0,16	25	0,76 $\pm$ 0,68	0,08 - 3,44	25
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,22 $\pm$ 0,13	0,03 - 0,46	30	0,41 $\pm$ 0,19	0,15 - 0,84	19
K <sup>+</sup>	0,29 $\pm$ 0,25	0,01 - 0,91	29	0,70 $\pm$ 0,37	0,11 - 1,74	26
Mg <sup>2+</sup>	0,03 $\pm$ 0,02	0,01 - 0,10	29	0,49 $\pm$ 0,39	0,06 - 1,45	29
Ca <sup>2+</sup>	0,12 $\pm$ 0,07	0,03 - 0,25	23	1,74 $\pm$ 1,25	0,20 - 4,82	22
Cl <sup>-</sup>	0,05 $\pm$ 0,03	0,03 - 0,09	4	0,44 $\pm$ 0,14	0,28 - 0,71	11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,14 $\pm$ 0,10	0,03 - 0,41	19	1,64 $\pm$ 1,66	0,25 - 7,67	27
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,61 $\pm$ 0,44	0,08 - 1,53	29	0,84 $\pm$ 0,49	0,27 - 1,91	23
Al	0,11 $\pm$ 0,07	0,03 - 0,25	20			
Si	0,17 $\pm$ 0,13	0,02 - 0,47	26			
P	0,02 $\pm$ 0,002	0,01 - 0,02	4			
S	0,71 $\pm$ 0,40	0,15 - 1,50	30			
Ti	0,01 $\pm$ 0,01	0,001 - 0,03	22			
V	-	-	0			
Cr	0,01 $\pm$ 0,01	0,001 - 0,03	6			
Mn	0,002 $\pm$ 0,001	0,001 - 0,003	7			
Fe	0,09 $\pm$ 0,08	0,003 - 0,28	28			
Ni	0,002 $\pm$ 0,001	0,002 - 0,003	2			
Cu	0,01 $\pm$ 0,003	-	3			
Zn	0,01 $\pm$ 0,004	0,002 - 0,02	22			
Br	0,005 $\pm$ 0,001	0,003 - 0,01	10			
Pb	-	-	0			

<sup>a</sup>n: número de amostras nas quais foi quantificado cada espécie e elemento.

As concentrações dos metais para as amostras do MP<sub>2,5-10</sub> não foram utilizados nesse estudo, pois a soma das concentrações dos metais (principalmente Al, Fe e Si) foi superior a concentração total da fração obtida pela pesagem dos filtros e volume de ar amostrado.

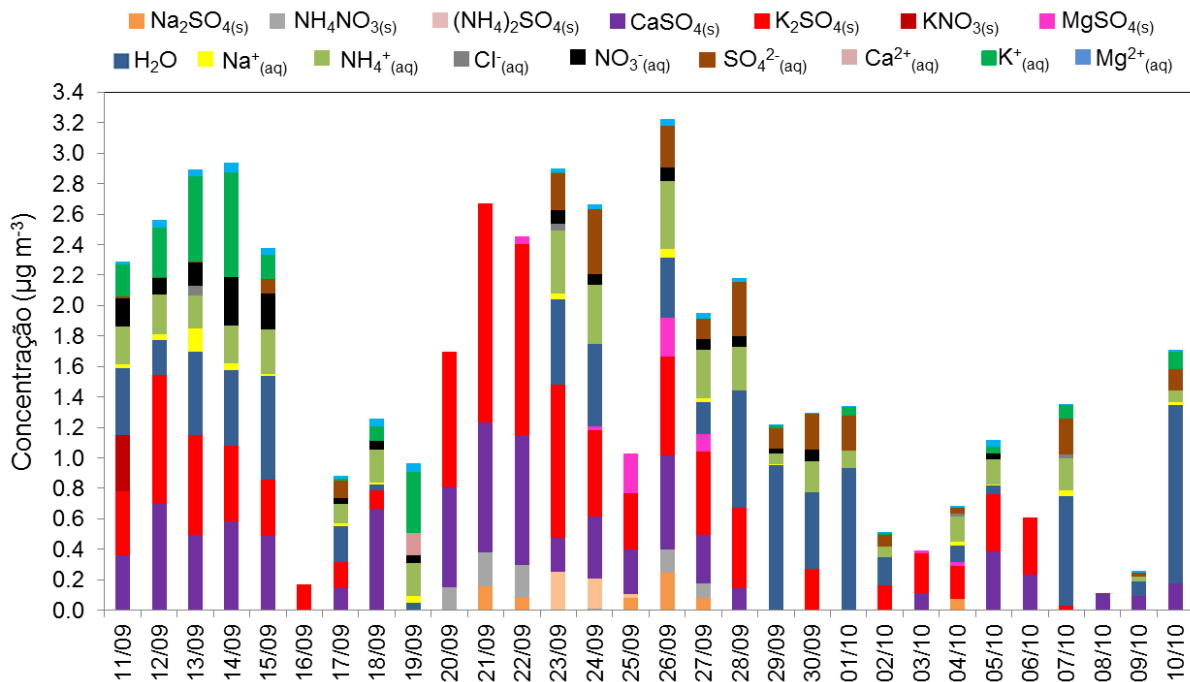
Com base nas concentrações de cada amostra dos íons para as frações fina e grossa do material particulado, bem como da umidade relativa média do ar e temperatura média do ar, para o período de 11/09 a 10/10/2017 o modelo ISORROPIA II simulou, considerando uma condição termodinamicamente estável, a presença do MP na fase sólida e líquida (Figura 9). O modelo ISORROPIA II, utilizando a solução do tipo reversa estimou o conteúdo de água líquida em ambas as frações, assim como, a concentração dos compostos precursores dos íons (Figuras 10 e 11).

**Figura 9** – Dados de entrada do modelo ISORROPIA II com as concentrações dos íons presentes no MP<sub>2,5</sub> (A) e MP<sub>2,5-10</sub> (B), os valores de umidade relativa média do ar (UR) e temperatura média do ar (T) em kelvin.



Para o MP<sub>2,5</sub> (Fig. 9A) observa-se a predominância de espécies como sulfato, amônia, potássio e cálcio. Para o MP<sub>2,5-10</sub> (Fig. 9B) as espécies predominantes são nitrato, cálcio e sódio. As espécies presentes no MP<sub>2,5-10</sub> apresentam-se em maiores concentrações, porém são mais afetadas pelos aumentos da UR e ocorrência de precipitação (ver Figura 8), por fazerem parte das partículas maiores e, portanto, serem removidas mais rapidamente por deposição úmida ou seca.

**Figura 10** - Distribuição das espécies e compostos presentes no MP<sub>2,5</sub> modelado pelo ISORROPIA II.



No MP<sub>2,5</sub> observa-se uma predominância de espécies de sulfatos, pois nessa fração existe uma concentração maior do íon sulfato do que nitrato e poucas amostras apresentaram concentrações de cloreto. A preferência de reações com sulfato é favorecida porque este, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é menos volátil que o nitrato (como HNO<sub>3</sub>) e o cloreto (como HCl) quando exposto à variação de UR (FOUNTOUKIS e NENES, 2007).

A predominância de CaSO<sub>4(s)</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4(s)</sub> e a presença do Na<sub>2</sub>SO<sub>4(s)</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4(s)</sub> e MgSO<sub>4(s)</sub> ocorreu porque mesmo em UR menores que a URD do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (URD: 0,6183) todo o Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>, bem como o Mg<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup>, vão reagir com o sulfato favorecendo as reações R9, R22, R26 e R29 (Tabela 3). Com o aumento da UR ocorre o favorecimento da formação de CaSO<sub>4(s)</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4(s)</sub>, por isso são os compostos sólidos mais abundantes, já que o período de amostragem apresentou percentuais de UR altos.

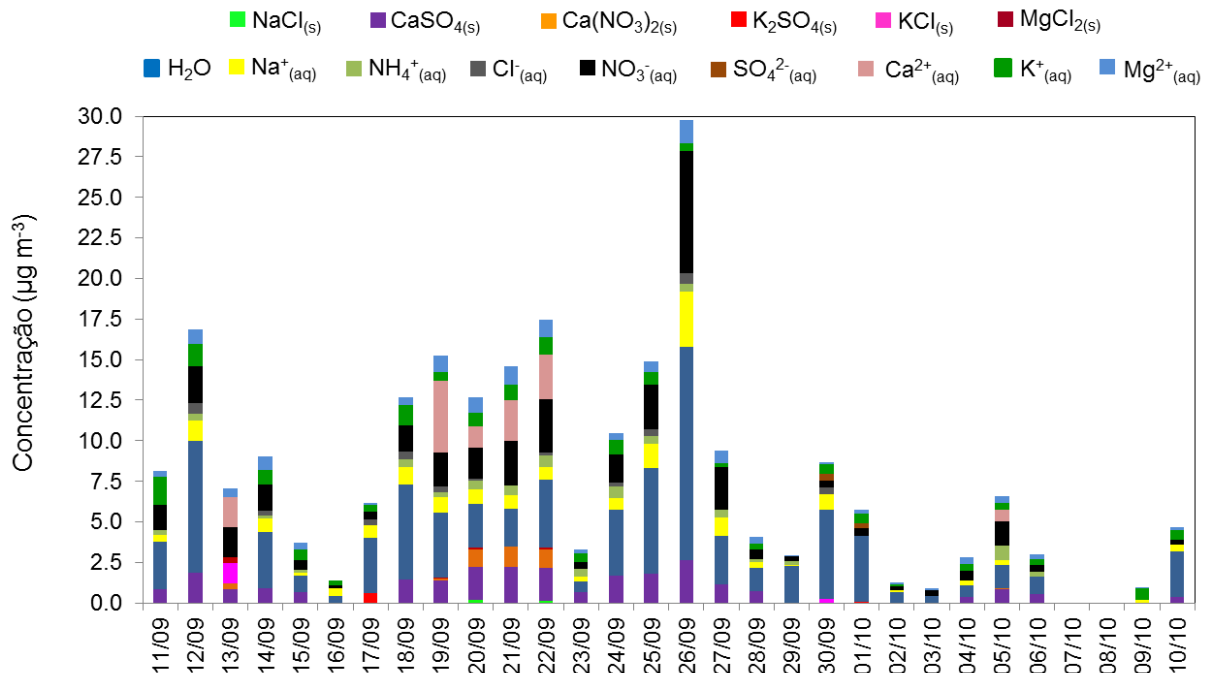
Apesar do MP ser rico em sulfato e amônia, a formação do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em fase sólida ocorreu somente em poucas amostras, devido a maior parte dos dias de amostragem a UR estar alta, favorecendo a reação R3 (Tabela 3). A presença de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> como observado na Figura 10, indica que o NH<sub>3(g)</sub> não reagiu preferencialmente com os compostos oriundos da oxidação do SO<sub>x(g)</sub> (R11, R16 e R17 na Tabela 3), devido aos altos valores de UR. Em alguns dias a UR baixa

favoreceu a formação do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Alguns exemplos são os dias 20, 21 e 22 de setembro, quando a UR ficou abaixo de 45% e pode se observar somente a presença de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e não de outros sais de amônio.

O conteúdo de água só é calculado pelo modelo quando a UR for maior que a umidade relativa de deliquescência mútua (URDM), e esta é calculada levando em consideração um aerossol misto (composição iônica). Por isso se observa que no  $\text{MP}_{2,5}$  alguns dias não houve a formação de água (ver Figura 10 para os dias 16, 19-22 e 25/09, 03, 06 e 08/10) e no  $\text{PM}_{2,5-10}$  essa formação ocorre em praticamente todas as amostras (ver Figura 11, exceção dias 13/09, 07 e 08/10). Nos dias 03, 06 e 08/10, por exemplo, os dados de entrada do modelo (Figura 9) contemplavam as espécies  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , porém como saída apresentou apenas os compostos  $\text{K}_2\text{SO}_{4(s)}$  e  $\text{CaSO}_{4(s)}$ . Possivelmente as espécies encontradas nessas amostras, como o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  também se encontravam no MP na forma sólida, mas formando compostos com outros ânions que não são contemplados no modelo. O mesmo deve ter ocorrido para o dia 16/09 que apresentou apenas a formação do  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , mesmo com a quantificação das espécies  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  nas amostras. Esses resultados mostram o quanto o modelo é dependente das variáveis meteorológicas UR e temperatura.

Nos dias em que houve precipitação (ver Figura 8 para os dias 30/09, 02 e 06-10/10) conseqüentemente ocorreu uma remoção maior das partículas presentes na atmosfera, principalmente do  $\text{MP}_{2,5-10}$ , afetando a composição das mesmas e possivelmente os compostos gerados pelo modelo.

**Figura 11** - Distribuição das espécies e compostos presentes no MP<sub>2,5-10</sub> modelado pelo ISORROPIA II.



No MP<sub>2,5-10</sub> as concentrações de nitrato são maiores do que no MP<sub>2,5</sub>. No entanto, as concentrações de sulfato e nitrato são praticamente equivalentes no MP<sub>2,5-10</sub> e, como a UR se apresentou alta em praticamente todos os dias da amostragem, ocorreu um favorecimento das reações dos cátions com sulfato e o nitrato se apresentou na forma aquosa em praticamente todos os dias. Com UR baixa e a fração sendo rica em sódio, há o favorecimento da formação de NaCl, KCl e MgCl<sub>2</sub>. Nas amostras dos dias 07 e 08/10 foram quantificadas concentrações apenas de sódio, amônio e magnésio, por isso o modelo não gerou nenhum composto.

Para a identificação das possíveis fontes das espécies e elementos que compõem as frações fina e grossa do MP foi aplicada a fatoração de matriz positiva (PMF). A análise utilizando o PMF foi realizada para o MP<sub>2,5</sub> (n = 30) e para o MP<sub>2,5-10</sub> (n = 30) separadamente. Através da análise dos valores de sinal/ruído, 19 (MP<sub>2,5</sub>) e 8 (MP<sub>2,5-10</sub>) espécies e elementos foram considerados “fortes” e o MP foi definido como variável total.

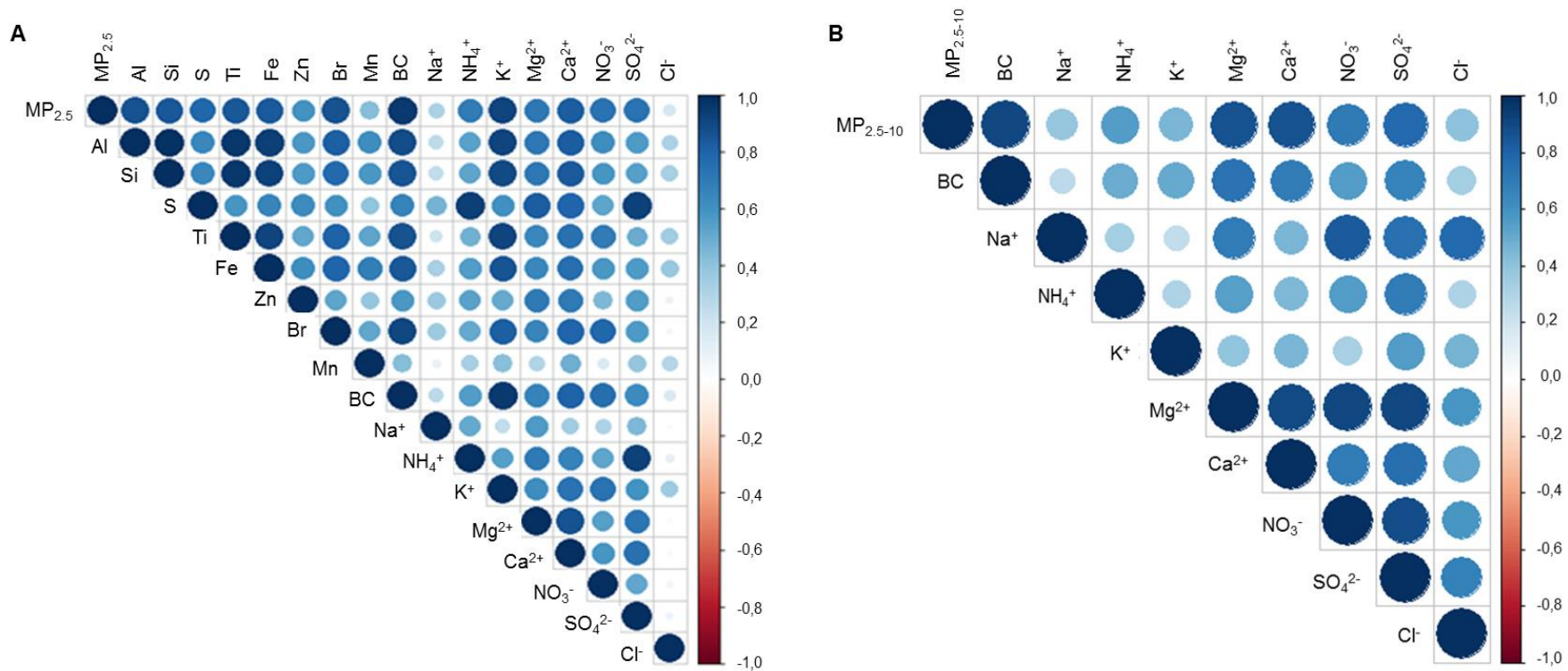
Soluções com 2 a 5 fatores foram testadas e as soluções com 2 e 3 fatores foram as escolhidas para a análise das fontes dos elementos e espécies quantificadas no MP<sub>2,5-10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, respectivamente. Esses números de fatores foram escolhidos com base nos resultados da razão Q<sub>r</sub>/Q<sub>t</sub> e na análise dos resultados do

BS, DISP e BS-DISP. Foram avaliados os resultados de todas as soluções testadas. Para o  $MP_{2,5}$  a modelagem de três fatores produziu um  $Q_{\text{robust}} (Q_r)$  e um  $Q_{\text{True}} (Q_T)$  igual a 88,0 e para o  $MP_{2,5-10}$  um  $Q_r$  e um  $Q_T$  igual a 69,1, indicando uma incerteza apropriada e um bom ajuste do modelo (BROWN et al., 2015; LANG et al., 2015). O valor calculado do  $Q_{\text{teórico}} (Q_t)$  para o  $MP_{2,5}$  para 3 fatores foi 423 e para o  $MP_{2,5-10}$  foi 164 com 2 fatores. A razão  $Q_r/Q_t$  para o  $MP_{2,5}$  foi igual a 0,20 e para o  $MP_{2,5-10}$  igual a 0,42 (Tabela C em anexo).

O resultado da análise do DISP ( $dQ_{\text{max}}$ : níveis 4, 8, 15 e 25), para 4 e 5 fatores para o  $MP_{2,5}$  e 3, 4 e 5 fatores para o  $MP_{2,5-10}$ , apresentaram troca de fatores, indicando uma ambiguidade rotacional significativa e que a solução não é suficientemente robusta para ser usada e seus resultados podem levar a erros de interpretação. A análise do BS é realizada para detectar e estimar efeitos desproporcionais de um pequeno conjunto de observações sobre a solução e em menor grau se há efeitos de ambiguidade rotacional. Observou-se que para o fator 5 ( $MP_{2,5}$ ) e fatores 3, 4 e 5 ( $MP_{2,5-10}$ ) elementos foram mapeados em mais de uma fonte, podendo levar a interpretação equivocada de cada fator, pois um pequeno conjunto de observações pode estar influenciando desproporcionalmente a solução. Os resultados para o BS-DISP, mostraram erros associados à ambiguidade aleatória e rotacional para o fator 5 ( $MP_{2,5}$ ) e fatores 3, 4 e 5 ( $MP_{2,5-10}$ ). Para o  $MP_{2,5}$  a análise da solução para 2 fatores foi bem avaliada em relação ao DISP, BS e BS-DISP, porém com três fatores observou-se um melhor ajuste do modelo para as variáveis, proporcionando uma melhor separação dos elementos e, por conseguinte, das fontes. Para 4 fatores os resultados do BS e BS-DISP foram bem avaliadas, porém para o DISP o resultado para o  $dQ_{\text{max}}$  15 e 25 não foram satisfatórios.

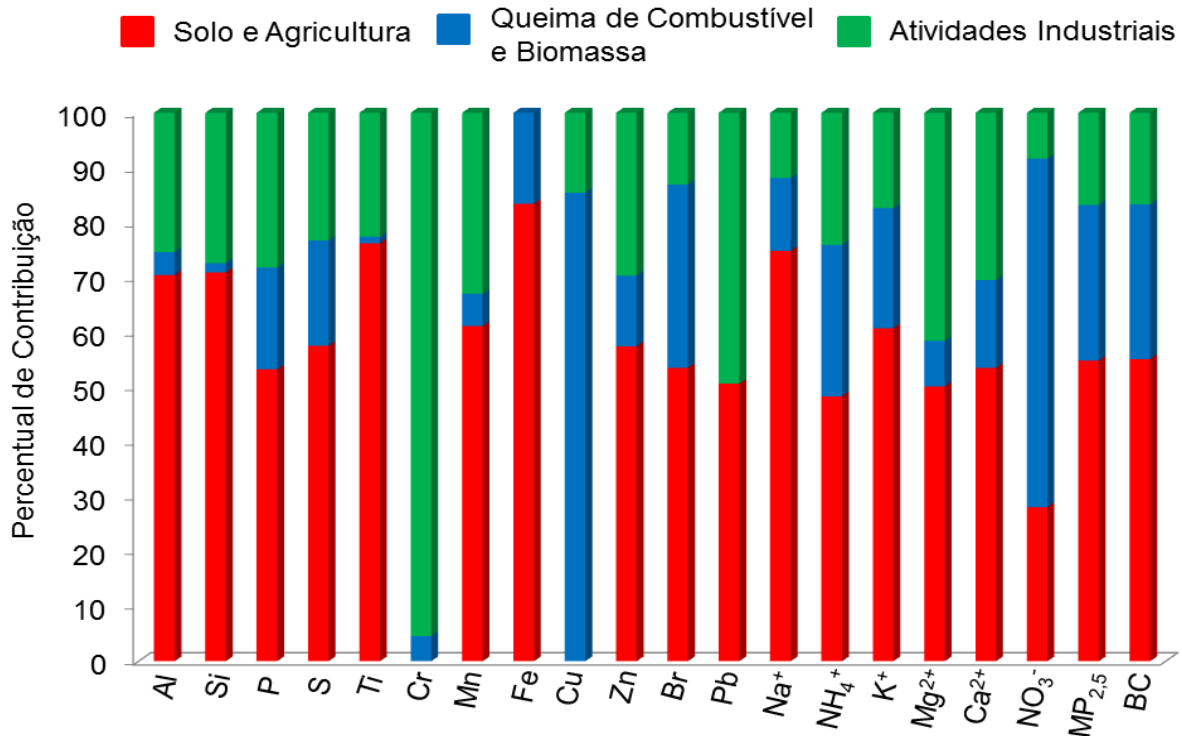
Em conjunto com a análise por PMF foi realizada a análise de correlação de Pearson e os resultados para ambas as frações podem ser observados na Figura 12. Os valores de correlação também são descritos durante a análise dos fatores.

Figura 12 - Correlação de Pearson entre as concentrações de MP<sub>2,5</sub> (A) e MP<sub>2,5-10</sub> (B) com íons, elementos e BCe.



Para o  $MP_{2,5}$  a análise por PMF identificou três fatores que podem ser visualizados na Figura 13.

**Figura 13** - Percentual de contribuição das possíveis fontes de origem das espécies e elementos que compõem o  $MP_{2,5}$ .



O fator 1 (Solo e Agricultura) possui características de fontes relacionadas ao solo e atividades agrícolas. A presença de elementos e espécies como o Al, Si, P, Ti, Fe, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> é característico do solo (KIM e SEINFELD, 1995; KULSHRESTHA et al., 1996; SINGH et al., 2007; XU e HAN, 2009; ANDRADE et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012; VIEIRA-FILHO et al., 2013; MIMURA et al., 2016). A presença do íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pode estar relacionada à ressuspensão do solo, devido sua origem das atividades agrícolas e a pecuária (BRIDGMAN, 1992; AL-MOMANI et al., 1995). A presença de S nesse fator também pode estar associada ao uso de fertilizantes, pois alguns fertilizantes possuem em sua composição (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e também foi observada uma forte correlação entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> com S e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Elementos como Mg<sup>2+</sup>, Mn e P também estão associados ao uso de fertilizantes e Mg<sup>2+</sup> e Mn apresentaram correlação moderada entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e forte entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Mn

(ALASTUEY et al., 1999). Por se tratar de uma região agrícola, o uso de calcário e gesso agrícola pode estar contribuindo também com a presença de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$  e por apresentar correlação moderada entre  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  e,  $Mg^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ . A presença de Zn, Br, Pb, e B<sub>ce</sub> neste fator indica uma contribuição veicular (DWIVEDI et al., 2006; KULSHRESTHA et al., 2009; SILVA et al., 2010; ANDRADE et al., 2012), provavelmente devido à movimentação de máquinas agrícolas e veículos, pois esse período no qual foram realizadas as amostragens consiste em um período, em geral, de realização do final da colheita de trigo e preparo do solo para o plantio de soja.

O fator 2 (Queima de Combustível e Biomassa) apresenta características de queima de combustíveis e biomassa. Na Figura 13, observa-se que Cu e  $NO_3^-$  é o elemento e a espécie melhor representados por esse fator. Porém outros, como o  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , Br, Zn, S e B<sub>ce</sub>, também estão representados nesse fator, no entanto em percentuais menores. A presença do Cu,  $NO_3^-$  e os demais citados acima são característicos de emissões veiculares, sendo que o Cu está presente na composição de antioxidantes utilizados em pastilhas de freio (SILVA et al., 2010) e  $NO_3^-$ , provavelmente foi formado a partir da emissão de  $NO_x$  devido a queima de combustíveis fósseis, principalmente do diesel (AGARWAL et al., 2011). O  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e Br estão associados ao uso de lubrificantes e aditivos veiculares. O  $K^+$  também está relacionado à queima de combustível, já que a gasolina utilizada no Brasil possui da ordem de 25 % de etanol (ANDRADE et al., 2012). O Zn pode estar associado ao uso de ditiofosfato de zinco como aditivo antidesgaste e antioxidante no óleo do motor (MARTINS et al., 2006; SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2008; GODOY et al., 2009, SILVA et al., 2010; ANDRADE et al., 2012).

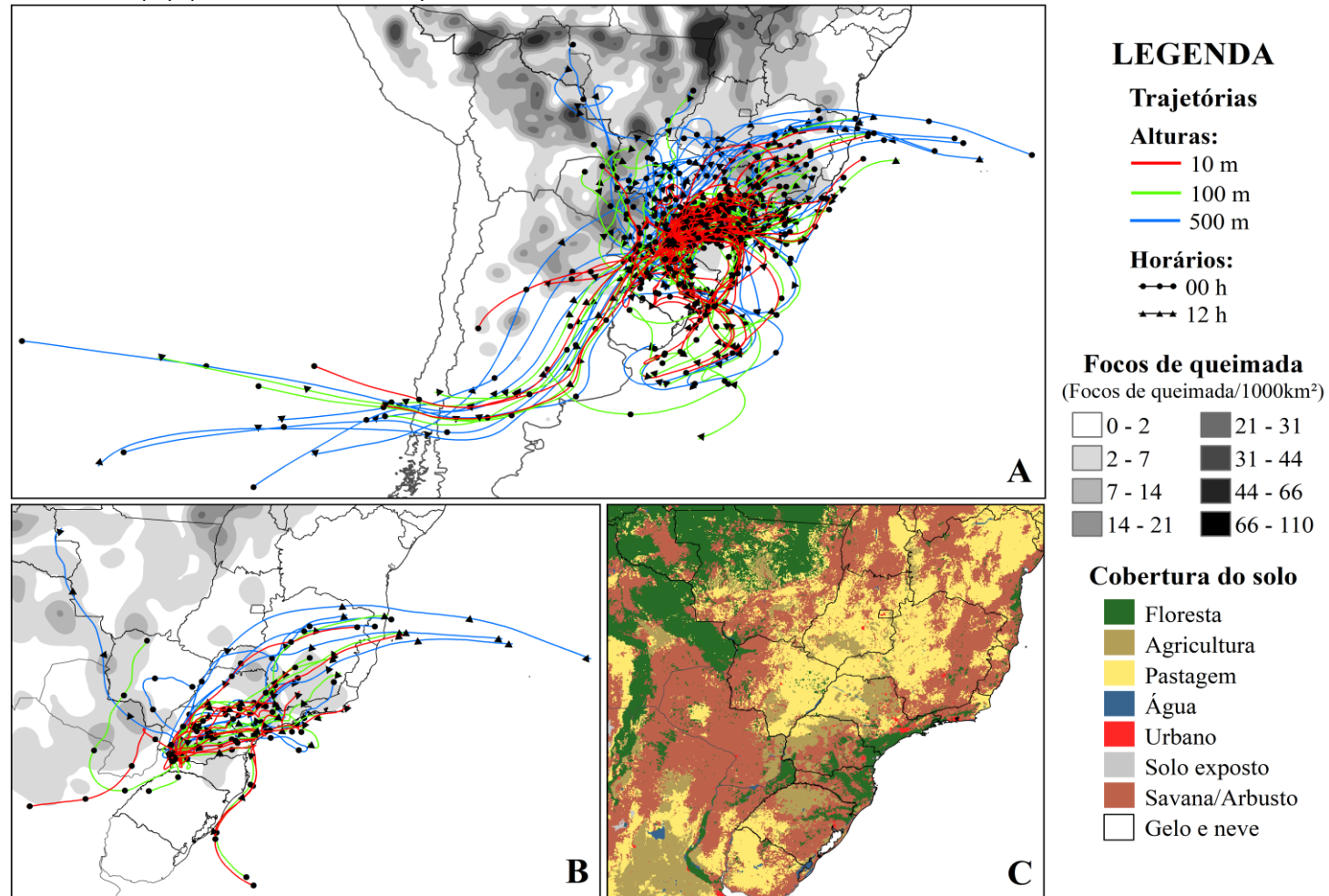
O  $K^+$  além de ser uma espécie associada ao solo e emissão veicular, tem sido reportado na literatura como um bom marcador de queima de biomassa (FALKOVICH et al., 2005; ANDRADE et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012; YADAV e KUMAR, 2014; CAUMO et al., 2016; MIMURA et al., 2016; YAN et al., 2016; AGARWAL et al., 2019) e nesse fator contribui com 21,9%. Essa hipótese é reforçada pela forte correlação entre o  $K^+$  e o  $Cl^-$  em algumas das amostras analisadas em que o  $Cl^-$  foi quantificado. Durante a queima de biomassa cristais de KCl são emitidos para a atmosfera e com o passar do tempo vão ocorrendo reações

com espécies que contêm S e N, formando  $K_2SO_4$  e  $KNO_3$  (FRENEY et al., 2009). Na Figura 10 observa-se a presença de  $K_2SO_4$  e  $KNO_3$ , e não KCl, provavelmente porque deve ter ocorrido essas reações e também pelos altos valores de UR apresentadas no período, que favorecem a presença dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$ . Assim como o  $K^+$ , o Zn e o Cu são elementos também associados às emissões biogênicas (GUYON et al., 2003; HIEN et al., 2005; GONÇALVES et al., 2016) e, provavelmente são emitidos para a atmosfera através da queima da vegetação. Além das queimadas provenientes da região de estudo, podem ter ocorrido contribuições das queimadas ocorridas no Paraguai e no estado do Mato Grosso do Sul, como pode ser observado na Figura 14 que apresenta às trajetórias das massas de ar para o período de amostragem.

Na Figura 14 é possível observar às trajetórias de chegada das massas de ar para todo o período de amostragem (Figura 14A), onde em alguns dias as massas de ar passaram pela Argentina, Uruguai, Rio Grande do Sul e Santa Catarina, porém na maior parte dos dias as massas passaram pela região sudeste do Brasil, Mato Grosso do Sul e sul do Paraguai. A análise das trajetórias mostra que além das queimadas provenientes da região de estudo, podem ter ocorrido contribuições das queimadas ocorridas na região sudeste, Mato Grosso do Sul e sul do Paraguai, como pode ser observado na Figura 14A que apresenta às trajetórias das massas de ar para o período de amostragem. Na Figura 14B são apresentadas as trajetórias para o período de 12 a 14/09 e 20 a 22/09, pois nesses períodos foram registradas as maiores concentrações de massas do  $MP_{2,5}$  (Figura 7), bem como as concentrações de  $K^+$  e BCe, reforçando a contribuição das queimadas.

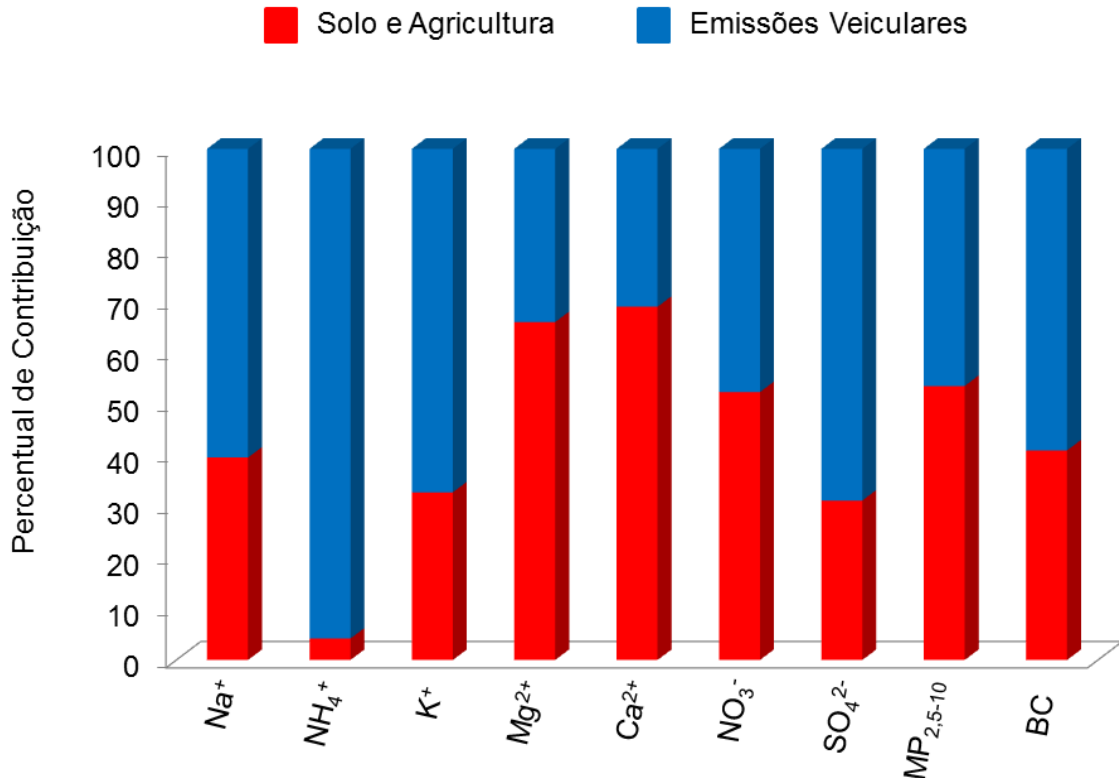
O terceiro fator (Atividade industriais), denominado nesse estudo como de fontes industriais é representado pelo Cr e uma boa parcela do Pb quantificado. Esse Cr pode ser proveniente de algumas pequenas atividades metalúrgicas (MALDEREN et al., 1996) presentes na região. Outra fonte industrial que pode estar contribuindo com a presença de Cr, bem como de Pb, P e  $Ca^{2+}$  no  $MP_{2,5}$  é a indústria do cimento (NRIAGU e PACYNA, 1988; MALDEREN et al., 1996). Esses elementos estariam sendo transportados das províncias de Santa Fé e Buenos Aires na Argentina, onde estão instaladas algumas dessas indústrias e esse transporte pode ser verificado através das trajetórias das massas de ar (Figura 14). Além disso, a contribuição de outras atividades industriais não pode ser descartada, como a da indústria de curtume.

**Figura 14** - Trajetórias de chegada das massas de ar (HYSPLIT) de 96h referente às 00h e 12h (horário local), para o período de 11/09 a 10/10/2017 e os focos de incêndio (A), para os períodos de 12 a 14/09 e 20 a 22/09/2017 e os focos de incêndio (B) e o uso e ocupação do solo (C) (Friedl et al., 2010).



Para o  $MP_{2,5-10}$  a análise por PMF identificou dois fatores que podem ser visualizados na Figura 15.

**Figura 15** - Percentual de contribuição das possíveis fontes de origem das espécies e elementos que compõem o  $MP_{2,5-10}$ .



O fator 1 (Solo e agricultura) apresentou um perfil marcado por espécies como  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  que são característicos da crosta e de atividades agrícolas como verificado para o  $MP_{2,5}$ . A análise de correlação confirma essa fonte, pois mostra uma forte correlação entre  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$ , e entre  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$  (Figura 12B). O  $NO_3^-$  apresenta sua contribuição dividida praticamente em percentuais iguais entre os dois fatores, porém levemente superior para o fator 1 (52,4%), principalmente porque na fração grossa o nitrato pode ter sua origem de reações do  $HNO_{3(g)}$  com partículas grossas, onde este é adsorvido na superfície de partículas de solo, por exemplo (PAKKANEN, 1996; LEFER e TALBOT, 2001; SEINFELD e PANDIS, 2006). O BCe apresentou um percentual considerável para esse fator (41%), assim como o  $NO_3^-$ , o que pode estar relacionado à queima de combustíveis fósseis devido ao uso das máquinas agrícolas nas lavouras.

O fator 2 (emissões veiculares) possui um perfil mais veicular, pois apresenta elementos e espécies oriundas da queima de combustíveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e uso de lubrificantes ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) (DWIVEDI et al., 2006; MARTINS et al., 2006; SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2008; GODOY et al., 2009; KULSHRESTHA et al., 2009; SILVA et al., 2010; ANDRADE et al., 2012; WEINBRUCH et al., 2014). Na Figura 12B observa-se correlação moderada entre  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e correlação forte entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , reforçando as emissões veiculares como potenciais fontes para esses elementos no  $\text{MP}_{2,5-10}$ .

O íon amônio apresentou 27,6% de contribuição para o fator 2 do  $\text{MP}_{2,5}$  e 95,8% para o  $\text{MP}_{2,5-10}$ . Na atmosfera as fontes significativas de amônia são a volatilização de resíduos de animais, a amonificação de húmus seguida pela emissão dos solos, a volatilização de fertilizantes e as emissões industriais (BOUWMAN et al., 2002; VIEIRA-FILHO et al., 2016), que são fontes ligadas ao uso do solo. Porém estudos têm mostrado que veículos equipados com catalisadores de três vias emitem  $\text{NH}_3$  através do processo de redução do óxido nítrico (NO), ocorrendo quando a razão ar/combustível no processo de combustão é menor que o valor estequiométrico (PERRINO et al., 2002; FRASER e CASS, 1998; KEAN et al., 2009; VIEIRA-FILHO et al., 2016).

## 4 CONCLUSÃO

O material particulado atmosférico nas frações fina e grossa foi coletado no município de Barracão entre os dias 11 de setembro e 10 de outubro de 2017 com o objetivo de avaliar a composição de íons e elementos e, inferir sobre as possíveis fontes de emissão dessas espécies e elementos, através das análises de PMF e correlação de Pearson. Com a aplicação do modelo ISORROPIA II também foi possível estimar a concentração dos compostos precursores dos íons.

No  $MP_{2,5}$  observou-se uma predominância de  $CaSO_{4(s)}$  e  $K_2SO_{4(s)}$ , devido aos altos índices de umidade relativa observados durante o período de amostragem, com isso muitas espécies estavam na fase aquosa, principalmente o íon  $NH_4^+$  que foi um dos íons mais abundantes nessa fração do MP. No  $MP_{2,5-10}$  observou-se poucos compostos formados por nitratos e este esteve presente na maioria das amostras na forma de íon, também devido aos altos índices de UR que favorecem as reações dos cátions com o sulfato presente no meio.

A identificação de fontes realizada utilizando a fatoração de matriz positiva (PMF) apresentou três possíveis fontes para o  $MP_{2,5}$  e duas para o  $MP_{2,5-10}$ . Uma fonte comum às duas frações é composta por espécies e elementos característicos de solo e atividades agrícolas, pois a amostragem foi realizada em uma região cuja atividade principal é a agricultura. A queima de combustíveis e emissões veiculares, em geral também está representada em ambas as frações, principalmente devido à movimentação de maquinário agrícola e o deslocamento dos moradores. No  $MP_{2,5}$  além da queima de combustíveis, representada principalmente pela presença de Cu e  $NO_3^-$ , também apresentou elementos característicos de queima de biomassa e que possivelmente são oriundos do transporte de longa distância. Transporte este que também pode estar contribuindo com o terceiro fator, bem como pequenas atividades metalúrgicas da região devido à presença do Cr como maior contribuinte.

## CAPÍTULO 3 - ANÁLISE QUÍMICA DO GRANIZO

### 1 INTRODUÇÃO

As pedras de granizo são o resultado de um processo complexo que ocorre na atmosfera e depende de muitos fatores, como a climatologia e a topografia da região. (LONGLEY e THOMPSON, 1965; MUSIL, 1991; CHANGNON e CHANGNON, 2000; NISI et al., 2016; MADONNA et al., 2018; BEAL et al., 2019). A maioria das nuvens profundas da atmosfera é formada por gelo, que pode ser formado a partir de água líquida ou diretamente da fase de vapor, através de processos de nucleação homogênea ou heterogênea. O processo de nucleação predominante dentro das nuvens é a nucleação heterogênea que precisa de uma partícula para ocorrer, ou seja, material particulado atmosférico também chamado aerossol (uma mistura complexa de partículas de diferentes tamanhos, forma e componentes químicos na fase sólida e/ou líquida em suspensão na atmosfera) (COLBECK, 2008).

A composição química da chuva e do granizo é o resultado de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera. Além disso, substâncias liberadas por fontes localizadas na superfície da Terra são transportadas para as nuvens pelas correntes de ar ascendentes e também são incorporadas nas nuvens durante o seu crescimento. Chuva e granizo são importantes processos de remoção dessas substâncias da atmosfera, presentes na água das nuvens, bem como os transportados durante a queda dos hidrometeoros (MOULI et al., 2005; AL-KHASHMAN, 2009; LAMB, 2011).

Determinar e entender a composição química do granizo pode fornecer informações valiosas sobre os possíveis nucleadores de gelo e suas fontes de origem. Além disso, o conhecimento da composição química do granizo pode ajudar a entender a influência das atividades humanas no desenvolvimento das nuvens. No entanto, esse tipo de informação ainda é limitado e poucos estudos foram realizados, como nos EUA e no Canadá (VITTORI et al., 1969; MACGREGOR et al., 1990), Espanha (SANTOYO et al., 2002), Canadá (MA et al., 2013), China (LI et al., 2018) e Bangladesh (SAMIHA et al., 2018).

Obter informações sobre a composição química do granizo é uma tarefa difícil, pois não é fácil prever onde ocorrerá o evento e, conseqüentemente, ser adequadamente coletado, transportado, armazenado e preparado para análise. A contaminação do granizo, principalmente pelo solo, é um problema para o estudo (MACGREGOR et al., 1990), que torna necessária a limpeza adequada das amostras para garantir a exatidão na composição química das pedras de granizo.

Os estudos disponíveis, até onde conhecemos, e que analisaram a composição química das pedras de granizo (MACGREGOR et al. 1990; SANTOYO et al., 2002; MA et al., 2013; LI et al., 2018; SAMIHA et al., 2018) praticaram procedimentos diferentes para coleta e preparo das amostras. MACGREGOR et al., (1990) cortaram as pedras de granizo ao meio e com uma faca cirúrgica separaram as camadas de crescimento e, para verificar possíveis contaminantes, a água deionizada foi congelada, amostrada de maneira semelhante e analisada. A pesquisa de SANTOYO et al., (2002) descreve que pequenos núcleos de gelo foram extraídos do interior da pedra de granizo usando uma micro-broca de aço inoxidável limpa. SANTL-TEMKIV et al., (2013) lavaram amostras de granizo com água deionizada e cubos de gelo foram feitos com água deionizada, sujos com uma mistura de solo e grama e lavados com água deionizada como controle para o procedimento de enxágue. MA et al., (2013) descrevem que eles removeram a parte das amostras que tiveram contato com a embalagem (Ziploc), a fim de evitar qualquer contaminação. LI et al., (2018) raspam a camada externa do granizo por dez minutos para remover possíveis contaminantes. SAMIHA et al., (2018) lavaram as pedras de granizo com água deionizada antes de armazená-las em um frasco de PET (tereftalato de polietileno) limpo. No entanto, nenhum dos estudos apresentou detalhadamente o procedimento de amostragem e resultados que garantam que a limpeza das amostras foi adequada.

Pela primeira vez, a partir do nosso conhecimento, especialmente em regiões como a América do Sul, são apresentados resultados relacionados à caracterização química de amostras de granizo. Deve-se ressaltar que não há consenso na literatura sobre procedimentos de amostragem e limpeza de amostras de granizo. Nesse sentido, o objetivo do nosso estudo é estabelecer um procedimento projetado especificamente para estudos de granizo, envolvendo: procedimentos de coleta, limpeza, manuseio e armazenamento de amostras de granizo, bem como realizar a

análise do conteúdo de íons como cátions inorgânicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ ), ânions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e ânions orgânicos ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{CHOO}^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), metais e metaloides (Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, V e Zn) em amostras de pedras de granizo coletadas na tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina, região de estudo desse trabalho.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Métodos Analíticos

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica e as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida do sistema Elga® Purelab Máxima (Inglaterra, UK) com resistividade 18,2 MΩ cm.

O HNO<sub>3</sub> (pureza 65%, w/w) da marca Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) foi bidestilado usando o sistema Berghof® BSB-939-IR (Eningen, Alemanha).

Para a análise dos íons (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, CHOO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) foi utilizada uma solução de 1,00 mmol L<sup>-1</sup> preparada a partir de uma solução estoque de 10,00 mmol L<sup>-1</sup> da marca Merck® (Darmstadt, Alemanha). Como eluentes foi utilizado o ácido oxálico, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> e o regenerante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da marca Merck® (Darmstadt, Alemanha).

Os íons foram analisados utilizando um cromatógrafo de íons Metrohm 850 Professional IC (Herisau, Suíça) com amostrador automático 863 Compact Autosampler, para cátions e 861 Compact Ion Chromatography para ânions. Para a determinação de cátions foi utilizada a coluna Metrosep C4-150/4.0 e como eluente 2,70 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico com vazão de 1,00 mL min<sup>-1</sup>. Para ânions, foi utilizada a coluna Metrosep A Supp 5-250/4.0, como eluente 4,00 mmol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 1,00 mmol L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub> com vazão de 0,70 mL min<sup>-1</sup>. Como regenerante foi utilizado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 mmol L<sup>-1</sup> e água deionizada com vazão de 0,80 mL min<sup>-1</sup> (VIEIRA-FILHO et al., 2016).

Para quantificação multielementar, inicialmente foi realizada uma triagem para verificar o volume mínimo de água ultrapura necessária para limpar o granizo. Uma solução estoque (1,00 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada a partir das diluições das soluções de 1000,00 mg L<sup>-1</sup> de Al, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn da marca Quimilab® (Jacareí, SP, Brasil). Os metais foram determinados utilizando o espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) da marca Agilent® Technologies Inc. (Santa Clara, CA, EUA). O nitrogênio utilizado para a formação do plasma é obtido por um gerador conectado a um compressor de ar. O sistema de introdução de amostras é composto por tubos de polietileno

resistente a solvente com diâmetro interno de 0,8 mm Tygon<sup>®</sup>, uma câmara ciclônica de passagem dupla e um nebulizador concêntrico inerte (OneNeb).

A pressão do gás nebulizador e a posição de visualização (zona de observação analítica no plasma, ou seja, posição do espelho óptico em relação à tocha (plasma axial)), bem como a correção de fundo, foram otimizadas automaticamente para cada analito separadamente utilizando o software MP Expert (DONATI et al., 2013). As condições operacionais e configuração para a determinação dos analitos podem ser verificadas na Tabela 7.

**Tabela 7** - Condições de operação MP-AES 4200 para a análise de metais.

Parâmetros do Instrumento	Condição Operacional
<sup>a</sup> Frequência do micro-ondas (MHz)	2450
<sup>a</sup> Potência do micro-ondas (kW)	1.0
Nebulizador	OneNeb Inerte
Número de réplicas	3
Tempo de estabilização (s)	15
<sup>a</sup> Posição de Visualização (mm)	0
Correção de Background	Auto

<sup>a</sup>Valores fixos.

Cada elemento possui um conjunto de comprimentos de onda de emissão específico, porém dois ou mais elementos emitem radiação em comprimentos de onda iguais ou próximos podendo causar interferência espectral. O software MP Expert faz uma classificação dos comprimentos de onda em ordem decrescente de intensidade e os possíveis interferentes em cada comprimento de onda. Com base nesses dados, foram selecionados os comprimentos de onda com maior intensidade e menos interferentes. O tempo de leitura (tempo de leitura da linha espectral) foi ajustado para se obter o melhor resultado de intensidade. O fluxo de ar foi ajustado à melhor condição, automaticamente pelo software.

As configurações de comprimento de onda, tempo de leitura para a medição dos metais e a taxa de fluxo de gás (ar) podem ser verificadas na Tabela 8.

**Tabela 8** - Configurações do comprimento de onda, taxa de fluxo do gás (ar). O tempo de leitura para medições dos metais foi de 3s, com exceção ao Fe e Pb que foi 5s.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	<sup>a</sup> Fluxo (L min <sup>-1</sup> )
Al	396,152	0,95
Ba	455,403	0,65
Ca	393,366	0,60
Cd	228,802	0,50
Co	345,351	0,75
Cr	425,433	0,90
Cu	324,754	0,70
Fe	371,993	0,65
Mn	403,076	0,90
Ni	341,476	0,70
Pb	405,781	0,75
Sr	407,771	0,55
V	437,923	0,50
Zn	213,857	0,45

<sup>a</sup>Taxa de fluxo de gás (ar).

Posteriormente, foi utilizado um espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo 7700 da Agilent® Technologies Inc. (Japão), equipado com uma célula de colisão. Antes das análises utilizando o ICP-MS, as amostras foram centrifugadas utilizando uma centrífuga da marca Quimis, modelo 0222E24 (Diadema, SP, Brasil).

Os analitos foram determinados no modo *no gas* e/ou *He mode* (para corrigir interferências poliatômicas). Para otimização do ICP-MS, foi utilizada uma solução de ajuste contendo 1,00 µg L<sup>-1</sup> de Ce, Co, Li, Mg, Tl e Y em ácido nítrico 2% vv<sup>-1</sup> (Agilent Technologies, EUA). Uma solução padrão multielementar (10,00 mg L<sup>-1</sup>) foi usada para preparar a curva analítica. Os elementos determinados no modo He foram <sup>107</sup>Ag, <sup>27</sup>Al, <sup>75</sup>As, <sup>137</sup>Ba, <sup>9</sup>Be, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>52</sup>Cr, <sup>56</sup>Fe, <sup>55</sup>Mn, <sup>60</sup>Ni, <sup>204</sup>, <sup>206</sup>, <sup>208</sup> e <sup>208</sup>Pb, <sup>78</sup> e <sup>82</sup>Se, <sup>88</sup>Sr, <sup>51</sup>V e <sup>66</sup>Zn, no modo *no gas* foram <sup>111</sup>Cd, e <sup>7</sup>Li. Os parâmetros utilizados podem ser visualizados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Condições instrumentais de análise.

Parâmetro	Condições Instrumentais
Potência <sup>a</sup> RF	1550 V
Fluxo do gás de arraste	1,09 L min <sup>-1</sup> ( <i>no gas</i> ) e 1,20 L min <sup>-1</sup> ( <i>He mode</i> )
RF da célula de colisão	190 V ( <i>no gas</i> ) e 200 V ( <i>He mode</i> )
Fluxo de He	4,7 L min <sup>-1</sup>

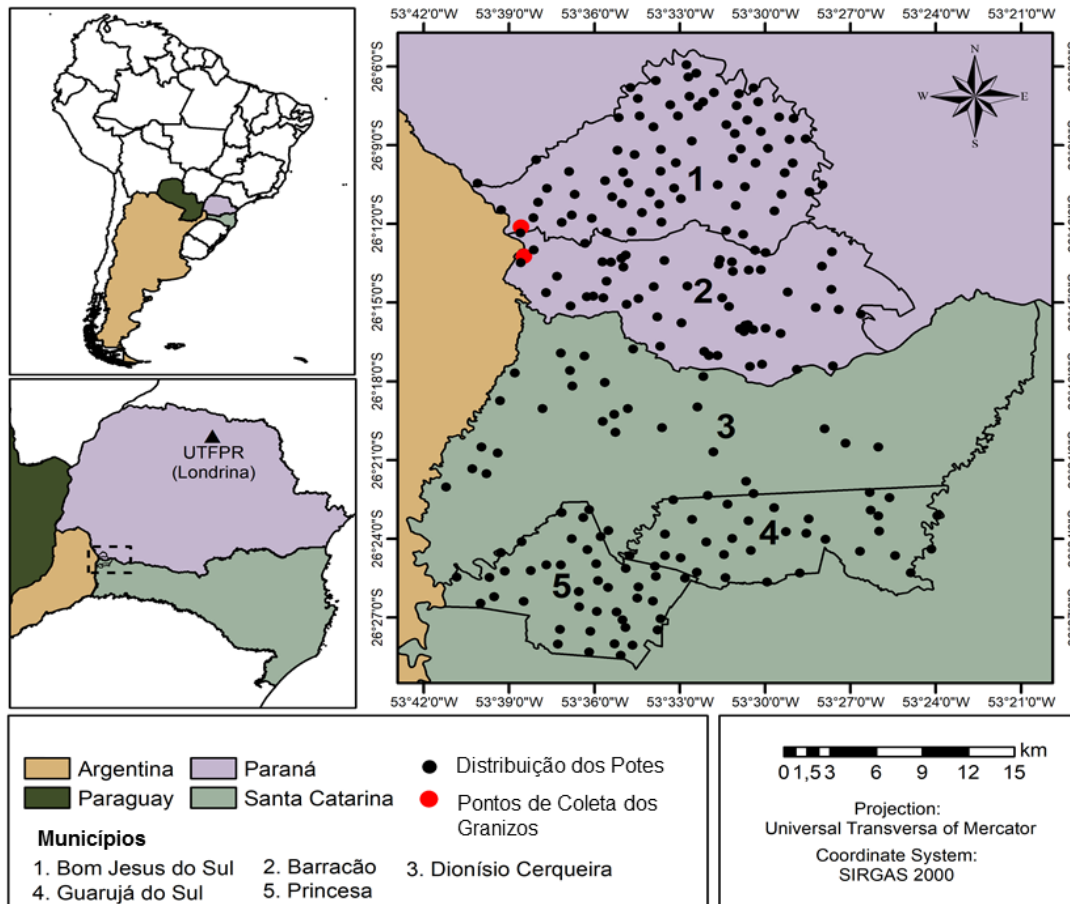
<sup>a</sup>RF: Radiofrequência.

## 2.2 Área de Estudo e Coleta dos Granizos

A área de estudo é composta por cinco municípios localizados na tríplice fronteira entre os estados do Paraná e Santa Catarina (Brasil) e Misiones (Argentina). Os municípios de Barracão (PR), Bom Jesus do Sul (PR), Flor da Serra do Sul (PR), Dionísio Cerqueira (SC), Guarujá do Sul (SC) e Princesa (SC) fazem parte da rede de detecção de granizo instalada na região desde 2014.

Aproveitando a existência dessa rede, no ano de 2016 foram distribuídos recipientes para a coleta e armazenamento de granizo para voluntários que já colaboravam com o projeto de detecção de granizo. Em 14 de julho de 2016 amostras de granizo foram coletadas em pontos localizados nos municípios de Barracão (latitude/longitude: -26,22/-53,64) e Bom Jesus do Sul (latitude/longitude: -26,20/-53,64) (Figura 16).

**Figura 16** - Área de estudo na tríplice fronteira entre Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina. Os círculos pretos representam os pontos de coleta de granizo na rede de detecção de granizo e os círculos vermelhos representam os pontos em que as amostras de granizo foram coletadas em 14 de julho de 2016 nos municípios de Barracão e Bom Jesus do Sul.



Os eventos de granizo ocorrem de forma isolada e pontual, por isso é importante ter o maior número possível de pontos de coleta e, conseqüentemente de voluntários trabalhando no projeto. Por este motivo, 233 recipientes de polietileno de alta densidade (LEAL et al., 2004; FONTENELE et al., 2009; JUNG et al., 2013) foram distribuídos para moradores da região de estudo, que se tornaram voluntários desse projeto. Os recipientes foram identificados com as iniciais do município onde foi deixado, seguido de um número sequencial e espaço para que os voluntários escrevessem o dia e a hora que ocorreu o evento. Para cada um desses pontos têm-se o endereço, latitude e longitude e um meio de contato (telefone e/ou e-mail).

Cada recipiente foi embalado em saco plástico e deixado um extra, essa embalagem é para evitar contaminação das amostras e também a contaminação

dos alimentos, já que esses recipientes, antes e após coleta dos granizos, devem ficar sob-refrigeração em freezer.

A orientação de deixar os recipientes dentro do freezer é para que não ocorra o derretimento dos granizos, devido à diferença de temperatura entre os mesmos e o recipiente na hora da coleta. Após a coleta, os recipientes com os granizos são colocados dentro do saco plástico e armazenados em freezer. Foram deixados números de telefone para que os voluntários entrassem em contato, após a coletada do granizo ou em caso de alguma dúvida em relação ao procedimento de coleta.

Em resumo, após caírem no solo, os granizos deveriam ser coletados manualmente, colocados dentro dos recipientes, fechados, identificados com data e hora da ocorrência do evento, embalados com um saco plástico, armazenados em freezer e, posteriormente os voluntários deveriam comunicar a coleta das amostras. Após a comunicação, as amostras foram coletadas com os voluntários, acondicionadas em caixa com gelo para conservação, vedadas, transportadas até o campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) de Londrina e armazenadas em freezer à  $-22^{\circ}\text{C}$ . Para a coleta das amostras com os voluntários, foi estabelecido um prazo de três meses para organização da logística.

### 2.3 Procedimento de Limpeza dos Granizos

O procedimento de limpeza do granizo consiste em analisar os possíveis contaminantes das amostras ocorridas durante o processo de coleta. Como mencionado anteriormente, as amostras de interesse científico foram coletadas do solo manualmente por voluntários e armazenadas em recipientes. Portanto, o contato da pedra de granizo com o solo, as mãos e os recipientes podem ser fonte de contaminação das amostras. Esse aspecto inerente ao processo de coleta requer um procedimento mínimo para garantir a eficiência de um processo de limpeza.

#### 2.3.1 Recipientes de coleta dos granizos

A análise de possíveis contaminantes consiste em encher os recipientes com água ultrapura acidificada com  $\text{HNO}_3$  (bi-destilado) até pH 5,6 (pH típico da água da

chuva (COELHO et al., 2011)). Em seguida, esses recipientes com água foram armazenados no freezer (-22 °C) por 3 meses. No final de cada mês, uma alíquota dessa água foi descongelada e removida do recipiente para análise de metais e íons; e o restante da água retornou ao freezer (-22 °C). Essas alíquotas (5 mL) foram armazenadas em tubos de polipropileno e armazenadas sob refrigeração (-22 °C) até a análise. Foram analisadas amostras de 35 recipientes utilizados para coleta de granizo.

### 2.3.2 Procedimento de lavagem dos granizos

Para realizar o procedimento de lavagem das amostras de granizo artificial, foram produzidas pedras de gelo para simular granizo em dois tamanhos, pequenos e grandes (consulte a Tabela 10). A produção dessas pedras de granizo foi realizada com água ultrapura acidificada com HNO<sub>3</sub> (biestilado) (pH 5,6). Foram produzidas 217 amostras artificiais de granizo, que foram sujas com uma mistura de solo da região de estudo e mantidas congeladas nos recipientes por até 3 meses.

No final de cada mês (até 3 meses), amostras de granizo artificial foram lavadas com água ultrapura e fria (quase congelando) usando diferentes volumes, conforme apresentado na Tabela 10. O menor volume usado foi definido como o volume necessário para remover visualmente todo o solo da pedra. As amostras foram lavadas, derretidas, filtradas em membrana de PTFE (0,22 µm) e congeladas novamente. As amostras para análise de metais foram acidificadas com HNO<sub>3</sub> 0,1% vv<sup>-1</sup> (FONTENELE et al., 2009) antes de serem congeladas (-22 °C). A Figura 17 mostra o fluxograma usado no procedimento de limpeza de granizo.

Para as pedras pequenas foi necessário lavar duas pedras de gelo para atingir o volume necessário para a análise, ou seja, pelo menos 2,50 mL. Como brancos analíticos foram analisadas amostras de água ultrapura com resistividade 18,2 MΩ cm (sistema Elga® Purelab Maxima (Inglaterra, Reino Unido)) acidificadas (pH 5,6) que foram usadas para produzir os granizos artificiais, granizos produzidos e não sujos de solo e amostras da água ultrapura usada para limpar as pedras de granizo.

As formas e os tubos de polipropileno usados na fabricação do gelo (para produzir as pedras de granizo artificiais) e no armazenamento das amostras foram deixados em um banho de  $\text{HNO}_3$  10% por 24h e depois lavados com água ultrapura.

**Figura 17** - Fluxograma do procedimento de limpeza dos granizos. Produção de pedras de granizo, contaminação com solo, armazenamento, lavagem, filtração e armazenamento.



**Tabela 10** - Volumes de água ultrapura usados para limpar as pedras de granizo artificiais.

Tamanho	Volume de água ultrapura (mL)			
Pequena (3x2 cm)	80	100	120	140
Grande (3x4 cm)	100	125	150	175

## 2.4 Parâmetros Analíticos

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram estimados para os metais e os cátions utilizando a razão de três vezes o desvio padrão de dez brancos dividido pela inclinação da curva analítica para o LD e dez vezes o desvio padrão de dez brancos, dividido pela inclinação da curva analítica para o LQ (LONG e WINEFORDNER, 1983). Para os ânions o LD foi estimado utilizando a razão de três vezes o desvio padrão do intercepto dividido pelo valor da inclinação da curva analítica e o LQ foi estimado utilizando a razão de 10 vezes o desvio padrão do intercepto, dividido pelo valor da inclinação da curva analítica (ANVISA, 2003).

## 2.5 Fator de Enriquecimento e Análise de Trajetórias

Uma avaliação geral da contribuição da crosta para a composição química do granizo pode ser calculada usando o Fator de Enriquecimento (FE). Este estudo utilizou as concentrações de Fe, Cu, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> da crosta terrestre obtidas por COSTA et al., (2002) e calculou o FE de acordo com a Equação 7.

$$FE = \left( \frac{C_x}{C_{Fe}} \right)_{\text{Granizo}} / \left( \frac{C_x}{C_{Fe}} \right)_{\text{Crosta}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde C é a concentração do elemento no granizo ou na crosta, x é o elemento a ser considerado e Fe é o elemento de referência.

Quando FE é maior que 10, significa que há enriquecimento significativo do elemento em relação a uma fonte da crosta; abaixo de 0,7, indica um forte esgotamento em comparação com a composição da crosta. Consideramos os elementos com FE entre 0,7 e 10 similar e dentro do intervalo de erro da fonte de referência, o que implica que esses elementos podem ter uma fonte de origem semelhante (FOMBA et al., 2015).

Para verificar a contribuição do transporte regional e de longa distância na composição química do granizo, foi utilizado o modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*). O software é gratuito e as trajetórias foram calculadas on-line no site: <http://ready.arl.noaa.gov> (HYSPLIT.php) (DRAXLER et al., 2013; STEIN et al., 2015).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Teste dos Recipientes das Amostras e Limpeza das Pedras de Granizo Artificiais

Inicialmente, foram construídas curvas analíticas e calculado o LD e LQ para cada íon ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$ ,  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) empregando a técnica de cromatografia de íons. Os valores desses parâmetros analíticos são apresentados na Tabela 4 no Capítulo 2.

Da mesma forma, foram construídas curvas analíticas e calculados os parâmetros analíticos para os metais analisados pelo MP-AES (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Mo, Si e Zn) e pelo ICP-MS (Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, V e Zn), os quais são apresentados na Tabela 11 e 12, respectivamente.

**Tabela 11** - Parâmetros analíticos utilizados para a determinação direta dos metais utilizando MP-AES, sendo a faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), equação linear, limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e o coeficiente de correlação (r).

Metais	Faixa de Trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Equação Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	r	<sup>a</sup> LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<sup>a</sup> LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Al	2,00 – 1500,00	Int = 26,66 [Al] - 701,17	0,99	0,70	2,00
Ba	2,00 – 1500,00	Int = 327,52 [Ba] + 202,21	0,99	0,06	2,00
Cd	10,00 – 1500,00	Int = 15,78 [Cd] - 9,93	0,99	3,90	10,0
Co	24,00 – 1500,00	Int = 12,34 [Co] + 44,59	0,99	7,20	24,0
Cr	2,00 – 1500,00	Int = 34,64 [Cr] - 168,07	0,99	0,20	2,00
Cu	4,00 – 1500,00	Int = 109,28 [Cu] + 351,39	0,99	1,10	4,00
Fe	50,00 – 1500,00	Int = 9,26 [Fe] - 115,12	0,99	6,20	50,0
Mn	2,00 – 1500,00	Int = 35,54 [Mn] + 26,54	0,99	0,60	2,00
Ni	50,00 – 1500,00	Int = 13,85 [Ni] + 63,79	0,99	3,70	50,0
Pb	30,00 – 1500,00	Int = 4,39 [Pb] + 13,89	0,99	9,10	30,0
Sr	10,00 – 1500,00	Int = 490,01 [Sr] + 202,04	0,99	0,05	10,0
V	10,00 – 1500,00	Int = 15,77 [V] + 2,64	0,99	0,45	10,0
Zn	50,00 – 1500,00	Int = 11,47 [Zn] - 62,77	0,99	5,40	50,0

<sup>a</sup>LD: Limite de detecção; <sup>a</sup>LQ: Limite de quantificação.

**Tabela 12** - Parâmetros analíticos utilizados para a determinação direta dos metais utilizando ICP-MS, equação linear, limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), coeficiente de correlação (r) e percentual de recuperação.

Elementos	<sup>a</sup> Equação Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	r	<sup>c</sup> LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<sup>c</sup> LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<sup>d</sup> Recuperação (%)
Ag	Cps = 22032,47 [Ag] + 8866,04	0,99	0,03	0,11	110±0,26
Al	Cps = 336,01 [Al] + 43,33	0,99	0,14	0,48	111±0,23
As	Cps = 1762,89 [As] + 3,33	0,99	0,01	0,02	116±0,25
Ba	Cps = 7552,11 [Ba] + 40,00	0,99	0,02	0,05	112±0,14
Be	Cps = 4818,46 [Be] + 16,66	0,99	0,002	0,01	101±0,22
Cd	Cps = 5385,80 [Cd] + 33,33	0,99	0,01	0,04	111±0,15
Co	Cps = 21827,08 [Co] + 33,33	0,99	0,003	0,01	110±0,11
Cu	Cps = 15713,58 [Cu] + 236,67	0,99	0,01	0,02	110±0,15
Cr	Cps = 14418,15 [Cr] + 86,67	0,99	0,003	0,01	109±0,09
Fe	Cps = 10262,30 [Fe] + 5514,50	0,99	0,04	0,15	111±0,36
Li	Cps = 12752,11 [Li] + 323,35	0,99	0,01	0,02	98,0±0,19
Mn	Cps = 8189,17 [Mn] + 240,01	0,99	0,01	0,05	109±0,13
Ni	Cps = 5863,18 [Ni] + 526,69	0,99	0,01	0,04	110±0,05
<sup>b</sup> Pb	Cps = 10532,23 [Pb] + 36,67	0,99	0,01	0,02	109±0,25
<sup>b</sup> Se	Cps = 169,97 [Se] + 53,33	0,99	0,20	0,68	120±0,46
Sr	Cps = 9438,85 [Sr] + 140,01	0,99	0,04	0,14	118±0,22
V	Cps = 48105,23 [V] + 1420,11	0,99	0,003	0,01	101±0,19
Zn	Cps = 3203,59 [Zn] + 3260,42	0,99	0,49	1,64	104±1,39

<sup>a</sup>Faixa de Trabalho: 0 a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; <sup>b</sup>Foram realizadas análises para os isótopos <sup>204</sup>, <sup>206</sup>, <sup>208</sup> e <sup>208</sup>Pb e <sup>78</sup> e <sup>82</sup>Se, mas os resultados apresentados são para os isótopos <sup>206</sup>Pb e <sup>78</sup>Se, pois apresentaram os menores limites de detecção e quantificação e os maiores valores de concentração, <sup>c</sup>LD: Limite de detecção; <sup>c</sup>LQ: Limite de quantificação, <sup>d</sup>Teste de adição e recuperação: adição de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de padrão em amostras de granizo artificial.

Inicialmente, determinou-se a concentração de possíveis contaminantes nos recipientes usados para coletar as amostras de granizo reais e artificiais. Os resultados observados mostraram que, para a maioria dos analitos (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) os valores estavam abaixo do limite de detecção do método, exceto para Al, Cu,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  (Tabela 13).

No entanto, observou-se que após a lavagem das pedras de granizo artificiais, que estavam em contato com esses recipientes, eles não apresentaram esses elementos e espécies quando lavados com volumes de água ultrapura  $\geq 120$  mL (pedras pequenas) e  $\geq 150$  mL (pedras grandes), indicando que a contaminação no recipiente foi completamente removida junto com o solo no momento da limpeza.

**Tabela 13 - Resultados da análise de contaminantes investigados em recipientes para coleta de amostras.**

Metais	1° Mês	2° Mês	3° Mês	Ions	1° Mês	2° Mês	3° Mês
Al	<b>2,99 ± 1,46*</b>	<b>2,98 ± 0,81*</b>	<b>2,86 ± 0,07*</b>	Na <sup>+</sup>	<b>26,1 ± 2,11*</b>	<LQ (LQ: 7,00)	<b>8,78 ± 0,52*</b>
Ag	<LD (LD: 0,03)	<LD (LD: 0,03)	<LD (LD: 0,03)	K <sup>+</sup>	<LQ (LQ:19,5)	<LD (LD: 11,5)	<LD (LD: 11,5)
As	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)	Ca <sup>2+</sup>	<b>3607 ± 1930*</b>	<b>3103 ± 2294*</b>	<b>3527 ± 1041*</b>
Ba	<LD (LD: 0,02)	<LD (LD: 0,02)	<LD (LD: 0,02)	Mg <sup>2+</sup>	<LQ (LQ: 7,30)	<LQ (LQ: 7,30)	<LQ (LQ: 7,30)
Be	<LD (LD: 0,002)	<LD (LD: 0,002)	<LD (LD: 0,002)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<LD (LD: 1,50)	<LD (LD: 1,50)	<LD (LD: 1,50)
Cd	<LD (LD 0,01)	<LQ (LQ: 0,04)	<LD (LD: 0,01)	F <sup>-</sup>	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
Co	<LD (LD 0,003)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)	Cl <sup>-</sup>	<b>139 ± 1,83*</b>	<b>104 ± 1,62*</b>	<b>146 ± 2,52*</b>
Cr	<LD (LD 0,003)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<LD (LD: 45,0)	<b>215 ± 1022*</b>	<LD (LD: 45,0)
Cu	<LD (LD 0,01)	<LQ (LQ: 0,02)	<b>0,02 ± 0,03*</b>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)	<b>465 ± 24,2*</b>
Fe	<LD (LD 0,04)	<LQ (LQ: 0,15)	<LQ (LQ: 0,15)	CHOO <sup>-</sup>	<LQ (LQ: 113)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
Li	<LD (LD 0,01)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
Mn	<LD (LD 0,01)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)
Ni	<LD (LD 0,01)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
<sup>a</sup> Pb	<LD (LD 0,01)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)				
<sup>a</sup> Se	<LD (LD 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)				
Sr	<LD (LD 0,04)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)				
V	<LD (LD 0,003)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)				
Zn	<LQ (LQ: 1,64)	<LQ (LQ: 1,64)	<LQ (LQ: 1,64)				

LD: Limite de Detecção e LQ: Limite de Quantificação. \*Percentual de amostras onde foram encontradas concentrações acima do limite de quantificação: Al (1° mês: 31,4%; 2° mês: 14,3%; 3° mês: 8,57%), Cu (3° mês: 11,4%), Na<sup>+</sup> (1° mês: 2,86%; 3° mês: 5,71%), Ca<sup>2+</sup> (11,4% os três meses), Cl<sup>-</sup> (14,3% os três meses), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2° mês: 5,71%) e C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (3° mês: 5,71%). Resultados expressos em média ± desvio padrão (n = 35) e unidade em µg L<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Foram realizadas análises no ICP-MS para os isótopos <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb e <sup>208</sup>Pb e <sup>78</sup>Se e <sup>82</sup>Se, mas os resultados apresentados são para os isótopos <sup>206</sup>Pb e <sup>78</sup>Se, pois apresentaram os menores limites de detecção e quantificação e os maiores valores de concentração.

O processo de limpeza das pedras de granizo artificial provou ser eficiente para a maioria dos íons e metais ao usar volumes de água ultrapura  $\geq 120$  mL (pedras pequenas) e  $\geq 150$  mL (pedras grandes). Nesse caso, as espécies analisadas não foram detectadas ou estavam abaixo do limite de quantificação.

A exceção foi observada para o Li, quando o procedimento de limpeza foi aplicado às pedras pequenas. Observou-se que, mesmo com volumes de água  $\geq 120$  mL, o processo de limpeza não foi eficiente para esse elemento. Possíveis contaminações de Al e Zn também foram observadas ao limpar as pedras pequenas com volume de água ultrapura de 80 mL. Na limpeza das pedras grandes, observou-se contaminação por Al ao lavar as pedras com volume de 125 mL e para  $Mg^{2+}$  ao usar 100 mL e 125 mL. Os resultados completos dos testes de limpeza para metais podem ser verificados para as pedras pequenas na Tabela 14 e pedras grandes na Tabela 16. Para os íons, os resultados podem ser verificados para as pedras pequenas na Tabela 15 e para as pedras grandes na Tabela 17.

**Tabela 14 - Resultados da análise dos metais em granizos artificiais pequenos após o procedimento de limpeza.**

Meses	<sup>1a</sup> 80	<sup>1a</sup> 100	<sup>1a</sup> 120	<sup>2a</sup> 120	<sup>2a</sup> 140
Ag	1°	NA	NA	NA	<LQ (LQ: 0,11)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,03)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,03)
Al	1°	<b><sup>b</sup>5,31 ± 0,01</b>	<LD (LD: 0,70)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,14)
	2°	<LD (LD: 0,70)	<LQ (LQ: 2,00)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,14)
	3°	<LD (LD: 0,70)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,70)	<LD (LD: 0,14)
As	1°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)
Ba	1°	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,02)
	2°	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,06)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,02)
	3°	<LD (LD: 0,06)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,06)	<LQ (LQ: 0,05)
Be	1°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,002)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,002)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,002)
Cd	1°	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 0,01)
Co	1°	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 0,003)
	2°	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 0,003)
	3°	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LQ (LQ: 0,009)
Cr	1°	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,003)
	2°	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,003)
	3°	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,003)
Cu	1°	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 0,01)
Fe	1°	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 0,04)
	2°	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 0,04)
	3°	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 0,04)
Li	1°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)
	2°	NA	NA	NA	<b>0,15 ± 0,04</b>
	3°	NA	NA	NA	<b>0,19 ± 0,04</b>
Mn	1°	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LQ (LQ: 0,05)
	2°	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,01)
Ni	1°	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 0,01)
<sup>c</sup> Pb	1°	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 0,01)
<sup>c</sup> Se	1°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,20)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,20)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,20)
Sr	1°	<LQ (LQ: 10,0)	<LQ (LQ: 10,0)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,04)
	2°	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,04)
	3°	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LQ (LQ: 10,0)	<LD (LD: 0,04)
V	1°	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,003)
	2°	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,003)
	3°	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,003)
Zn	1°	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LD (LD: 0,49)
	2°	<b><sup>b</sup>52,8 ± 0,40</b>	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LD (LD: 0,49)
	3°	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LD (LD: 0,49)

<sup>1</sup>Análises realizadas no MP-AES; <sup>2</sup>Análises realizadas no ICP-MS; <sup>a</sup>Volume de água ultrapura usada na limpeza do granizo; <sup>b</sup>unidade em µg L<sup>-1</sup> (n = 3). NA = Não analisado. LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; <sup>c</sup>As análises no ICP-MS foram realizadas para os isótopos <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb e <sup>78</sup>Se

$^{82}\text{Se}$ , mas os resultados apresentados são para os isótopos  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{78}\text{Se}$ , pois apresentaram os limites mais baixos de detecção e quantificação e os maiores valores de concentração.

**Tabela 15** - Resultados da análise dos íons em granizos artificiais pequenos após o procedimento de limpeza.

Meses	$^{80}\text{S}$	$^{100}\text{S}$	$^{120}\text{S}$	$^{140}\text{S}$	
$\text{Na}^+$	1°	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)
	2°	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)
	3°	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)
$\text{K}^+$	1°	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)
	2°	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)
	3°	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)
$\text{Ca}^{2+}$	1°	<b>986 ± 460</b>	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)
	2°	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)
	3°	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)
$\text{Mg}^{2+}$	1°	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)
	2°	<b>50,2 ± 36,1</b>	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)
	3°	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)
$\text{NH}_4^+$	1°	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)
	2°	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)
	3°	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)
$\text{Cl}^-$	1°	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)
	2°	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)
	3°	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)
$\text{F}^-$	1°	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
	2°	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
	3°	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
$\text{NO}_3^-$	1°	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)
	2°	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)
	3°	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)
$\text{SO}_4^{2-}$	1°	<LQ (LQ: 48,0)	<LQ (LQ: 48,0)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
	2°	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
	3°	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
$\text{PO}_4^{3-}$	1°	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
	2°	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
	3°	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
$\text{CHOO}^-$	1°	<LQ (LQ: 113)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
	2°	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
	3°	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1°	<LQ (LQ: 295)	<LQ (LQ: 295)	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)
	2°	<LQ (LQ: 295)	<LQ (LQ: 295)	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)
	3°	<LQ (LQ: 295)	<LQ (LQ: 295)	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1°	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)
	2°	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)
	3°	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)

<sup>a</sup>Volume de água ultrapura usada para a limpeza das pedras de granizo artificiais; <sup>b</sup>unidade em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n=3); LD = limite de detecção e LQ = limite de quantificação.

**Tabela 16 - Resultados da análise dos metais em granizos artificiais grandes após o procedimento de limpeza.**

Meses	<sup>1a</sup> 100	<sup>1a</sup> 125	<sup>1a</sup> 150	<sup>2a</sup> 150	<sup>2a</sup> 175	
Ag	1°	NA	NA	NA	<LQ (LQ: 0,11)	<LD (LD: 0,03)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,03)	<LD (LD: 0,03)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,03)	<LD (LD: 0,03)
Al	1°	<LD (LD: 0,70)	<LD (LD: 0,70)	<LD (LD: 0,70)	<LD (LD: 0,14)	<LD (LD: 0,14)
	2°	<LD (LD: 0,70)	<sup>b</sup> <b>7,31 ± 0,01</b>	<LD (LD: 0,70)	<LD (LD: 0,14)	<LD (LD: 0,14)
	3°	<LD (LD: 0,70)	<sup>b</sup> <b>10,3 ± 0,01</b>	<LD (LD: 0,70)	<LD (LD: 0,14)	<LD (LD: 0,14)
As	1°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
Ba	1°	<LQ (LQ: 2,00)	<LQ (LQ: 2,00)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,02)	<LD (LD: 0,02)
	2°	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,02)	<LQ (LQ: 0,05)
	3°	<LQ (LQ: 2,00)	<LQ (LQ: 2,00)	<LD (LD: 0,06)	<LD (LD: 0,02)	<LD (LD: 0,02)
Be	1°	NA	NA	NA	<LQ (LQ: 0,007)	<LD (LD: 0,002)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,002)	<LD (LD: 0,002)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,002)	<LD (LD: 0,002)
Cd	1°	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 3,90)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
Co	1°	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LQ (LQ: 0,01)	<LD (LD: 0,003)
	2°	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 0,003)	<LQ (LQ: 0,01)
	3°	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 7,20)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
Cr	1°	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
	2°	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
	3°	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
Cu	1°	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 1,10)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
Fe	1°	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)
	2°	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)
	3°	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 6,20)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)
Li	1°	NA	NA	NA	<b>0,04 ± 0,01</b>	<LQ (LQ: 0,02)
	2°	NA	NA	NA	<LQ (LQ: 0,02)	<LQ (LQ: 0,02)
	3°	NA	NA	NA	<LQ (LQ: 0,02)	<LQ (LQ: 0,02)
Mn	1°	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,60)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
Ni	1°	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 3,70)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
<sup>b</sup> Pb	1°	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	2°	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
	3°	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 9,10)	<LD (LD: 0,01)	<LD (LD: 0,01)
<sup>b</sup> Se	1°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)
	2°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)
	3°	NA	NA	NA	<LD (LD: 0,20)	<LD (LD: 0,20)
Sr	1°	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)
	2°	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,05)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)
	3°	<LD (LD: 0,05)	<LQ (LQ: 10,0)	<LQ (LQ: 10,0)	<LD (LD: 0,04)	<LD (LD: 0,04)
V	1°	<LD (LD: 0,45)	<LQ (LQ: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
	2°	<LD (LD: 0,45)	<LQ (LQ: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
	3°	<LD (LD: 0,45)	<LQ (LQ: 0,45)	<LD (LD: 0,45)	<LD (LD: 0,003)	<LD (LD: 0,003)
Zn	1°	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LD (LD: 0,49)	<LD (LD: 0,49)
	2°	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LD (LD: 0,49)	<LD (LD: 0,49)
	3°	<b>53,7 ± 0,50</b>	<LQ (LQ: 50,0)	<LQ (LQ: 50,0)	<LD (LD: 0,49)	<LD (LD: 0,49)

<sup>1</sup>Análises realizadas no MP-AES; <sup>2</sup>Análises realizadas no ICP-MS; <sup>a</sup>Volume de água ultrapura usada na limpeza do granizo; <sup>b</sup>unidade em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n = 3). NA = Não analisado. LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; <sup>c</sup>As análises no ICP-MS foram realizadas para os isótopos <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb e <sup>78</sup>Se

$^{82}\text{Se}$ , mas os resultados apresentados são para os isótopos  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{78}\text{Se}$ , pois apresentaram os limites mais baixos de detecção e quantificação e os maiores valores de concentração.

**Tabela 17** - Resultados da análise dos íons em granizos artificiais grandes após o procedimento de limpeza.

Meses	$^{a}100$	$^{a}125$	$^{a}150$	$^{a}175$	
$\text{Na}^+$	1°	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)
	2°	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)
	3°	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)	<LD (LD: 1,85)
$\text{K}^+$	1°	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)
	2°	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)
	3°	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)	<LD (LD: 11,7)
$\text{Ca}^{2+}$	1°	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)
	2°	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)
	3°	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)	<LD (LD: 12,0)
$\text{Mg}^{2+}$	1°	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)
	2°	<b>94,9 ± 26,8</b>	<b>145 ± 27,9</b>	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)
	3°	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)	<LD (LD: 2,43)
$\text{NH}_4^+$	1°	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LQ (LQ: 36,0)	<LD (LD: 26,8)
	2°	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LQ (LQ: 36,0)	<LQ (LQ: 36,0)
	3°	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)	<LD (LD: 26,8)
$\text{Cl}^-$	1°	<LQ (LQ: 53,2)	<LQ (LQ: 53,2)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)
	2°	<LQ (LQ: 53,2)	<LQ (LQ: 53,2)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)
	3°	<LQ (LQ: 53,2)	<LQ (LQ: 53,2)	<LD (LD: 34,6)	<LD (LD: 34,6)
$\text{F}^-$	1°	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
	2°	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
	3°	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)	<LD (LD: 13,5)
$\text{NO}_3^-$	1°	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)
	2°	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)
	3°	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)	<LD (LD: 45,0)
$\text{SO}_4^{2-}$	1°	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
	2°	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
	3°	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)	<LD (LD: 28,8)
$\text{PO}_4^{3-}$	1°	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
	2°	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
	3°	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)	<LD (LD: 222)
$\text{CHOO}^-$	1°	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
	2°	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
	3°	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)	<LD (LD: 42,4)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	1°	<LQ (LQ: 295)	<LQ (LQ: 295)	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)
	2°	<LQ (LQ: 295)	<LQ (LQ: 295)	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)
	3°	<LQ (LQ: 295)	<LQ (LQ: 295)	<LD (LD: 242)	<LD (LD: 242)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1°	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)
	2°	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)
	3°	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)	<LD (LD: 39,0)

<sup>a</sup>Volume de água ultrapura usada para a limpeza das pedras de granizo artificiais; <sup>b</sup>unidade em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n=3); LD = limite de detecção e LQ = limite de quantificação.

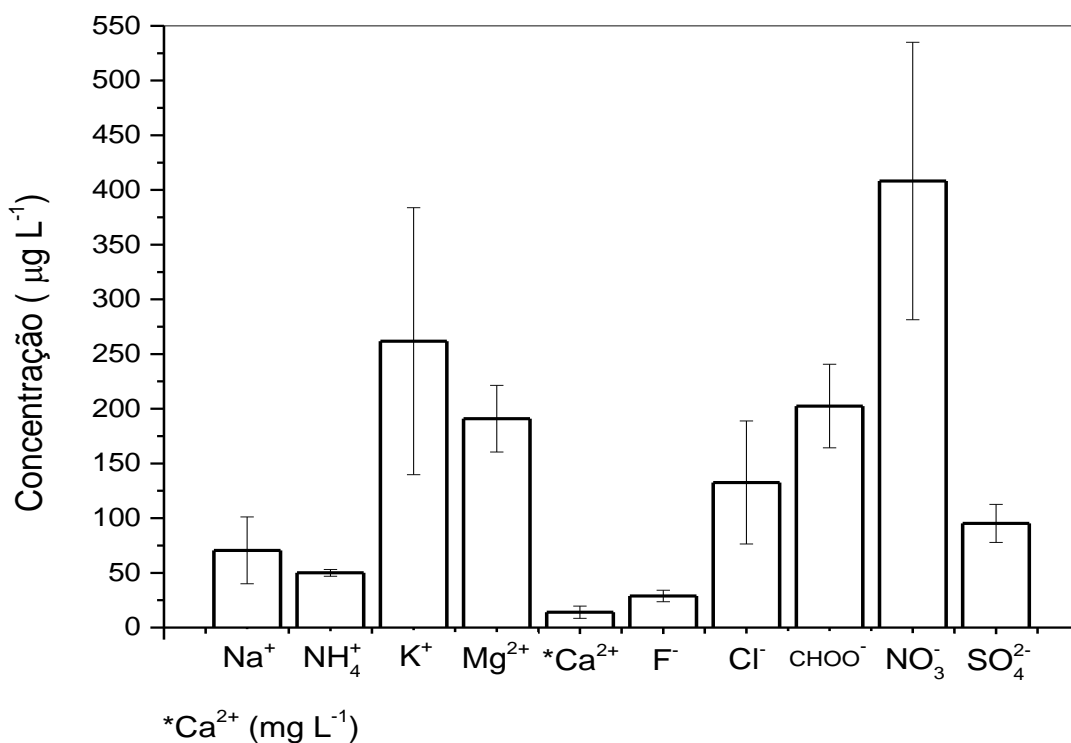
A preparação de amostras de granizo é um procedimento complexo e requer muito cuidado, principalmente durante o processo de lavagem. Fraturas causadas por diferenças de temperatura entre as pedras de granizo e a água podem ocorrer no momento da lavagem (CHRISTNER et al., 2005). Neste estudo, para evitar essas fraturas, a água para o procedimento de lavagem foi resfriada até quase congelar

antes do uso. Existem poucos estudos na literatura relacionados à caracterização química de amostras de granizo e estes, não apresentam detalhes de como eles realizaram o processo de limpeza, principalmente sobre a eficiência do processo em termos de evidências analíticas. As informações sobre o volume de água usado na limpeza ou a quantidade removida das camadas superficiais das pedras de granizo também não são claras, nem como foram feitas para verificar possíveis contaminações. Neste trabalho, para os procedimentos de testes de limpeza de pedras de granizo, foram analisados brancos analíticos e seus resultados foram descontados das amostras.

### 3.2 Composição Química das Amostras de Granizo

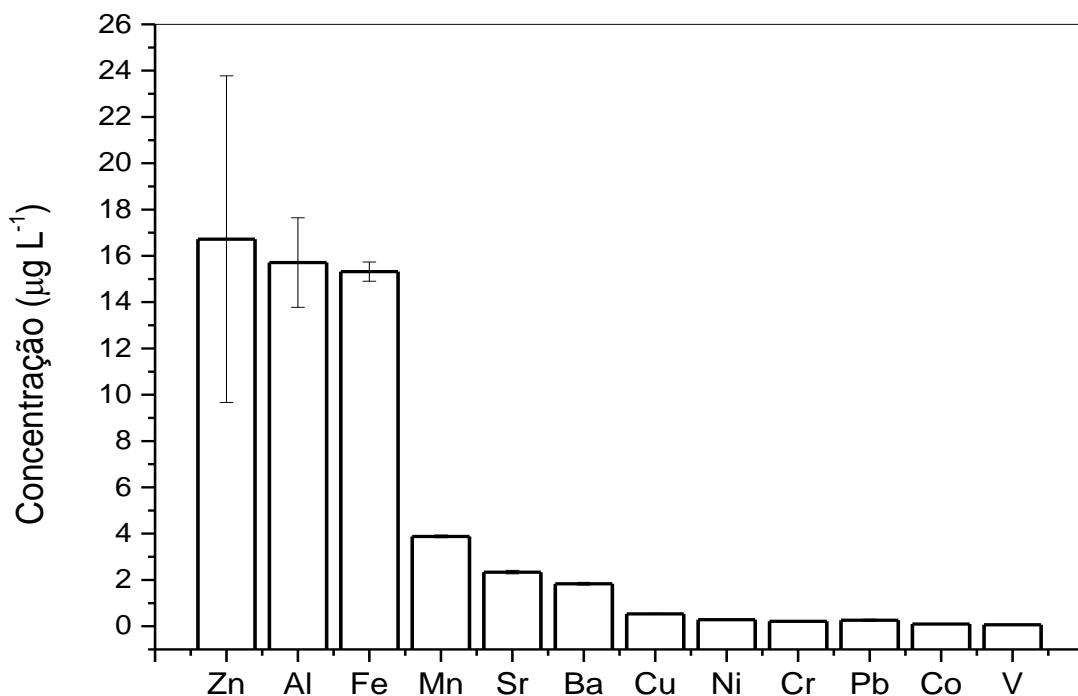
O valor médio do pH foi de  $6,20 \pm 0,05$ , sendo considerado levemente ácido. A concentração média de íons e metais pode ser vista nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

**Figura 18** - Concentração média de íons solúveis em água nas amostras de granizo.



Os íons mostraram um padrão geral da seguinte ordem  $\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{CHOO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{F}^-$ , e as espécies fosfato, acetato e oxalato estavam abaixo do limite de quantificação. As concentrações de metais variavam na ordem de  $\text{Zn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{V}$ , enquanto As, Ag, Be, Li e Se estavam abaixo dos limites de quantificação.

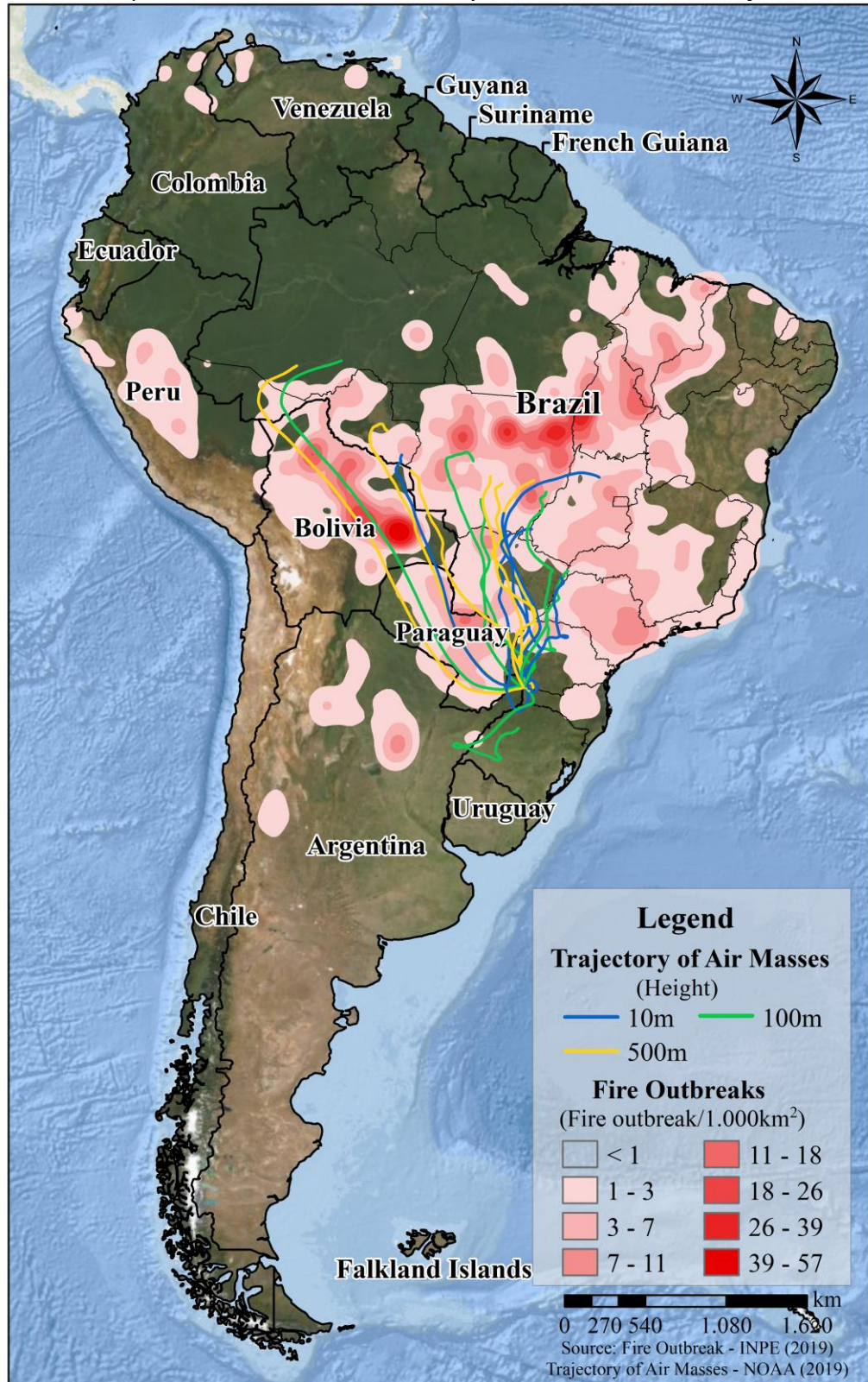
**Figura 19** - Concentração média dos metais nas amostras de granizo.



A Concentração média de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  encontrados neste estudo foram muito menores do que os encontrados em amostras de granizo na Espanha por SANTOYO et al., (2002). Da mesma forma, os valores encontrados para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn, Fe, e Cu foram menores quando comparados aos valores observados por SAMIHA et al. (2018) em Daka, Bangladesh. Por outro lado, as concentrações das espécies  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram superiores aos valores encontrados por LI et al., (2018) em Pequim e em mais quatro municípios (Jinsha, Daxin, Quanzhou e Bama), ambos na China. No entanto, para outras espécies como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CHOO}^-$ , os valores foram menores.

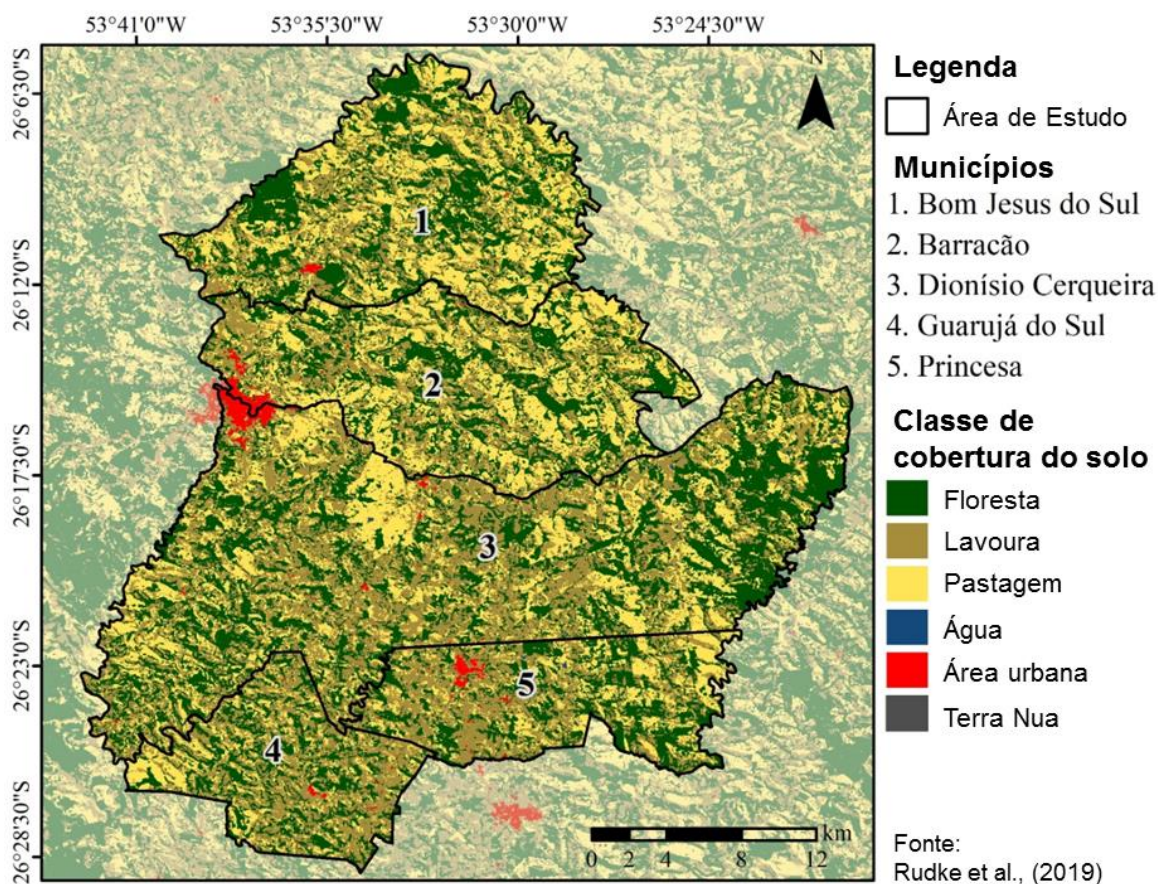
Para a região do estudo, não foram encontrados estudos que contemplem a caracterização química de granizo, água da chuva ou material particulado atmosférico que possa servir de base para inferir sobre as possíveis fontes de íons, metais e metaloides encontrados neste trabalho. Análise de trajetórias, fator de enriquecimento (FE) e análise de correlação de Pearson foram usadas como uma tentativa de inferir sobre possíveis fontes de metais e íons encontrados nas amostras de granizo. Foram analisadas as trajetórias que chegaram ao local às 00h e 12h (horário local) de 12 a 14 de julho de 2016. A análise das trajetórias (Figura 20) mostra que as massas de ar que chegaram à região passaram pelas regiões norte e oeste do país, indicando que há uma contribuição das atividades realizadas nessas regiões na composição química do granizo, e também possivelmente na formação do granizo. A análise sinótica realizada para o mesmo evento por BEAL et. al. (2019) corrobora com as trajetórias de massa de ar para a região. Os resultados de FE foram 0,2, 10,3, 50,1 e 58,4, para Cu, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, respectivamente. A análise do FE realizado fornece evidências da contribuição de outras fontes na composição química do granizo, além da crosta para Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, uma vez que o granizo é enriquecido com essas espécies. Foi realizada uma análise de correlação e o resultado completo pode ser verificado na Figura 21.

**Figura 20** - Trajetórias das massas de ar que chegaram ao município de Barracão, calculada pelo HYSPLIT. A figura representa as trajetórias de massas de ar (00h e 12h, horário local) e de focos de incêndio no período de 12 a 14 de julho de 2016.

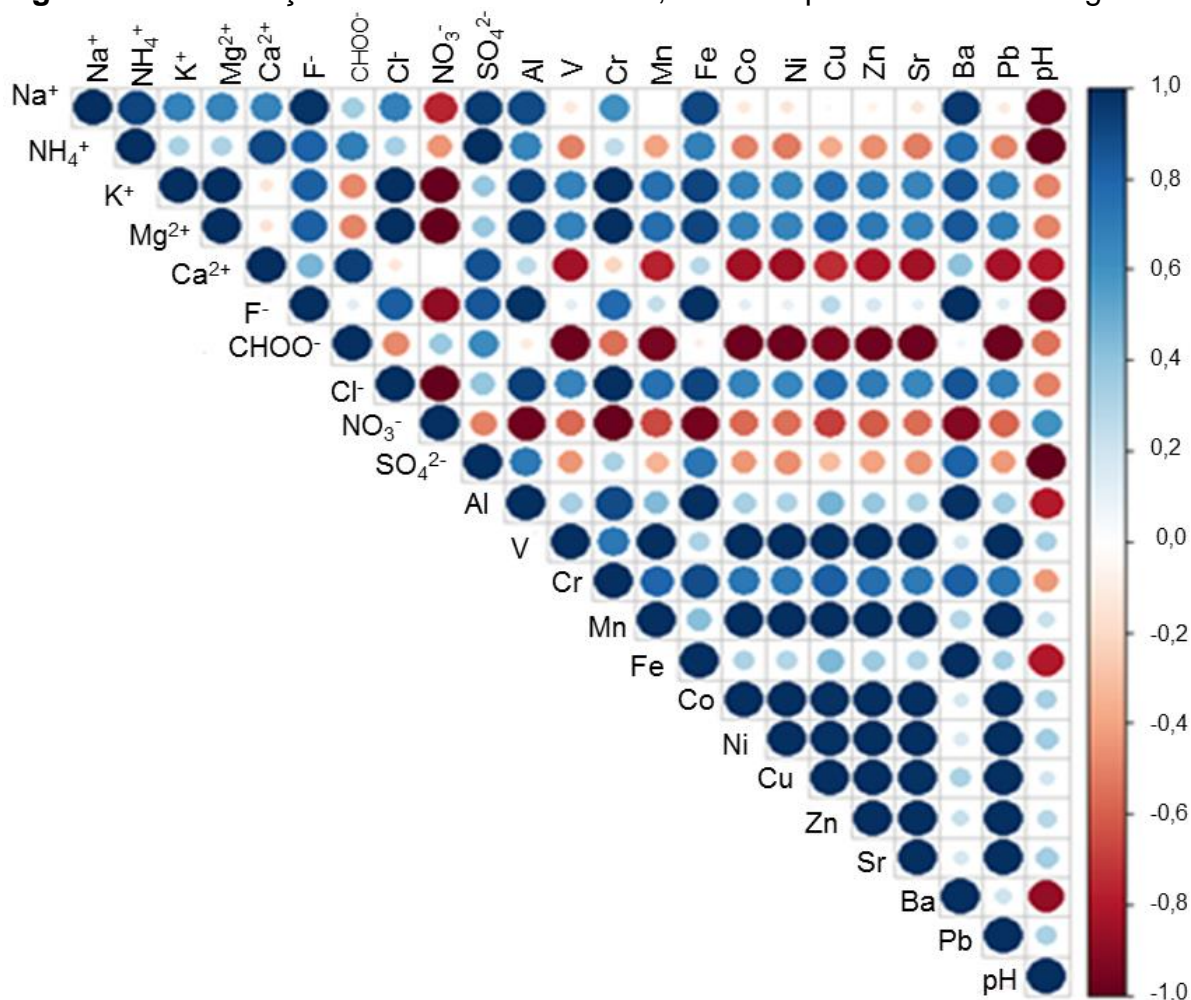


A Figura 21 mostra o uso e cobertura da terra para a região de estudo, e é possível observar a predominância de áreas cultivadas e pastagens na região. Há também fragmentos de florestas e pequenas áreas urbanas, que correspondem às cidades dos municípios que integram a rede.

**Figura 21** - Uso e cobertura do solo dos municípios que fazem parte da rede de detecção de granizo na região da tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina.



**Figura 22** - Correlação de Pearson entre íons, metais e pH de amostras de granizo.



Em geral, as espécies de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> estão associadas a fontes crustais (KULSHRESTHA et al., 1996; SINGH et al., 2007; MIMURA et al., 2016). No entanto, nas amostras de granizo analisadas neste estudo, FE de 50,1 e 58,4 foram obtidos para as espécies Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, respectivamente. Além disso, não há correlação entre as duas espécies (Figura 22), sugerindo que o transporte de longo alcance tem um papel na concentração de Ca<sup>2+</sup>. O norte e o centro-oeste do país, de onde as massas de ar vieram, são regiões que geralmente recebem a aplicação de calcário e gesso agrícola (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) em culturas e pastagens (LANGE et al., 2018). Nessas regiões, a safra de verão começa em setembro e, alguns meses antes da semeadura, esses suplementos são aplicados para suprimir a falta de cálcio e magnésio, além de promover a complexação do alumínio que é tóxico para as plantas (EMBRAPA, 2013). Parte do Mg<sup>2+</sup> pode ser proveniente das mesmas fontes

de  $\text{Ca}^{2+}$ , mas também com contribuição da vegetação, uma vez que o  $\text{Mg}^{2+}$  é um constituinte da clorofila (ARTAXO et al., 1988, 1998; ARTAXO e HANSSON, 1995; ARAUJO et al., 2015) e a região de estudo possui várias áreas de vegetação (Figura 21). O  $\text{Mg}^{2+}$  também está presente em grande quantidade no óleo lubrificante, devido a aditivos organo-metálicos e apresentou uma correlação moderada com  $\text{Na}^+$ , que também é encontrado em óleos lubrificantes (DWIVEDI et al., 2006).

Além disso, a diferença na solubilidade dos compostos que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  estão ligados pode contribuir para valores mais altos de concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em amostras de granizo, uma vez que o  $\text{Mg}^{2+}$  é preferencialmente conectado a silicatos, enquanto o cálcio com carbonato, que apresenta maior solubilidade em água (ANDREAE et al. 1990). ORUÉ et al., (2019) observaram altas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  em água de chuva (média de  $884,55 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na Argentina. ALASTUEY et al., 1999, também observaram altas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  (máximo de  $2011 \text{ meq L}^{-1}$ ), em amostras de águas de chuva do nordeste da Espanha. Essa alta concentração na Espanha foi atribuída à alta frequência de intrusões de massa de ar ricas em carbonatos do Saara na região do Mediterrâneo.

Foi observada correlação forte a moderada entre  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , e também entre  $\text{SO}_4^{2-}$  e Al, o que pode estar relacionado ao uso de gesso agrícola ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) nas lavouras. Outra fonte que pode estar contribuindo para essas espécies é a queima de diesel e biodiesel usados em veículos e máquinas agrícolas (WANG et al., 2003; DWIVEDI et al., 2006) pois a agricultura é uma das principais atividades da região (Figura 21). Além disso, uma forte correlação observada entre  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 22) sugere que o  $\text{Ca}^{2+}$  desempenha um papel importante na neutralização do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na fase gasosa (XU e HAN, 2009). E o íon  $\text{NH}_4^+$  pode estar relacionado às emissões de  $\text{NH}_3$  emitidas principalmente pela criação de animais e o uso de fertilizantes (BRIDGMAN, 1992; AL-MOMANI et al., 1995; FLUES et al., 2002; MIGLIAVACCA et al., 2004).

O gesso também pode ser responsável pela presença de  $\text{F}^-$  nas amostras de granizo, pois o suplemento para o solo possui entre 0,67 e 3,20% de fluoreto em sua composição (AGEITEC, 2019), e no solo  $\text{F}^-$  possui alto poder de complexação com Al (AMARAL et al. al., 1998). O  $\text{F}^-$  apresentou forte correlação com Al, Fe, Ba e  $\text{Na}^+$ , que também apresentaram fortes correlações entre si. Essas fortes correlações

indicam que esses elementos têm origem na ressuspensão do solo (FENG et al., 2003; WU et al., 2006; MOREDA-PIÑEIRO, 2014; AGARWAL et al., 2019), principalmente porque Al tem sua origem quase exclusivamente do solo (XU e HAN, 2009; KIM et al., 2016).

A presença da espécie  $\text{Na}^+$  nas amostras de água da chuva é explicada principalmente como proveniente de fontes marinhas, como por exemplo, nos estudos de ALASTUEY et al., (1999), SINGH et al., (2007), CELLE-JEANTON et al., (2009), entre outros. Em uma amostra de granizo, SAMIHA et al. (2018) também descobriram que essa espécie tinha origem marinha e LI et al. (2018) sugerem a origem do  $\text{MP}_{10}$ , pois foi encontrada uma correlação positiva significativa. O local de coleta de granizo, neste estudo, é uma área localizada no centro do continente (ver Figura 16) e as massas de ar não passaram ao longo da costa. Isso sugere que a origem do  $\text{Na}^+$  não poderia ser marinha. Possivelmente esse  $\text{Na}^+$  tem uma de suas origens no solo (Figura 21), pois é um dos elementos mais abundantes da crosta (OLIVEIRA et al., 2012; VIEIRA-FILHO et al., 2013), e mostrou uma forte correlação com Al e Fe (Figura 22). Outra fonte possível, observada em amostras de MP, está ligada às emissões dos veículos devido ao uso de biodiesel, óleo lubrificante (DWIVEDI et al., 2006) e detergentes nos motores dos veículos para neutralizar os ácidos produzidos durante a combustão (VANDER WAL et al. al., 2016; MOREIRA et al., 2018). A alta correlação entre Na e Ba é um forte indicador das emissões veiculares como fonte.

Embora o íon nitrato tenha apresentado uma das maiores concentrações nas amostras de granizo, ele não apresentou correlação com outros elementos, apenas uma fraca correlação com  $\text{CHOO}^-$  (Figura 22), indicando que uma fração desse nitrato tem uma fonte comum com o  $\text{CHOO}^-$ . Segundo NORTON (1985), embora existam fontes biogênicas ou precursores naturais para ambos os íons, a correlação entre eles sugere a contribuição das atividades humanas como precursores ou atividades fotoquímicas.

O potássio é geralmente reconhecido como um dos elementos da crosta e apresenta forte correlação com Al e Fe (Figura 22), indicando a contribuição do solo. Neste estudo, o fator de enriquecimento mostra um ligeiro enriquecimento (10,3), e a espécie foi reconhecida como um bom marcador para a contribuição da queima de biomassa ao analisar amostras de MP, água de chuva e orvalho (FALKOVICH et al., 2005; ANDRADE et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012; YADAV e KUMAR, 2014;

CAUMO et al., 2016; MIMURA et al., 2016; YAN et al., 2016; AGARWAL et al., 2019). A forte correlação entre  $K^+$  e  $Cl^-$  ( $r = 1,00$ ) reforça a hipótese de que esse elemento provavelmente também provém da queima de biomassa que libera KCl na atmosfera (SEQUEIRA e LAI, 1998; LARA et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2012; MIMURA et al., 2016). Portanto, indicando que a origem dessas espécies pode vir do transporte de longa distância (VIEIRA-FILHO et al., 2013; MARTINS et al., 2018), principalmente da queima de biomassa das regiões norte e oeste do país (Figura 19).

Correlações moderadas a fortes foram observadas entre alguns metais (Figura 22). Correlações moderadas foram observadas entre o Cr e Al, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Pb, Cu, Fe e Ba; forte entre o Zn e Sr, Pb, V, Mn, Co, Ni e Cu; entre o Cu e V, Mn, Co e Ni; e também do Pb com V, Mn, Co, Ni e Sr possivelmente indicando uma origem antropogênica para esses elementos (MIGLIAVACCA et al., 2004; AL-KHASHMAN, 2009). Na análise de MP, elementos como Fe e Al também estão sendo associados à queima de combustíveis, principalmente diesel, biodiesel e o uso de lubrificantes (WANG et al., 2003; DWIVEDI et al., 2006); e Fe tem sido associado ao desgaste dos freios (MOREIRA et al., 2018). Elementos como Zn, Cu e Pb podem ser emitidos juntamente com o escapamento como resultado da frenagem (ANDRADE et al., 2012; ZHANG et al., 2013; YE et al., 2017).

Outra fonte de Zn (o metal mais abundante nas amostras de granizo) que não pode ser negligenciada são as fontes biogênicas. O Zn é liberado na atmosfera durante a gutação e transpiração da planta (ARTAXO et al., 1988, 2002; ARTAXO e HANSSON, 1995; MARTIN et al., 2010) e queima de biomassa (MAENHAUT et al., 1996). O Cu também foi atribuído como proveniente de fontes biogênicas em amostras de MP (GUYON et al., 2003; GONÇALVES et al., 2016) justificando a forte correlação entre Zn e Cu (Figura 22). Pode ser visto na Figura 21 que a região de estudo possui vários fragmentos de vegetação. Correlações moderadas entre o Zn e  $K^+$ ,  $Cl^-$  e  $Mg^{2+}$ , e de Cu com  $K^+$ ,  $Cl^-$  e  $Mg^{2+}$ , que são também as espécies relacionadas à emissão da vegetação reforçam a possível contribuição dessa fonte para a concentração de Zn e Cu encontrados nas amostras de granizo.

## 4 CONCLUSÃO

O procedimento de limpeza do granizo artificial estabelecido neste trabalho foi eficiente para remover contaminantes em potencial das amostras ao usar água ultrapura igual ou superior a 120 mL e 150 mL para limpar pedras pequenas e grandes, respectivamente. A contaminação em recipientes utilizados para coleta e armazenamento do granizo foi removida ou apresentou valores abaixo dos limites de detecção e quantificação para os íons e metais.

As maiores concentrações nas amostras de granizo foram dos íons. O  $\text{Ca}^{2+}$  foi o mais abundante, sendo a atividade agrícola uma das fontes possíveis devido ao transporte de longa distância. Esse transporte também pode ter contribuído para as concentrações de  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  dos incêndios que ocorrem todos os anos no norte e centro-oeste do Brasil.

As atividades locais também contribuíram para a composição química das amostras de granizo. A região de estudo é uma área agrícola e as estradas não são pavimentadas, de modo que a ressuspensão do solo, as emissões biogênicas da vegetação, o uso de fertilizantes nas lavouras e a criação de gado são potenciais candidatos como fontes locais. Também foi observada uma possível contribuição veicular, como queima de diesel e biodiesel, uso de lubrificantes e desgaste de pneus e maquinário.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Anualmente o sul do Brasil sofre os danos causados por tempestades de granizo e a região da tríplice fronteira entre o Paraná, Santa Catarina (Brasil) e Argentina é a principal região onde ocorre este evento no Brasil (MARTINS et al., 2016). Mais de 70% dos eventos de granizo são registrados no final do inverno e primavera, sendo os meses de setembro e outubro os que registram a maioria dos eventos e, as maiores médias de incidência de granizo foram registradas em Bernardo de Irigoyen na Argentina (3,6 dias ano<sup>-1</sup>), Chapecó (3,3 dias ano<sup>-1</sup>) e São Miguel do Oeste (2,7 dias ano<sup>-1</sup>) em Santa Catarina. A análise da evolução da frequência desses eventos para o período de inverno e primavera, utilizando uma análise de tendência, mostrou que para a maioria das estações não houve tendência significativa de aumento ou diminuição dos eventos, mas observou-se uma tendência negativa significativa para as estações de Curuzu Cuatia e Bernardo de Irigoyen na Argentina.

Três eventos de granizo que ocorreram na região em 2003, 2012 e 2016 foram analisados por BEAL et al., (2019) e foi observado, através dos campos sinóticos, a influência de um ciclone extratropical localizado no Oceano Atlântico antes (evento 1) e depois (evento 2) da queda do granizo e, um sistema de superfície continental de baixa pressão semelhante em posição e intensidade estava atuando na região durante os três eventos, bem como a influência de jatos de baixo nível da América do Sul (SALLJ) e frentes frias. Os autores também observaram a influência do cisalhamento vertical do vento que tem um efeito positivo na formação do granizo em convecções profundas e que pode proporcionar o crescimento e a queda de grandes pedras com grande potencial destrutivo.

Além da análise climatológica e de tendência de ocorrência dos eventos de granizo na região de estudo, esse trabalho tinha como objetivo tentar compreender o papel local e remoto das emissões naturais e antrópicas sobre o desenvolvimento da fase sólida no interior das células convectivas. Com isso, para o evento de 2016, foram coletadas amostras de granizos, como descrito no Capítulo 3. Para que fosse possível realizar a análise da composição química dessas amostras um procedimento de coleta e preparo de amostras foi estabelecido para garantir que potenciais contaminantes das amostras fossem removidos. Verificou-se que o uso de volumes de água ultrapura igual ou superior a 120 mL (pedras pequenas) e 150

mL (pedras grandes) é suficiente para limpar as pedras de granizo coletadas do chão.

Na atmosfera para que ocorra a nucleação de gelo e conseqüentemente a formação do granizo é necessária a presença de uma partícula. Por isso, em 2017 amostras de material particulado atmosférico (MP) foram coletadas para complementar esse estudo.

Foram realizadas as análises de íons, metais e metaloides para as amostras de MP e granizo conforme descrito nos Capítulos 2 e 3, respectivamente. Para auxiliar na interpretação dos resultados foram utilizadas a análise de correlação de Pearson, o modelo de fatoração de matriz positiva (PMF), o modelo termodinâmico ISORROPIA II e análise de trajetórias (Hysplit).

A análise de correlação para as amostras de granizo e MP e PMF para o MP mostraram que as atividades agrícolas, que englobam do preparo da terra até a colheita e a movimentação veicular no campo, são umas das principais fontes dos constituintes analisados nas amostras, principalmente pela presença das espécies como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , que estão entre os mais abundantes nas amostras de granizo e MP. Porém, emissões veiculares e queimadas também apresentaram influência na composição e formação dessas amostras. O transporte de longa distância pode ter contribuído na composição e concentração de íons e metais em ambas as amostras. Tanto a análise sinótica (BEAL et al., 2019), como as trajetórias das massas de ar (Figura 20, Capítulo 3), mostraram que as massas de ar que chegaram à região no dia do evento da queda dos granizos (14/07/2016) passaram pelas regiões norte e oeste do país. Porém, no período que foram coletadas as amostras de MP (11/09 a 10/10/2017), as trajetórias das massas de ar (Figura 14, Capítulo 2) não apresentaram o mesmo comportamento, o que pode dar indícios também da influência das atividades agrícolas das regiões oeste e norte do país na formação e composição dos granizos. Além das queimadas, que ocorrem todos os anos, que também influenciaram na composição de ambas as amostras.

A influência das fontes móveis e estacionárias pode ser verificada utilizando a razão nitrato/sulfato (ARIMOTO et al., 1996; LAI et al., 2007; CAU et al., 2017), sendo que os valores de razão menores que 1 consideram o domínio das fontes estacionárias e acima de 1 o predomínio das fontes móveis (LAI et al., 2007; CAU et al., 2017). Nesse estudo a razão foi maior para o granizo (4,29), seguido do MP<sub>2,5-10</sub>

(1,96) e  $MP_{2,5}$  (0,23). Para o granizo e o  $MP_{2,5-10}$  o que se observa é que as concentrações de nitrato são maiores do que as concentrações de sulfato, apresentando uma maior contribuição de fontes móveis em relação as fontes estacionárias indicando que a movimentação no campo tem influência considerável nesses dois tipos amostras. Para o  $MP_{2,5}$  a razão mostra concentrações maiores de sulfato dando indício de que as fontes estacionárias influenciam mais nessa fração do que as fontes móveis e, que podem ser as atividades de preparo do solo, como o uso de fertilizantes e gesso agrícola os maiores contribuintes desse sulfato. A maior razão para o  $MP_{2,5-10}$  em relação ao  $MP_{2,5}$  indica a importância das reações heterogêneas do  $HNO_3$  ou  $NO_2$  sobre as partículas para a formação do  $NO_3^-$  nessa fração.

Espécies como  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , em geral são associadas a fontes crustais (KULSHRESTHA et al., 1996; SINGH et al., 2007; MIMURA et al., 2016), porém não foi observada correlação entre as espécies para as amostras de granizo (Figura 22). Para o MP, em ambas as frações, a correlação foi forte entre as espécies (Figura 12) indicando uma fonte comum. A razão  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  para o granizo foi quase 30 vezes menor que para o  $MP_{2,5}$  (0,29) e  $MP_{2,5-10}$  (0,28), indicando uma maior fração de  $Ca^{2+}$  no granizo, provavelmente pela maior influência do transporte de longa distância para a espécie, o que não foi observado para o MP.

Em ambas as amostras de MP e granizo as concentrações de  $Ca^{2+}$  foram altas, sendo que para o MP observou-se através da análise termodinâmica que na maioria das amostras essa espécie estava na forma de  $CaSO_4$ , devido principalmente as altas médias de UR durante o período de amostragem e as altas concentrações do íon sulfato presente nas amostras do MP, o que não foi observado nas amostras de granizo. Nas amostras de granizo observaram-se maiores concentrações de nitrato e cloreto do que sulfato. Na atmosfera ocorrem reações heterogêneas de partículas minerais com gases reativos, como ácido nítrico, clorídrico e sulfúrico que podem converter, por exemplo, carbonatos insolúveis em compostos moderadamente ou suficientemente solúveis e que podem ativar gotículas de nuvens (SULLIVAN et al., 2009). Porém, o  $CaSO_4$  possui baixo potencial de ativação de NCCN e possui comportamento parecido com o carbonato de cálcio em relação a sua higroscopicidade. Já os sais resultantes como nitrato de cálcio e cloreto de cálcio são considerados altamente higroscópicos e tem um poder

maior de ativar gotículas (SHI et al., 2008; SULLIVAN et al., 2009). Mas independente do cátion associado, a maioria dos sais de nitrato e cloreto relevantes na atmosfera são suficientemente higroscópicos e solúveis (KELLY et al., 2007). Essas diferenças ocorrem, pois compostos como o  $\text{CaSO}_4$  possui solubilidade baixa ( $2,05 \text{ gL}^{-1}$ ) e higroscopicidade experimental ( $k$ ) baixa (0,002), quando comparado com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Solubilidade =  $1140 \text{ gL}^{-1}$  e  $k = 0,51$ ) e  $\text{CaCl}_2$  (Solubilidade =  $813 \text{ gL}^{-1}$  e  $k = 0,48$ ) (SULLIVAN et al., 2009). Como nas amostras de granizo provavelmente os compostos presentes sejam mais os contendo nitrato e cloreto, que possuem maior higroscopicidade, estas espécies podem ter influenciado mais que os outros constituintes para a formação de núcleos de condensação de nuvens e gelo.

Metais como Al, Mn, Cu, Co, Ni e V quando presentes na forma de óxidos tem alta capacidade de nucleação em temperaturas limiares entre  $-5^\circ\text{C}$  e  $-12^\circ\text{C}$ . Esses metais estão presentes nas amostras de granizo, porém só Al, Mn e Cu estão presentes no MP. Em algumas amostras do MP observou-se a presença de compostos como NaCl ( $\text{MP}_{2,5-10}$ ),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ) que precisam de temperaturas mais frias que  $-18^\circ\text{C}$  para serem caracterizados como bons nucleantes de gelo. Em ambas as frações observaram-se concentrações relativamente altas de BCe, que dependendo do seu revestimento, precisa de temperaturas ainda mais frias, em torno de  $-38^\circ\text{C}$  para ocorrer o congelamento da água.

Apesar de alguns compostos que não favorecem a nucleação de gelo estarem presentes no MP, não significa que o não registro de granizo no período que foi coletado o MP seja uma afirmação de causalidade para a não ocorrência de queda de granizo. Os granizos podem ter se formado durante o período, lembrando que o período de coleta foi escolhido por apresentar a maior frequência do evento na região, mas podem ter derretido antes de atingir o solo ou caído como pedras muito pequenas, pois observamos que a estação meteorológica mais próxima do ponto de coleta (Bernardo de Irigoyen na Argentina) apresentou uma tendência significativa de diminuição das incidências de granizo e aumento na precipitação, mostrando que as tempestades estão ocorrendo, mas com menos quedas de granizo. Além disso, eventos de queda de granizo são muito localizados e complexos, sendo, portanto, resultado da combinação de condições meteorológicas, químicas e topográficas específicas.

Com base nas análises realizadas, pode-se concluir que fontes locais e remotas (todas as atividades relacionadas à agricultura local e o transporte de longa

distância, tanto de queima de biomassa, como atividades agrícolas de outras regiões) contribuem para a composição e concentração das espécies presentes no MP e granizo coletados na região, que por sua vez influenciam o processo de formação do granizo. Assim a maior ocorrência dos eventos na região, principalmente na primavera, provavelmente é explicada pela existência de bons nucleantes e condições meteorológicas favoráveis.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este estudo é o primeiro trabalho dessa natureza realizado na região da tríplice fronteira Paraná, Santa Catarina e Argentina. Por isso é importante ressaltar que mais coletas, de MP e granizo, são importantes para se compreender melhor o papel local e remoto das emissões naturais e antrópicas sobre o desenvolvimento da fase sólida no interior das células convectivas.

Como sugestões para trabalhos futuros, além de mais estudo sobre a composição química do granizo e MP da região sugere-se também analisar amostras de água de chuva. Em relação ao procedimento de limpeza, novos estudos podem ser realizados para aprimorar o procedimento de limpeza das pedras de granizo, tais como: 1) testando a limpeza proposta nesse estudo em pedras lançadas de diferentes alturas; 2) avaliando se há diferença no volume de água utilizado para a lavagem em pedras com diferentes proporções de “sujeiras” e 3) verificando se em amostras de granizo artificial, com pH entre 4, a eficiência da limpeza é a mesma desse estudo.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, D., SINGH, S.K., AGARWAL, A.K. Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on performance, emissions, deposits and durability of a constant speed compression ignition engine. **Appl. Energy**, 88 (8), 2900–2907, 2011.

AGARWAL, A., SATSANGI, A., LAKHANI, A., KUMARI, K.M. Seasonal and spatial variability of secondary inorganic aerosols in PM<sub>2.5</sub> at Agra: Source apportionment through receptor models. **Chemosphere**. 242, 125-132, 2019.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA (AGEITEC). Available in: < [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Gesso\\_agricolaID-NOjhwGHCyk.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Gesso_agricolaID-NOjhwGHCyk.pdf) > Accessed on: October 7, 2019.

ALASTUEY, A., QUEROL, X., CHAVES, A., RUIZ, C.R., CARRATALA, A., LOPEZ-SOLER, A. Bulk deposition in a rural area located around a large coal-fired power station, northeast Spain. **Environ. Poll.**, v.106, 359-367, 1999.

ALEXANDER, D., Natural Disasters. Taylor & Francis. 1993.

ALBUQUERQUE, T.T.A., ANDRADE, M.F., YNOUE, R.Y. Characterization of atmospheric aerosol in the city of São Paulo, Brazil: comparisons between polluted and unpolluted periods. **Environ. Monit. Assess.**, 184, 969-984, 2012.

AIGINGER, H., WOBRAUSCHEK, P. Total reflectance X-ray spectrometry. **Adv. X-Ray Anal.**, 28: 1, 1985.

AL-MOMANI, I.F., ATAMAN, O.Y., ANWARI, M.A., TUNCEL, S., KÖSE, C., TUNCEL, G. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. **Atmos. Environ.** v. 29, 1131-1143, 1995.

AL-KHASHMAN, O.A. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. **Atmos. Res.**, v.91, p.53–61, 2009.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Quim. Nova**, v.28, no.5, 859-870, 2005.

AMARAL, F.C.S., VETTORAZZO, S.C., CHITOLINA, J.C. Effect of calcium fluoride and calcium carbonate on the chemical composition of the percolated solution in acid soil. **R. Bras. Ci. Solo**, v.22, 379-385, 1998.

ANDREAE, M.O., TALBOT, R.W., BERRESHEIM, H., BEECHER, K.M. Precipitation Chemistry in Central Amazonia. **J. Geophys. Res.**, v. 95, n. D10,16987-16999, 1990.

ANDREAE, M.O., ROSENFELD, D., ARTAXO, P., COSTA, A.A., FRANK, G.P., LONGO, K.M., SILVA-DIAS, M.A.F. Smoking rain clouds over the Amazon, **Sci.**,v.303, p.1337–1342, 2004.

ANDREAE, M.O. Aerosols Before Pollution. **Atmosphere**. v.35, p.49-51, 2007.

ANDRADE, M.F.; MIRANDA, R.M.M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; ANDRE, P.A.; SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmos. and Health**, v.5, p.79–88, 2012.

ANDRADE, M.F., KUMAR, P., FREITAS, E.D., YNOUE, R.Y., MARTINS, J.A., MARTINS, L.D., NOGUEIRA, T., PEREZ-MARTINEZ, P., MIRANDA, R.M., ALBUQUERQUE, T., GONÇALVES, F.L.T., OYAMA, B., ZHANG, Y. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspective. **Atmos. Environ.**, 159, 66-82, 2017.

ARAN, M., PENA, J.C., TORÀ, M. Atmospheric circulation patterns associated with hail events in Lleida (Catalonia). **Atmos. Res.**, 100, 428-438, 2011.

ARAUJO, T.G., SOUZA, M.F.L., MELLO, W.Z., SILVA, D.M.L. Bulk Atmospheric Deposition of Major Ions and Dissolved Organic Nitrogen in the Lower Course of a Tropical River Basin, Southern Bahia, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 8, 1692-1701, 2015.

ARORA, V.K., BOER, G.J. Fire as an interactive component of dynamic vegetation models, **J. Geophys. Res.**, v.110, G02008 p.1-20, 2005.

ARTAXO, P., STORMS, H., BRUYNSEELS, F., GRIEKEN, R.V., MAENHAUT, W. Composition and Sources of Aerosols From the Amazon Basin. **J. Geophys. Res.**, v. 93, n.D2, 1605-1615, 1988.

ARTAXO, P., HANSSON, H. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. **Atmos. Environ.**, v. 29, n. 3, 393-402, 1995.

ARTAXO, P., FERNANDES, E.T., MARTINS, J.V., YAMASOE, M.A., HOBBS, P.V., MAENHAUT, W., LONGO, K.M., CASTANHO, A. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. **J. Geophys. Res.**, v.103, n. D24, 837-31,847, 1998.

ARTAXO, P., MARTINS, J.V., YAMASOE, M.A., PROCÓPIO, A.S., PAULIQUEVIS, T.M., ANDREAE, M.O., GUYON, P., GATTI, L.V., LEAL, A.M.C. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **J. Geophys. Res.**, v.107, n. D20, 8081, 2002.

ARTAXO, P., ANDREAE, M.O., DIAS, M.A.F. O mecanismo da floresta para fazer chover. **Scientific American Brasil**, 38-45, 2003.

AWASTHI, P.R. A Relationship between Natural Disaster and Poverty. **Journal of APF Command and Staff College**, v.2, n.1, 67-69, 2019.

AYOADE, J.O. Introdução à climatologia para os trópicos. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil S.A., 4 ed., 1996.

BALDI, M., CIARDINI, V., DALU, J.D., DE FILIPPIS, T., MARACCHI, G., DALU, G. Hail occurrence in Italy: Towards a national database and climatology, **Atmos. Res.**, 138, 268-277, 2014.

BANAFSHEH, R., ASL, S.J.B., GHADERI, F. Synoptic analysis and humidity flux identification of days with hail fall in the West Iran (Case Study: Zab Catchment, west Azerbaijan). **J. Curr. Res. Sci.**, S(2), 211-224, 2016.

BARROS, V., DOYLE, M.E., CASTANEDA, M.E. Recent precipitation trends in Southern South America East on the Andes: An indication of climatic variability. 4th ed., Southern Hemisphere Paleo- and Neoclimates, 2000.

BARROS, V.R., DOYLE, M.E., CAMILLONI, I.A. Precipitation trends in southeastern South America: relationship with ENSO phases and with low-level circulation. **Theor. Appl. Climatol.**, v.93, p.19–33, 2008.

BASARA, J.B., CHERESNICK, D.R., MITCHELL, D., ILLSTON, B.G. An analysis of severe hail swaths in the southern plains of the United States. **Transactions in GIS**, 11: 531–554, 2007.

BEAL, A., HALLAK, R., MARTINS, L.D., MARTINS, J.A., BIZ, G., RUDKE, A.P., TARLEY, C.R.T. Climatology of hail in the triple border Paraná, Santa Catarina (Brazil) and Argentina. **Atmos. Res.**, 234, 104747, 2019.

BEDKA, K.M. Overshooting cloud top detections using MSG SEVIRI Infrared brightness temperatures and their relationship to severe weather over Europe. **Atmos. Res.**, 99(2), 175-189, 2011.

BERKEMEIER, T., SHIRAIWA, M., PÖSCHL, U., KOOP, T. Competition between water uptake and ice nucleation by glassy organic aerosol particles. **Atmos. Chem. Phys.**, 14(22), 12513–12531, 2014.

BERTHET, C., DESSENS, J., SÁNCHEZ, J.L. Regional and yearly variations of hail frequency and intensity in France. **Atmos. Res.** 100, 391–400, 2011.

BERRI, G.J. E INZUNZA B.J. The effect of the low-level jet on the poleward water vapour transport in the central region of South America. **Atmos. Environ.** v.27A, p.335-341, 1993.

BOND, T.C., DOHERTY, S.J., FAHEY, D.W., FORSTER, P.M., BERNTSEN, T., DEANGELO, B.J., FLANNER, M.G., GHAN, S., KÄRCHER, B., KOCH, D., KINNE, S., KONDO, Y., QUINN, P.K., SAROFIM, M.C., SCHULTZ, M.G., SCHULZ, M., VENKATARAMAN, C., ZHANG, H., ZHANG, S., BELLOUIN, N., GUTTIKUNDA, S.K., HOPKE, P.K., JACOBSON, M.Z., KAISER, J.W., KLIMONT, Z., LOHMANN, U., SCHWARZ, J.P., SHINDELL, D., STORELVMO, T., WARREN, S.G., ZENDER, C.S. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **J. Geophys. Res. Atmos., Urbana**, v. 118, 5380-5552, 2013.

BOUCHER, O., RANDALL, D., ARTAXO, P., BRETHERTON, C., FEINGOLD, G., FORSTER, P., KERMINEN, V.M., KONDO, Y., LIAO, H., LOHMANN, U., RASCH, P., SATHEESH, S.K., SHERWOOD, S., STEVENS B., ZHANG, X.Y. Clouds and aerosols, in IPCC Fifth Assessment Report 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by T. F. Stocker et al., **Cambridge Univ. Press, Cambridge**, U. K., 571-657, 2013.

BOUWMAN, A.F., VUUREN, D.P.V., DERWENT, R.G., POSCH, M. A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems. **Water, Air, and Soil Pollution**, 141, 349-382, 2002.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. RESOLUÇÃO – RE Nº 899, DE 29 de maio de 2003: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos métodos analíticos. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE\\_899\\_2003\\_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b)>. Acesso em: 20 set. 2018.

BRÁZDIL, R., CHROMÁ, K., VALÁŠEK, H., DOLÁK, L., ŘEZNIČKOVÁ, L. Damaging hailstorms in South Moravia, Czech Republic, in the seventeenth to twentieth centuries as derived from taxation records. **Theor. and Appl. Climatol.**, 123, 185-198, 2016.

BRIDGMAN, H.A. Evaluating rainwater contamination and sources in southeast Australia using factor analysis. **Atmos. Environ.**, v.26A, 1009-1022, 1992.

BRIMELOW, J.C., REUTER, G.W., Poolman, E.R. Modeling maximum hail size in Alberta thunderstorms. **Wea. Forecasting**, 17, 1048–1062, 2002.

BRIMELOW, J.C., REUTER, G.W. Explicit forecasts of hail occurrence and expected hail size using the GEM–HAILCAST system with a rainfall filter. **Wea. Forecasting**, 24, 935–945, 2009.

BROOKS, H.E., LEE, J.W., CRAVEN, J.P. The spatial distribution of severe thunderstorm and tornado environments from global reanalysis data. **Atmos. Res.**, v.67, p.73– 94, 2003.

BROWN, T.M., POGORZELSKI, W.H., GIAMMANCO, I.M. Evaluating Hail Damage Using Property Insurance Claims Data. **Weather, Climate, and Society**, v.7, p.197-210, 2015.

BROWN, S.G., EBERLY, S., PAATERO, P., NORRIS, G.A. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Sci. Total Environ.**, 518-519, 626-635, 2015.

BURCEA, S., CICA, R., BOJARIU, R. Hail Climatology and Trends in Romania: 1961–2014. **Monthly Weather Review**, v.144, p.4289-4299, 2016.

CAO, Z. Severe hail frequency over Ontario, Canada: Recent trend and variability, **Geophys. Res. Lett.**, 35, L14803, 2008.

CARUSO, G.D. The legacy of natural disasters: The intergenerational impact of 100 years of disasters in Latin America. **J. Development Economics**, 127, 209–233, 2017.

CAUMO, S.E.S., CLAEYS, M., MAENHAUT, W., VERMEYLEN, R., BEHROUZI, S., SAFI SHALAMZARI, M. AND VASCONCELLOS, P.C. Physicochemical characterization of winter PM10 aerosol impacted by sugarcane burning from São Paulo city, Brazil. **Atmos. Environ.**, v.145, 272–279, 2016.

CAVICCHIOLI, A., MORRONE, E.P., FORNARO, A. Particulate matter in the indoor environment of museums in the megacity of São Paulo. **Quim. Nova**, v.37, n.9, 1427-1435, 2014.

CECIL, D.J. Passive microwave brightness temperatures as proxies for hailstorms. **J. Appl. Meteor. Climatol.**, 48, 1281–1286, 2009.

CECIL, D.J. Relating passive 37-GHz scattering to radar profiles in strong convection. **J. Appl. Meteor. Climatol.**, 50, 233-240, 2011.

CECIL, D.J., BLANKENSHIP, C.B. Toward a global climatology of severe hailstorms as estimated by satellite passive microwave imagers. **J. Climate**, 25, 687–703, 2012.

CELLE-JEANTON, H., TRAVI, Y., LOÏE-PILOT, M., HUNEAU, F., BERTRAND, G. Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): Local contribution versus long-range supply. **Atmos. Res.**, v.91, 118–126, 2009.

CHANGNON, S.A. E SCHICKEDANZ, P.T. Utilization of hail-day data in designing and evaluating hail suppression projects. **Monthly Weather Review**, v.97, p.95-102, 1969.

CHANGDON, S. The scales of hail, **J. Applied Meteorology**, v.16, p.626-648, 1977.

CHANGNON, S.A. Data and approaches for determining hail risk in the contiguous United States. **J. Appl. Meteorol.**, 38, 1730-1739, 1999.

CHANGNON, S.A., ECHANGNON, D. Long-term fluctuations in hail incidences in the United States. **J. Climate**, v.13, p.658-664, 2000.

CHATTERJEE, P., PRADHAN, D., De, U.K. Simulation of hailstorm event using mesoscale model MM5 with modified cloud microphysics scheme. **Ann. Geophys.** 26, 3545-3555, 2008.

CHEN, Q., FARMER, D. K., SCHNEIDER, J., ZORN, S.R., HEALD, C.L., KARL, T.G., MARTIN, S.T. Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. **Geophys. Res. Letters**, 36(20), L20806, 2009.

CHINA, S., BURROWS, S.B., WANG, B., HARDER, T.H, JOHANNES WEIS, J., TANARHTE, M., RIZZO, L.V., BRITO, J., CIRINO, G.G., MA, P., JOHN CLIFF, J., ARTAXO, P., MARY K. GILLES, M.K., LASKIN, A. Fungal spores as a source of sodium salt particles in the Amazon basin. **Nature**. p. 1-9, 2018.

CHOW, J.C., WATSON, J.G., CHEN, A., ARNOTT, P.W., MOOSMULLER, H.. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance

with different temperature protocols. **Environ. Sci. & Technology, Reno**, v. 38, n. 16, 4414-4422, 2004.

CHRISTNER, B.C., MIKUCKI, J.A., FOREMAN, C.M., DENSON, J., PRISCU, J.C. Glacial ice cores: A model system for developing extraterrestrial decontamination protocols. **Icarus**. 174, 572–584, 2005.

CINTINEO, J.L., SMITH, T.M., LAKSHMANAN, V., BROOKS, H.E., ORTEGA, K.L. An objective high-resolution hail climatology of the contiguous United States. **Weather and Forecasting**, 27(5), 1235-1248, 2012.

CLARK, M.R., WEBB, J.D.C. A severe hailstorm across the English Midlands on 28 June 2012. **Weather**, v.68, p.284-291, 2013.

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

COLBECK, I. Environmental Chemistry of Aerosols. Blackwell Publishing Ltd. 2008.

COSTA, A.C.S., ALMEIDA, V.C., LENZI, E., JORGE NOZAKI, J. Determination of copper, aluminum, and iron in basaltic soils by sequential extractions. **Quim. Nova**, v.25, No. 4, 548-552, 2002.

ĆURIĆ, M., JANC, D. Hail climatology in Serbia. **Int. J. Climatol.** doi:10.1002/joc.4554, 2015.

CRIPPA, M., GUIZZARDI, D., MUNTEAN, M., SCHAAF, E., DENTENER, F., AARDENNE, J.A. VAN, MONNI, S., DOERING, U., OLIVIER, J.G.J., PAGLIARI, V., JANSSENS-MAENHOUT, G. Gridded Emissions of Air Pollutants for the period 1970-2012 within EDGAR v4.3.2. **Earth Syst. Sci. Data Discuss.**, 10, 1987–2013, 2018.

DALLACORT, R., MOREIRA, P.S.P., INOUE, M.H., SILVA, D.J., CARVALHO, I.F., SANTOS, C. Wind speed and direction characterization in tangará da serra, Mato Grosso state, Brazil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.25, p.359-364, 2010.

DALEZIOS, N.R., SPANOS, S.I. Operational efficiency assessment of hail suppression for agriculture in Greece. **J. Wea. Modification**, 27, 21-35, 1995.

DEMOTT, P.J., CHEN, Y., KREIDENWEIS, S.M., ROGERS, D.C., SHERMAN, D.E. Ice formation by black carbon particles. **Geophys. Res. Lett.**, v.26, n.16, 2429-2432, 1999.

DEMOTT, P.J., SASSEN, K., POELLOT, M.R., BAUMGARDNER, D., ROGERS, D.C., BROOKS, S.D., PRENNI, A.J., KREIDENWEIS, S.M. African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. **Geophys. Res. Lett.**, v.30, p.1-4, 2003.

DE MIRANDA, R.M., PEREZ-MARTINEZ, P.J., ANDRADE, M.F., RIBEIRO, F.N.D. Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil. **Transport. Res. D-Tr E.**, 2017.

DESSENS, J. Hail in southwestern France. I: Hailfall characteristics and hailstorm environment. **J. Clim. Appl. Meteorol.**, 25, 35-47, 1986.

DESSENS, J. E FRAILE, R. Hailstone size distributions in southwestern France. **Atmos. Res.**, v.33, p.57–73, 1994.

DESSENS, J. Severe convective weather in the context of a nighttime global warming. **Geophys. Res. Lett.**, v.22, p.1241-1244, 1995.

DESSENS, J., BERTHET, C., SANCHEZ, J.L. Change in hailstone size distributions with an increase in the melting level height. **Atmos. Res.**, 158–159, 245-253, 2015.

DESSENS, J., SÁNCHEZ, J., BERTHET, C., HERMIDA, L., MERINO, A. Hail prevention by ground-based silver iodide generators: results of historical and modern field projects. **Atmos. Res.**, 170, 98-111, 2016.

DOYLE, M.E., SAURRALA, R.I., BARROS, V.R. Trends in the distributions of aggregated monthly precipitation over the La Plata Basin. **Int. J. Climatol.**, v.32, p.2149–2162, 2012.

DONATI, G.L., AMAIS, R.S., SCHIAVO, D., NÓBREGA, J.A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.28, p.755–759, 2013.

DOTZEK, N., GROENEMEIJER, P., FEUERSTEIN, B., HOLZER, A.M. Overview of ESSL's severe convective storms research using the European Severe Weather Database ESWD. **Atmos. Res.** 93, 575–586, 2009.

DOS SANTOS, L.H.M., KERR, A.A.F.S., VERÍSSIMO, T.G., ANDRADE, M.F., MIRANDA, R.M., FORNARO, A., SALDIVA, P. Analysis of atmospheric aerosol (PM<sub>2.5</sub>) in Recife city, Brazil. **J. Air Waste Manag. Association**, 64, 519-528, 2014.

DRAXLER, R.R., AND ROLPH, G.D. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY, NOAA Air Resources Laboratory, College Park, 2013.

DWIVEDI, D., AGARWAL, A.K., SHARMA, M. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. **Atmos. Environ.**, v.40, 5586–5595, 2006.

ECCEL, E., CAU, P., RIEMANN-CAMPE, K., BIASIOLI, F. Quantitative hail monitoring in an alpine area: 35-year climatology and links with atmospheric variables. **Int. J. Climatol.** 32 (4), 503-517, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA), 2013. Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014. Available in:

<<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/busca/Tecnologias%20de%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20Soja%20-%20Regi%C3%A3o%20Central%20do%20Brasil%202014?>> Accessed on: October 7, 2019.

EASTWOOD, M.L., CREMEL, S., GEHRKE, C., GIRARD, E., BERTRAM, A.K.. Ice nucleation on mineral dust particles: Onset conditions, nucleation rates and contact angles. **J. Geophys. Res.**, v.113, D22203, 2008.

ETKIN, D., BRUN, S.E. A note on Canada's hail climatology: 1977–1993. **Int. J. Climatol.**, 19, 1357-1373, 1999.

FALKOVICH, A. H., GRABER, E. R., SCHKOLNIK, G., RUDICH, Y., MAENHAUT, W. AND ARTAXO, P. Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods. **Atmos. Chem. Phys.**, v.5, 781–797, 2005.

FAN, S.M., SCHWARZ, J.P., LIU, J., FAHEY, D.W., GINOUX, P., HOROWITZ, L.W., LEVY II, H., MING, Y., SPACKMAN, J.R. Inferring ice formation processes from global-scale black carbon profiles observed in the remote atmosphere and model simulations. **J. Geophys. Res.**, v.117, D23205, 2012.

FARAJZADEH, M., MOSTAFAPOOR, T. Temporal and spatial analysis of hail in Iran. **Geography and Development**, 28, 13-15, 2012.

FARMER, D.K., CHRISTOPHER D. CAPP, C.D., KREIDENWEIS, S.M. Atmospheric Processes and their Controlling Influence on Cloud Condensation Nuclei Activity. **Chemical reviews**, v.115, n.10, p.4199–4217, 2015.

FENG, Y.W., OGURA, N., FENG, Z.W., ZHANG, F.Z., H. SHIMIZU, H. The concentrations and sources of fluoride in atmospheric depositions in Beijing, China. **Water, Air, and Soil Pollution**, 145: 95–107, 2003.

FERNANDES, G.W., OKI, Y., SÁ, C.M., SALES, N.M., QUINTINO, A.Q., FREITAS, C., CAIRES, T.B. Hailstorm impact across plant taxa: Leaf fall in a mountain environment. **Neotropical Biology and Conservation**, 7(1):8-15, 2012.

FERRARO, R., BEAUCHAMP, J., CECIL, D., HEYMSFIELD, G. A prototype hail detection algorithm and hail climatology developed with the advanced microwave sounding unit (AMSU). **Atmos. Res.**, 163, 24-35, 2015.

FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, J.N., Jr., 1999. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.

FLUES, M., HAMA, P., LEMES, M.J.L., DANTAS, E.S.K., FORNARO, A. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmos. Environ.**, v.36, 2397–2404, 2002.

FOMBA, K.W., VAN PINXTEREN, D., MÜLLER, K., IINUMA, Y., LEE, T., COLLET JR., J., HERRMANN, H. Trace metal characterization of aerosol particles and cloud water during HCCT 2010. **Atmos. Chem. Phys.** 15: 10899–10938, 2015.

FONTENELE, A.P.G., E JAIRO J. PEDROTTI, J.J., FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Quim. Nova**, v.32, p.839-844, 2009.

FOUNTOUKIS, C., NENES, A., ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for  $K^+$ - $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ - $NH_4^+$ - $Na^+$ - $SO_4^{2-}$ - $NO_3^-$ - $Cl^-$ - $H_2O$  aerosol. **Atmos. Chem. Phys.**, 7, 4639-4659, 2007.

FRASER, M.P., CASS, G.R. Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control. **Environ. Sci. Technol.**, 32, 1053-1057, 1998.

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

FRIEDL, M.A., SULLA-MENASHE, D., TAN, B., SCHNEIDER, A., RAMANKUTTY, N., SIBLEY, A., HUANG, X. MODIS collection 5 global land cover: Algorithm refinements and characterization of new datasets. **Remote Sensing of Environ.**, 114, 168-182, 2010.

GABBI, J., HUSS, M., BAUDER, A., CAO, F., Schwikowski, M. The impact of Saharan dust and black carbon on albedo and long-term glacier mass balance. **The Cryosphere Discussions**, v. 9, 1133-1175, 2015.

GALLEGO, D., RIBERA, P., GARCIA-HERRERA, R. A new look for the Southern Hemisphere jet stream. **Climate Dynamics**, 24: 607, 2005.

GALVÃO, M.F.O., CABRAL, T.M., ANDRÉ, P.A., ANDRADE, M.F., MIRANDA, R.M., SALDIVA, P.H.N., VASCONCELLES, P.C., MEDEIROS, S.R.B. Cashew nut roasting: chemical characterization of particulate matter and genotoxicity analysis. **Environ. Res.**, 131, 145-152, 2014.

GAN, M.A., RAO, V.B. Surface cyclogenesis over South America. **American Meteorol. Society**, v.119, p.1293-1302, 1991.

GONÇALVES, C., FIGUEIREDO, B.R., ALVES, C.A., CARDOSO, A.A., SILVA, R., KANZAWA, S.H., VICENTE, M. Chemical characterisation of total suspended particulate matter from a remote area in Amazonia. **Atmos. Res.**, v.182, 102–113, 2016.

GARCÍA-ORTEGA, E., FITA, L., ROMERO, R., LÓPEZ, L., RAMIS, C., SÁNCHEZ, J.L. Numerical simulation and sensitivity study of a severe hailstorm in northeast Spain. **Atmos. Res.** 83, 225-241, 2007.

GARCÍA-ORTEGA, E., LÓPEZ, L., SÁNCHEZ, J. Atmospheric patterns associated with hailstorm days in the Ebro Valley, Spain. **Atmos. Res.** 100 (4), 401-427, 2011.

GIAIOTTI, D., NORDIO, S., STEL, F. The climatology of hail in the plain of Friuli Venezia Giulia. **Atmos. Res.**, v.67, p.247– 259, 2003.

GENEROSO, S., BREON, F.M., BALKANSKI, Y., BOUCHER, O., SCHULZ, M. Improving the seasonal cycle and interannual variations of biomass burning aerosol sources, **Atmos. Chem. Phys.**, v.3, p.1211–1222, 2003.

GODOY, M.L.D.P., GODOY, J.M., ROLDÃO, L.A., SOLURI, D.S., DONAGEMMA, R.A. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmos. Environ.**, 43, 2366-2374, 2009.

GUYON, P., GRAHAM, B., ROBERTS, G.C., MAYOL-BRACERO, O.L., MAENHAUT, W., ARTAXO, P., ANDREAE, M.O. In-canopy gradients, composition, sources, and optical properties of aerosol over the Amazon forest. **J. Geophys. Res.**, v. 108, n. D18, 4591, 2003.

HAMED, K.H., RAO, R.A. A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. **J. Hydrology**, 204, 182-196, 1998.

HAND, W.H. E CAPPELLUTI, G. A global hail climatology using the UK Met Office convection diagnosis procedure (CDP) and model analyses. **Meteorol. Appl.**, v.18, p.446–458, 2011.

HERING, S.V., FRIEDLANDER, S.K. Origins of Aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin. **Atmos. Environ.**, v.16, n.11, 2647-2656, 1982.

HERMIDA, L., LÓPEZ, L., MERINO, A., BERTHET, C., GARCÍA-ORTEGA, E., SÁNCHEZ, J.L., DESSENS, J. Hail fall in southwest France: Relationship with precipitation, trends and wavelet analysis. **Atmos. Res.**, v.156, p.174–188, 2015.

HETEM, I.G., ANDRADE, M.F. Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Atmos.**, 7, 31, 1-10, 2016.

HIEN, P.D., BAC, V.T., Tinh, N.T.H. Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling. **Atmos. Environ.**, 39, 7231-7239, 2005.

HOOSE, C., KRISTJÁNSSON, J.E., CHEN, J.P., HAZRA, A. A Classical-Theory-Based Parameterization of Heterogeneous Ice Nucleation by Mineral Dust, Soot, and Biological Particles in a Global Climate Model. **J. Atmos. Sci.**, 67(8), 2483–2503, 2010.

HUFF, F.A. Correlation between summer hail patterns in Illinois and associated climatological events. **J. Appl. Meteor.**, v.3, p.240-246, 1964.

HSIEH, L., KUO, S., CHEN, C., TSAI, Y.I. Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol. **Atmos. Environ.**, 41, 6648-6661, 2007.

ISAKSEN, I.S.A., GRANIER, C., MYHRE, G., BERNTSEN, T.K., DALSOREN, S. B., GAUSS, M., KLIMONT, Z., BENESTAD, R., BOUSQUET, P., COLLINS, W., COX, T., EYRING, V., FOWLER, D., FUZZI, S., JOCKEL, P., LAJ, P., LOHMANN, U., MAIONE, M., MONKS, P., PREVOT, A.S.H., RAES, F., RICHTER, A., ROGNERUD, B., SCHULZ, M., SHINDELL, D., STEVENSON, D.S., STORELVMO, T., WANG, W.C., WEELE, M.V., WILD, M., WUEBBLES, D. Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions. **Atmos. Environ.**, v.43, p.5138-5192, 2009.

ISMAILOV, S. The Mechanism of Hail Formation and a Method to Prevent it. **Global J. of Sci Frontier Res: B Chem.**, v.14, p.21-30, 2014.

JUNG, J., FURUTANI, H., UEMATSU, M., KIM, S., YOON, S. Atmospheric inorganic nitrogen input via dry, wet, and sea fog deposition to the subarctic western North Pacific Ocean. **Atmos. Chem. Phys.**, v.13, p.411–428, 2013.

KAHRAMAN, A., TANRIOVER, Ş.T., KADIOGLU, M., SCHULTZ, D.M., MARKOWSKI, P.M. Severe hail climatology of Turkey. **Mon. Wea. Rev.**, 144:1, 337-346, 2016.

KAWAMURA, K., IKUSHIMA, K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, 27, 2227-2235, 1993.

KÄRCHER, B.U., LOHMANN, A. parameterization of cirrus cloud formation: Homogenous freezing of supercooled aerosols, **J. Geophys. Res.**, v.107, n.2, 1-10, 2002.

KÄRCHER, B., BASKO, M.M. Trapping of trace gases in growing ice crystals. **J. Geophys. Res.: Atmos.**, 109, D22204, 2004.

KEAN, A.J., LITTLEJOHN, D., BAN-WEISS, G.A., HARLEY, R.A., KIRCHSTETTER, T.W., LUNDEN, M.M. Trends in on-road vehicle emissions of ammonia. **Atmos. Environ.**, 43, 1565-1570, 2009.

KELLY, J.T., CHUANG, C.C., WEXLER, A.S. Influence of dust composition on cloud droplet formation. **Atmos. Environ.**, v.41, 2904–2916, 2007.

KENDALL, M.G. Rank Correlation Methods, 4th ed. Charles Griffin, London, 1975.

KIM, Y.P., SEINFELD, J.H. Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . **Aerosol Sci. Technol.**, 22, 93-110, 1995.

KIM, M., JUNG, G., LEE, J., JEON, H., KIM, M., KIM, M. Atmospheric wet deposition of trace metals in the Suwon region in Korea during farming periods. **Int. J. Environ. Poll.**, v.59, p.1-12, 2016.

KHARE, P., KUMAR, N., KUMARI, K.M., SRIVASTAVA, S.S. Atmospheric formic and acetic acids: an overview. **Reviews of Geophysics**, v.37, n.2, 227-248, 1999.

KOMPALLI, S.K., BABU, S.S., MOORTHY, K.K., MANOJ, M.R., KUMAR, KIRAN N. V.P., SHAEB, HAREEF K.B., JOSHI, A.K. Aerosol black carbon characteristics over Central India: Temporal variation and its dependence on mixed layer height. **Atmospheric Research**, v. 147-148, p. 27-37, 2014.

KOTINIS-ZAMBAKAS, S.R. Average spatial patterns of hail days in Greece. **J. Climate**, 2, 508-511, 1989.

KOREN, I., MARTINS, J.V., REMER, L.A., AFARGAN, H. Smoke invigoration versus inhibition of clouds over the Amazon. **Science**, 321, 924, 946-949, 2008.

KULSHRESTHA, U.C., SARKAR, A.K., SRIVASTAVA, S.S., PARASHAR, D.C. Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). **Atmos. Environ.**, v. 30, 4149-4154, 1996.

KULSHRESTHA, A., SATSANGI, P.G., MASIH, J., TANEJA, A. Metal concentration of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. **Sci. Total Environ.**, 407, 6196-6204, 2009.

KUNZ, M., SANDER, J., KOTTMEIER, C. Recent trends of thunderstorm and hailstorm frequency and their relation to atmospheric characteristics in southwest Germany. **Int. J. Climatol.** 29, 2283-2297, 2009.

KUNZ, M., BLAHAK, U., HANDWERKER, J., SCHMIDBERGER, M., PUNGE, H.J., MOHR, S., BEDKA, K.M. The severe hailstorm in southwest Germany on 28 July 2013: characteristics, impacts and meteorological conditions. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, 144(710), 231–250., 2017.

LACK, D.A., MOOSMÜLLER, H., MCMEEKING, G.R., CHAKRABARTY, R.K., BAUMGARDNER, D. Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. **Anal Bioanal Chem.**, 406, 99-122, 2014.

LAMB, D., VERLINDE, J. Physics and Chemistry of Clouds. Cambridge University Press Year: 2011.

LANG, Y., LI, G., WANG, X., PENG, P. Combination of unmix and PMF receptor model to apportion the potential sources and contributions of PAHs in wetland soils from Jiaozhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, 90, 129-134, 2015.

LANGE, A., BUCHELT, A.C., BORSA, C.D., CAPELETTI, M.E., SCHONINGER, E.L., ZANDONADI, R.S. Uso de corretivos e fertilizantes em pastagem no bioma amazônico. **Nativa**, Sinop, v.6, 631-638, 2018.

LANZ, V.A., ALFARRA, M.R., BALTENSPERGER, U., BUCHMANN, B., HUEGLIN, C., PRÉVÔT, A.S.H. Source apportionment of submicron organic aerosols at an

urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, **Atmos. Chem. Phys.**, v.7, p.1503–1522, 2007.

LARA, L.B.L.S., ARTAXO, P., MARTINELLI, L.A., VICTORIA, R.L., CAMARGO, P.B., KRUSCHE, A., AYERSC, G.P., FERRAZ, E.S.B., BALLESTER, M.V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmos. Environ.**, 35, 4937–4945, 2001.

LATHEM, T.L., BEYERSDORF, A.J., THORNHILL, K.L., WINSTEAD, E.L., CUBISON, M.J., HECOBIAN, A., NENES, A. Analysis of CCN activity of Arctic aerosol and Canadian biomass burning during summer 2008. **Atmos. Chem. and Phys.**, 13(5), 2735–2756, 2013.

LEAL, T.F.M., FONTENELE, A.P.G., PEDROTTI, J., FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Quim. Nova**, v.27, p.855-861, 2004.

LEFER, B.L., TALBOT, R.W. Summertime measurements of aerosol nitrate and ammonium at a northeastern U.S. site. **J. Geophys. Res.: Atmos.**, 106(D17), 20365–20378, 2001.

LEE, T., YU, X., AYRES, B., KREIDENWEIS, S., MALM, W., COLLETT JR, J. Observations of fine and coarse particle nitrate at several rural locations in the United States. **Atmos. Environ.**, 42(11), 2720–2732, 2008.

LEIBENSPERGER, E.M., MICKLEY, L.J., JACOB, D.J., CHEN, W.T., SEINFELD, J.H., NENES, A., ADAMS, P.J., STREETS, D.G., KUMAR, N., RIND, D. Climatic effects of 1950–2050 changes in US anthropogenic aerosols – part 1: Aerosol trends and radiative forcing. **Atmos. Chem. Phys.**, Massachusetts, v.12, p.3333-3348, 2012.

LI, X., ZHANG, Q., ZHU, T., LI, Z., LIN, J., ZOU, T. Water-soluble ions in hailstones in northern and southwestern China. **Science Bulletin**, v.63, p.1177–1179, 2018.

LIU, W., WANG, Y., RUSSELL, A., EDGERTON, E.S., Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources. **Atmos. Environ.**, 39, 4453-4470, 2005.

LOHMANN, U. Possible aerosol effects on ice clouds via contact nucleation. **J. Atmos. Sci.**, v.59, p.647–656, 2002.

LONG, G.L., WINEFORDNER, J.D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Anal. Chem.**, v.55, n.7, p.712-715, 1983.

LONGLEY, R.W. THOMPSON, C.E. A study of the causes of hail. **J. Appl. Meteor.** v.4, p.69-82, 1965.

LÓPEZ, L., SÁNCHEZ, J.L. Discriminant methods for radar detection of hail. **Atmos. Res.**, 93, 358–368, 2009.

MA, J., SVERKO, SU, E.Y., ZHANG, J., GAO, H. Uptake and Mobilization of Organic Chemicals with Clouds: Evidence from a Hail Sample. *Environ. Sci. Technol.*, v.47, p.9715–9721, 2013.

MACGREGOR, L., MARSHALL, H.G., KNIGHT, N.C., KNIGHT, C.A. Hailstones as cloud water composition probes: an initial assessment. *Atmos. Environ.*, v.24A, p.2247-2251, 1990.

MADER, B.T., YU, J.Z., XU, H., LI, Q.F., WU, W.S., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia. *J. Geophys. Res.*, v.109, D06206, 2004.

MADONNA, E., GINSBOURGER, D., OLIVIA MARTIUS, O. A Poisson regression approach to model monthly hail occurrence in Northern Switzerland using large-scale environmental variables. *Atmos. Res.*, v.203, 261-274, 2018.

MAENHAUT, W., SALMA, I., CAFMEYE, J., ANNEGARN, H.J., ANDREAE, M.O. Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning. *J. Geophys. Res.*, v. 101, n. D19, 23.631-23.650, 1996.

MALDEREN, H.V., HOORNAERT, S., GRIEKEN, R.V. Identification of individual aerosol particles containing Cr, Pb and Zn above the North Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 489-498, 1996.

MANN, H.B. Nonparametric Tests Against Trend. *Econometrica*, v.13, p.245-259, 1945.

MANZATO, A. Hail in northeast Italy: climatology and bivariate analysis with the sounding-derived indices. *J. Appl. Meteorol. Clim.*, 51 (3), 449-467, 2012.

MANZATO, A. Hail in northeast Italy: a neural network ensemble forecast using sounding-derived indices. *Weather Forecast.*, 24, 3–28, 2013.

MARÉCAL, V., PIRRE, M., RIVIÈRE, E.D., POUVESLE, N., CROWLEY, J.N., FREITAS, S.R., LONGO, K.M. Modelling the reversible uptake of chemical species in the gas phase by ice particles formed in a convective cloud. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(10), 4977–5000, 2010.

MARENGO, J.A., DOUGLAS, M.W., DIAS, P.L.S. The South American low-level jet east of the Andes during the 1999 LBA-TRMM and LBA-WET AMC campaign. *J. Geophys. Res.*, v.107, p.1-10, 2002.

MARENGO, J.A., LIEBMANN, B., GRIMM, A.M., MISRA, V., DIAS, P.L.S., CAVALCANTI, I.F.A., CARVALHO, L.M.V., BERBERY, E.H., AMBRIZZI, T.C., VERA, S., SAULO, A.C., NOGUES-PAEGLE, J., ZIPSER, E., SETHK, A., ALVES, L.M. Review: Recent developments on the South American monsoon system. *Int. J. Climatol.*, v.32, p.1–21, 2012.

MARTIN, S.T., ANDREA, M.O., ARTAXO, P., BAUMGARDNER, D., CHEN, Q., GOLDSTEIN, A.H., GUENTHER, A., HEALD, C.L., MAYOL - BRACERO, O.L., MCMURRY, P.H., PAULIQUEVIS, T., PÖSCHL, U., PRATHER, K.A., ROBERTS, G.C., SALESKA, S.R., DIAS, M.A.S., SPRACKLEN, D.V., SWIETLICKI, E., TREBS, I. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Rev. Geophys.**, v.48, RG2002, 2010.

MARTINS, L.D., ANDRADE, M.F., FREITAS, E.D., PRETTO, A., GATTI L.V., ALBUQUERQUE, E.L., TOMAZ, E., GUARDANI, M.L., MARTINS, M.H.R.B., JUNIOR, O.M.A. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environ. Sci. Technol.**, 40(21), 6722–6729, 2006.

MARTINS, J.A., SILVA DIAS, M.A.F., GONÇALVES, F.L.T. Impact of biomass burning aerosols on precipitation in the Amazon: A modeling case study. **J. Geophys. Res.**, v.114, D02207, 2009.

MARTINS, J.V., MARSHAK, A., REMER, L.A., ROSENFELD, D., KAUFMAN, Y.J., FERNANDEZ-BORDA, R., KOREN, I., CORREIA, A.L., ZUBKO, V., ARTAXO, P. Remote sensing the vertical profile of cloud droplet effective radius, thermodynamic phase, and temperature. **Atmos. Chem. Phys.**, 11, 9485-9501, 2011.

MARTINS, L.D., SILVA JR, C.R., SOLCI, M.C., PINTO, J.P., SOUZA, D.Z., VASCONCELLOS, P., GUARIEIRO, L.L.N., GUARIEIRO, A.L.N., SOUSA, E.T., ANDRADE, J.B. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environ Monit. Assess.**, v.184, p.2663–2676, 2012.

MARTINS, J.A., BRAND, V.S., CAPUCIM, M.N., FELIX, R.R., MARTINS, L.D., FREITAS, E.D., GONÇALVES, F.L.T., HALLAK, R., DIAS, M.A.F.S., CECIL, D.J. Climatology of destructive hailstorms in Brazil. **Atmos. Res.** v.184, p.126–138, 2016.

MARTINS, L.D., HALLAK, R., ALVES, R.C., ALMEIDA, D.S., SQUIZZATO, R., MOREIRA, C.A.B., BEAL, A., SILVA, I., RUDKE, A., MARTINS, J.A. Long-range transport of aerosols from biomass burning over southeastern South America and their implications on air quality. **Aerosol and Air Quality Research**, 18: 1734–1745, 2018.

MASON, B. The physics of clouds. Clarendon Press. 1971.

MAUELSHAGEN, F. Sharing the risk of hail: Insurance, reinsurance and the variability of hailstorms in Switzerland, 1880-1932. **Environ. Hist.**, 17, 171-191, 2011.

MCMEEKING, G.R., BART, M., CHAZETTE, P., HAYWOOD, J.M., HOPKINS, J.R., MCQUAID, J.B., MORGAN, W.T., RAUT, J.C., RYDER, C.L., SAVAGE, N., TURNBULL, K., COE, H. Airborne measurements of trace gases and aerosols over the London metropolitan region, **Atmos. Chem. Phys.**, v.12, p.5163–5187, 2012.

MCMURRY, P.H. A Review of atmospheric aerosol measurements, **Atmos. Environ.**, v.34, p.1959-1999, 2000.

MELCON, P., MERINO, A., SÁNCHEZ, J.L., HERMIDA, L. Satellite remote sensing of hailstorms in France. **Atmos. Res.**, 182, 221-231, 2016.

MENESES, P.R., SANO, E.E. Introdução ao Processamento de Imagens de Sensoriamento Remoto. Brasília: UnB, 2012.

MENG, Z., SEINFELD, J.H. Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates. **Aerosol Sci. Tech.**, 23:131-154, 1995.

MERINO, A., WU, X., GASCÓN, E., BERTHET, C., GARCÍA-ORTEGA, E., DESSENS, J. Hailstorms in southwestern France: incidence and atmospheric characterization. **Atmos. Res.** 140-141, 61–75, 2014.

MEZHER, R.N., DOYLE, M., BARROS, V. Climatology of hail in Argentina. **Atmos. Res.** .v.114, p.70–82, 2012.

MICHAUD, A.B., DORE, J.E., LESLIE, D., LYONS, W.B., SANDS, D.C., PRISCU, J.C. Biological ice nucleation initiates hailstone formation. **J. Geophys. Res.: Atmos.**, 119(21), 12,186–12,197, 2014.

MIHAJLIDI-ZELIĆ, A., DORDEVIĆ, D., RELIĆ, D., IGNJATOVIĆ, I.T.L., STORTINI, M.A., GAMBARO, A. Water-soluble inorganic ions in urban aerosols of the continental part of Balkans (Belgrade) during the summer – autumn (2008). **Open Chem.**, v.13, p.245-256, 2015.

MIGLIAVACCA, D., TEIXEIRA, E.C., PIRES, M., J. FACHEL, J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmos. Environ.**, v.38, 1641–1656, 2004.

MIMURA, A.M.S., ALMEIDA, J.M., VAZ, F.A.S., DE OLIVEIRA, M.A.L., FERREIRA, C.C.M., SILVA, J.C.J. Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year. **Atmos. Res.**, v.169, 391–399, 2016.

MIKUŠ, P., MAHOVIĆ, N. S. Satellite-based overshooting top detection methods and an analysis of correlated weather conditions. **Atmos. Res.**, 123, 268-280, 2013.

MÖHLER, O., DEMOTT, P. J., VALI, G., LEVIN, Z. Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics. **Biogeosciences**, 4(6), 1059–1071, 2007.

MOHR S., KUNZ, M. Recent trends and variabilities of convective parameters relevant for hail events in Germany and Europe, **Atmos. Res.**, 123, 211-228, 2013.

MOHR, S., M. KUNZ, GEYER, B. Hail potential in Europe based on a regional climate model hindcast. **Geophys. Res. Lett.**, 42, 10904-10912, 2015.

MONTINI, T.L., JONES, C., CARVALHO, L.M.V. The South American low-level jet: A new climatology, variability, and changes. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, 124, 1200– 1218, 2019.

MOREDA-PIÑEIRO, J., ALONSO-RODRÍGUEZ, E., MOSCOSO-PÉREZ, C., BLANCO-HERAS, G., TURNES-CAROU, I., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., PRADA-RODRÍGUEZ, D. Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). **Atmos. Environ.**, v.88, p.30-38, 2014.

MOREIRA, C.A.B., SQUIZZATO, R., BEAL, A., DE ALMEIDA, D.S., RUDKE, A.P., RIBEIRO, M., ANDRADE, M.F., KUMAR, P., MARTINS, L.D. Natural variability in exposure to fine particles and their trace elements during typical workdays in an urban area. **Transport. Res. Part D: Transport and Environ.**, v.63, p.333–346, 2018.

MOULI, P.C., MOHAN, S.V., REDDY, S.J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. **Atmos. Environ.**, v.39, 999–1008, 2005.

MUNHOZ, F.C., GARCIA, A. Caracterização da velocidade e direção predominante dos ventos para a localidade de Ituverava–SP. **Revista Brasileira de Meteorologia**, Itupeva, v.23, p.30-34, 2008.

MURRAY, B.J., JENSEN, E.J. Homogeneous nucleation of amorphous solid water particles in the upper mesosphere. **J. Atmos. and Solar-Terrestrial Phys.**, v.72, n. 1, p.51–61, 2010.

MUSIL, D.J., CHRISTOPHER, S.A., DEOLA, R.A., SMITH, P.L. Some Interior Observations of southeastern Montana hailstorms. **J. Appl. Meteorol.** v.30, p.1596-1612, 1991.

NI, X., LIU, C., CECIL, D.J., ZHANG, Q. On the Detection of Hail Using Satellite Passive Microwave Radiometers and Precipitation Radar. **J. Appl. Meteor. Climatol.**, 56, 2693–2709, 2017.

NISI, L., MARTIUS, O., HERING, A., KUNZ, M., GERMANN, U. Spatial and temporal distribution of hailstorms in the Alpine region: a long-term, high resolution, radar-based analysis. **Q. J. R. Meteorol. Soc.**, 142, 1590-1604, 2016.

NIZAMUDDIN, S.. Hail occurrences in India. **Weather**, 48, 90-92, 1993.

NOGUEIRA, T., DOMINUTTI, P.A., VIEIRA-FILHO, M., FORNARO, A., ANDRADE, M.F. Evaluating atmospheric pollutants from urban buses under real-world conditions: implications of the main public transport mode in São Paulo, Brazil. **Atmosphere**, 10, 108, 2-10, 2019.

NORRIS, G., DUVALL, R. EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide. U.S.Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC 20460, 2014.

NORTON, R.B. Measurements of formate and acetate in precipitation at niwot ridge and boulder, Colorado. **Geophys. Res. Letters**, v.12, 69-772, 1985.

NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, v.333, 134-139, 1988.

NUÑEZ, M.N., CIAPESSONI, H.H., ROLLA, A., KALNAY, E., MING CAI, M. Impact of land use and precipitation changes on surface temperature trends in Argentina. **J. Geophys. Res.**, v.113, p.1-11, 2008.

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. **J. Braz. Chem. Soc.** 23 (12), 2258–2265, 2012.

ORUÉ, M.R., GAIERO, D., KIRSCHBAUM, A. Seasonal characteristics of the chemical composition of rainwaters from Salta city, NW Argentina. **Environ. Earth Sci.**, 78:16, 1-9, 2019.

PAATERO, P., TAPPER, U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, v.5, 111-126, 1994.

PAKKANEN, T.A. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. **Atmos. Environ.**, 30(14), 2475–2482, 1996.

PALENCIA, C., CASTRO, A., GIAIOTTI, D., STEL, F., VINET, F., FRAILE, R. Hailpad-based research: A bibliometric review. **Atmos. Res.**, 93(1), 664-670, 2009.

PANT, P., HARRISON, R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmos. Environ.**, v.77, p.78-97, 2013.

PARUNGO, F.P., ALLEE, P.A. Rocket effluent: Its ice nucleation activity and related properties. **J. Appl. Meteor.**, v.17, p.1856-1863, 1978.

PAULOT, F., WUNCH, D., CROUNSE, J.D., TOON, G.C., MILLET, D.B., DECARLO, P.F., VIGOUROUX, C., DEUTSCHER, N.M., ABAD, G.G., NOTHOLT, J., WARNEKE, T., HANNIGAN, J.W., WARNEKE, C., GOUW, J.A., DUNLEA, E.J., MAZIERE, M., GRIFFITH, D.W.T., BERNATH, P., JIMENEZ, J.L., WENNERBERG, P.O. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. **Atmos. Chem. Phys.**, 11, 1989-2013, 2011.

PENALBA, O.C. E ROBLEDO, F.A. Spatial and temporal variability of the frequency of extreme daily rainfall regime in the La Plata Basin during the 20th century. **Climatic Change**, v.98, p.531–550, 2010.

PERRINO, C., CATRAMBONE, M., DI BUCCHIANICO, A.D.M., ALLEGRI, I. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. **Atmos. Environ.**, 36, 5385-5394, 2002.

PETZOLD, A., OGREN, J.A., FIEBIG, M., LAJ, P., LI, S.M., BALTENSBERGER, U., HOLZER-POPP, T., KINNE, S., PAPPALARDO, G., SUGIMOTO, N., WEHRLI, C.,

WIEDENSOHLER, A., ZHANG, X.Y. Recommendations for reporting “black carbon” measurements. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 13, 8365-8379, 2013.

PIETROGRANDE, M.C., BACCO, D., ROSSI, M. Chemical characterization of polar organic markers in aerosol in a local area around Bologna, Italy. **Atmos. Environ.**, 75, 279-286, 2013.

PITZ, I.W., NEVES, L.O.N., PITZ, J.W., ELI, K., OLIVEIRA, E.C. Caracterização da velocidade e direção predominante dos ventos para a localidade de Rio do Sul-SC. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, p.577-583, 2013.

POČAKAL, D., VEČENAJ, Ž., ŠTALEC, J. Hail characteristics of different regions in continental part of Croatia based on influence of orography. **Atmos. Res.**, 93 (1-3), 516–525, 2009.

POHLKER, C., WIEDEMANN, K.T., SINHA, B., SHIRAIWA, M., GUNTHER, S.S., SMITH, M., ANDREAE, M.O. Biogenic Potassium Salt Particles as Seeds for Secondary Organic Aerosol in the Amazon. **Sci.**, 337(6098), 1075–1078, 2012.

POLISSAR, A.V., HOPKE, P.K., PAATERO, P., MALM, W.C., SISLER, J.F. Atmospheric aerosol over Alaska. 2. Elemental composition and sources. **J. Geophys. Res.**, v.103, n.D15, 19.045-19.057, 1998.

POSCHL, U., MARTIN, S.T., SINHA, B., CHEN, Q., GUNTHER, S.S., HUFFMAN, J.A., ANDREAE, M.O. Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon. **Sci.**, 329(5998), 1513–1516, 2010.

PREIN, A.F., HOLLAND, G.J. Global estimates of damaging hail hazard. **Weather and Climate Extremes**, 22, 10-23, 2018.

PRIETO, R. GIMENO, L., GARCÍA, R., HERRERA, R. HERNÁNDEZ, E., RIBERA, P. Interannual variability of hail-days in the Andes region since 1885. **Earth Planet. Sc. Lett.**, 171, 503-509, 1999.

PRUPPACHER, H.R., KLETT, J.D. Microphysics of Clouds and Precipitation. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1997.

PUNGE, H.J. E KUNZ, M. Hail observations and hailstorm characteristics in Europe: A review. **Atmos. Res.**, v.176-177, p.159-184, 2016.

PUSKEILER, M., KUNZ, M., SCHMIDBERGER, M. Hail statistics for Germany derived from single-polarization radar data, **Atmos. Res.**, 178–179, 459-470, 2016.

RE, M., BARROS, V.R. Extreme rainfalls in SE South America. **Climatic Change**, v.96, p.119–136, 2009.

REFF, A., EBERLY, S.I. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. **J. Air & Waste Manage.**, 57, 146-154, 2007.

RISSLER, J., VESTIN, A., SWIETLICKI, E., FISCH, G., ZHOU, J., ARTAXO, P., ANDREAE, M.O. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. **Atmos. Chem. and Phys.**, 6(2), 471–491, 2006.

ROGERS, R.R., YAU, M.K. A short course in cloud physics. Butterworth Heinemann, Third Ed., 1989.

ROSENFELD, D., WOODLEY, W.L. Spaceborne inferences of cloud microstructure and precipitation processes: Synthesis, insights and implications. A paper from the symposium on cloud systems, hurricanes and TRMM: celebration of dr. Joanne Simpson's career – the first 50 years. 2003.

RUDKE, A.P., FUJITA, T., ALMEIDA, D.S., EIRAS, M.M., XAVIER, A.C.F., RAFEE, S.A.A., SANTOS, E.B., MORAIS, M.V.B., MARTINS, L.D., SOUZA, R.V.A., SOUZA, R.A.F., HALLAK, R., FREITAS, E.D., UVO, C.B., MARTINS, J.A. Land cover data of upper Parana river basin, South America, at high spatial resolution. **Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinformation**, 83, 101926, 2019.

SAMIHA, R.A., AHMED, M., SHOHEL, M., SALAM, A. Chemical Composition and Source Characterization of Hailstones in Dhaka, Bangladesh. **J. Geoscience and Environ. Protection**, v.6, 71-82, 2018.

SANCHEZ, J.L., DESSENS, J., DINEVICH, L., SIMEONOV, P. Hail suppression in Mendoza, Rep. Argentina. **J. Wea. Mod**, 30, 79-84, 1998.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R., YNOUE, R.Y., MARTINS, L.D., ASTOLFO, R., MIRANDA, R.M., FREITAS, E.D., BORGES, A.S., FORNARO, A., FREITAS, H., MOREIRA, A., ANDRADE, M.F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environ. Monit. Assess.**, 149(1–4), 241–249, 2008.

SÁNCHEZ, J.L. GIL-ROBLES, B., DESSENS, J., MARTIN, E., LOPEZ, L., MARCOS, J.L., BERTHET, C., FERNÁNDEZ, J.T., GARCÍA-ORTEGA E. Characterization of hailstone size spectra in hailpad networks in France, Spain, and Argentina. **Atmos. Res.** v.93, p.641–654, 2009.

SANCHEZ, J.L., MERINO, A., MELCÓN, P., GARCÍA-ORTEGA, E., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, S., BERTHET, C., DESSENS J. Are meteorological conditions favoring hail precipitation change in Southern Europe. Analysis of the period 1948–2015. **Atmos. Res.**, v.198, p.1–10, 2017.

SANTACHIARA, G., PIAZZA, M., BELOSI, F. Aerosol Scavenging during the Early Growth Stage of Ice Crystal Formation. **Atmospheric and Climate Sci.**, 8, 395-409, 2018.

SANTL-TEMKIV, T., FINSTER, K., DITTMAR, T., HANSEN, B.M., THYRHAUG, R., NIELSEN, N.W., KARLSON, U.G. Hailstones: A Window into the Microbial and Chemical Inventory of a Storm Cloud. **PLoS One**, v.8(1), e53550- e53550, 2013.

SANTOS, J.A., BELO-PEREIRA, M. A comprehensive analysis of hail events in Portugal: Climatology and consistency with atmospheric circulation. **Int J Climatol.**, p. 1-18, 2018.

SANTOYO, E., GARCIA, R., MARTÍNEZ-FRÍAS, J., LÓPEZ-VERAD, F., VERMA, S.P. Capillary electrophoretic analysis of inorganic anions in atmospheric hailstone samples. **J. Chromat. A**, v.956, p.279–286, 2002.

SATSUMABAYASHI, H., KURITA, H. Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan. **Atmos. Environ.**, v.24A, n.6, 1443-1450, 1990.

SCHUSTER, S.S., BLONG, R.J., SPEER, M.S. A hail climatology of the greater Sydney area and New South Wales, Australia. **Int. J. Climatol.**, 25, 1633-1650, 2005.

SEQUEIRA, R., LAI, C.C. Small-scale spatial variability in the presentative ionic composition of rainwater within urban Hong Kong. **Atmospheric Environment**, 32, 133–144, 1998.

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SHI, Z., ZHANG, D., HAYASHI, M., OGATA, H., JI, H., FUJII, W. Influences of sulfate and nitrate on the hygroscopic behaviour of coarse dust particles. **Atmos. Environ.**, v.42, 822–827, 2008.

SILVA, M.F., ASSUNÇÃO, J.V., ANDRADE, M.F., Pesquero, C. Characterization of metal and trace element contents of particulate matter (PM<sub>10</sub>) emitted by vehicles running on Brazilian fuels—hydrated ethanol and gasoline with 22% of anhydrous ethanol. **J. Tox. Environ. Health**, v.73, p.901–909, 2010.

SIMEONOV, P. An overview of crop hail damage and evaluation of hail suppression efficiency in Bulgaria. **J. Appl. Meteorol.**, 35, 574-1581, 1996.

SINCLAIR, M.R. A climatology of cyclogenesis for the Southern Hemisphere. **Mon. Weather Rev.**, v.123, p.1601–1619, 1995.

SINGH, K.P., SINGH, V.K., MALIK, A., SHARMA, N., MURTHY, R.C., KUMAR, R. Hydrochemistry of wet atmospheric precipitation over an urban area in Northern Indo-Gangetic plains. **Environ. Monit. Assess.** v.131, 237–254, 2007.

SIOUTAS, M., MEADEN, T., WEBB, J.D. Hail frequency, distribution and intensity in northern Greece. **Atmos. Res.**, 93 (1-3), 526-533, 2009.

SOKOL, Z., BLIŽŇÁK, V., ZACHAROV, P., SKRIPNIKOVÁ, K. Nowcasting of hailstorms simulated by the NWP model COSMO for the area of the Czech Republic, **Atmos. Res.**, 171, 66-76, 2016.

STEIN, A.F., DRAXLER, R.R., ROLPH, G.D., STUNDER, B.J.B., COHEN, M.D., NGAN, F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bull. Am. Meteorol. Soc.**, 96: 2059–2077, 2015.

STORELVMO, T., TAN, I. The Wegener-Bergeron-Findeisen process – Its discovery and vital importance for weather and climate. **Meteorologische Zeitschrift**, 24(4), 455–461, 2015.

SULLIVAN, R.C., MOORE, M.J.K., PETTERS, M.D., KREIDENWEIS, S.M., ROBERTS, G.C., PRATHER, K.A. Effect of chemical mixing state on the hygroscopicity and cloud nucleation properties of calcium mineral dust particles. **Atmos. Chem. Phys.**, v.9, 3303–3316, 2009.

SUWAŁA, K. The influence of atmospheric circulation on the occurrence of hail in the North German Lowlands. **Theor. Appl. Climatol.**, 112, 363–373, 2013.

SUN, J., ARIYA, P. Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. **Atmospheric Environment**, 40(5), 795–820, 2006.

SZYRMER, W., ZAWADZKI, I. Biogenic and Anthropogenic Sources of Ice-Forming Nuclei: A Review. **Bulletin of the American Meteor. Society**, v.78, p.209-228, 1997.

STEINER, J.T. New Zealand hailstorms. **New Zealand J. Geol. and Geophys.**, 32(2), 279-291, 1989.

SUWALA, K. The influence of atmospheric circulation on the occurrence of hail in the North German Lowlands. **Theor. Appl. Climatol.**, 112, 363–373, 2013.

TABARI, H., TALAEE, P.H. Analysis of trends in temperature data in arid and semi-arid regions of Iran. **Glob. Planet. Chang.**, v.79, p.1–10, 2011.

TANG, I.N., MUNKELWITZ, H.R. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. **J. Geophys. Res.**, v.99, n.D9, 18.801-18808, 1994.

TUOVINEN, J., PUNKKA, A., RAUHALA, J., HOHTI, H., SCHULTZ, D.M. Climatology of Severe Hail in Finland: 1930–2006. **American Meteor. Society**, v.137, p.2238-2249, 2009.

TUOVINEN, J.P., RAUHALA, J., SCHULTZ, D.M. Significant-hail-producing storms in Finland: Convective-storm environment and mode. **Weather Forecast.**, 30(4), 1064-1076, 2015.

VALI, G., DEMOTT, P.J., MÖHLER, O., WHALE, T.F. Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. **Atmos. Chem. Phys.**, v.15, p.10263–10270, 2015.

VANDER WAL, R.L., BRYG, V.M., HUANG, C.H. Chemistry characterization of jet aircraft engine particulate matter by XPS: Results from APEX III. **Atmos. Environ.**, v.140, 623–629, 2016.

VARRICA, D., BARDELLI, F., DONGARRÀ, G., TAMBURRO, E. Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. **Atmos. Environ.**, v.64, p.18–24, 2013.

VERA, C., BAEZ, J., DOUGLAS, M., EMMANUEL, C.B., MARENGO, J., MEITIN, J., NICOLINI, M., NOGUES-PAEGLE, J., PAEGLE, J., PENALBA, O., SALIO, P., SAULO, C., DIAS, M.A.S., DIAS, P.S., ZIPSER, E. The South American low - level jet experiment. **American Meteorol. Society**. p.63-77, 2006.

VIEIRA-FILHO, M.S., PEDROTTI, J.J., FORNARO, A. Contribution of long and mid-range transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil. **Atmos. Environ.**, v.79, 299-307, 2013.

VIEIRA-FILHO, M., PEDROTTI, J.J., FORNARO, A. Water-soluble ions species of size-resolved aerosols: Implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil. **Atmos. Res.**, v.181, p.281–287, 2016.

VITTORI, O., PRODI, F., MORGAN, G., CESARI, G. Natural tracer distribution in hailstones. **J. Atmos. Sci.**, v. 26, 148-152, 1969.

YADAV, S., KUMAR, P. Pollutant scavenging in dew water collected from an urban environment and related implications. **Air Qual. Atmos. Health**, v.7, 559–566, 2014.

YAMASOE, M.A., ARTAXO, P., MIGUEL, A.H., ALLEN, A.G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon basin: water-soluble species and trace elements. **Atmos. Environ.**, 34, 1641-1653, 2000.

YAN, J., CHEN, L., LIN, Q., ZHAO, S., ZHANG, M. Effect of typhoon on atmospheric aerosol particle pollutants accumulation over Xiamen, China. **Chemosphere**, v.159, 244-255, 2016.

YE, Z., LI, Q., LIU, J., LUO, S., ZHOU, Q., BI, C., MA, S., CHEN, Y., CHEN, H., LI, L., GE, X. Investigation of submicron aerosol characteristics in Changzhou, China: Composition, source, and comparison with co-collected PM<sub>2.5</sub>. **Chemosphere**, 183, 176-185, 2017.

YENILMEZ, F., KESKIN, F., AKSOY, A. Water quality trend analysis in Eymir Lake, Ankara. **Phys. Chem. Earth**, v.36, p.135–140, 2011.

YUE, S., WANG, C. The Mann-Kendall test modified by effective sample size to detect trend in serially correlated hydrological series. **Water Res. Manag.**, v.18, p.201–218, 2004.

WANG, Y., HUANG, K., LI, C., MI, H., LUO, J., TSAI, P. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. **Atmos. Environ.**, v.37, 4637–4643, 2003.

WEBB, J.D.C., ELSOM, D.M., MEADEN, G.T. Severe hailstorms in Britain and Ireland, a climatological survey and hazard assessment. **Atmos. Res.**, 93, 587-606, 2009.

WEINBRUCH, S., WORRINGEN, A., EBERT, M., SCHEUVENS, D., KANDLER, K., PFEFFER, U., BRUCKMANN, P. A quantitative estimation of the exhaust, abrasion and resuspension components of particulate traffic emissions using electron microscopy. **Atmos. Environ.**, 99, 175-182, 2014.

WEBER, R.J., SULLIVAN, A.P., PELTIER, R.C., RUSSELL, A., YAN, B., ZHENG, M., DE GOUW, J., WARNKE, C., BROCK, C., HOLLOWAY, J.S., ATLAS, E.L., EDGERTON, E. A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic influenced southeastern United States, **J. Geophys. Res.**, v.112, D13302, 2007.

WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. Second-generation inorganic aerosol model. **Atmos. Environ.**, v.25A, n.12, 2731-2748, 1991.

WILLEMSE, S. A statistical analysis and climatological interpretation of hailstorms in Switzerland. **ETH Zurich**. 1995.

WU, D., TIE, X., DENG, X. Chemical characterizations of soluble aerosols in southern China. **Chemosphere**, v.64, 749–757, 2006.

XIE, B., ZHANG, Q., WANG, Y. Trends in hail in China during 1960–2005. **Geophys. Res. Lett.**, v.35, p.1-5, 2008.

XIE, B., ZHANG, Q., WANG, Y. Observed Characteristics of Hail Size in Four Regions in China during 1980–2005. **J. Climate**, 23:18, 4973-4982, 2010.

XU, Z., HAN, G. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China. **Atmos. Environ.**, 43, 1954–1961, 2009.

ZANETTI, A., SCHWARZ, S., Natural catastrophes and man-made disasters 2005: high earthquake casualties, new dimension in windstorm losses. **Zurich, Swiss Reinsurance Company - Economic Research and Consulting**, 38 p., 2006.

ZHANG, C., ZHANG, Q., WANG, Y. Climatology of Hail in China: 1961–2005. **J. Appl. Meteor. Climatol.** v.47, p.795-804, 2008.

ZHANG, R., JING, J., TAO, J., HSU, S.C., WANG, G., CAO, J., LEE, C.S.L., ZHU, L., CHEN, Z., ZHAO, Y., SHEN, Z. Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing: seasonal perspective. **Atmos. Chem. Phys.**, 13, 7053–7074, 2013.

ZHANG, F., LI, Y., LI, Z., SUN, L., LI, R., ZHAO, C., FAN, T. Aerosol hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity during the AC<sup>3</sup>Exp campaign: implications for cloud condensation nuclei parameterization. **Atmos. Chem. and Phys.**, 14(24), 13423–13437, 2014.

ZHOU, L., WU, X., XU, Z., FUJITA, H. Emergency decision making for natural disasters: An overview. **Inter. J. Disaster Risk Reduction**, 27, 567–576, 2017.

ZOU, T., ZHANG, Q., LI, W., & LI, J. Responses of hail and storm days to climate change in the Tibetan Plateau. **Geophys. Res. Lett.**, 45, 4485–4493, 2018.

## ANEXOS

**Tabela A** - Precipitação Média Mensal e Acumulada, Umidade Relativa Média do Ar Mensal (UR), Temperaturas Médias do Ar Anual Máxima, Média e Mínima (Temperatura), Velocidade Média do Vento Mensal (Vel. Vento) e Direção Predominante dos Ventos (Dir. Vento) para o período de 1956 a 2016.

Estação Meteorológica	Precipitação Média (mm)		UR (%)	Temperatura (°C)			Vel. Vento (km h <sup>-1</sup> )	Dir. Vento	
	Mensal	Acumulada		Mín.	Máx.	Méd.			
ARG <sup>a</sup>	(1) Bernardo de Irigoyen	187,00	2239,52	74,00	8,77	28,96	19,91	13,69	N
	(2) Corrientes Aero	118,71	1409,55	72,73	10,66	34,01	21,61	12,60	NE
	(3) Curuzu Cuatia Aero	116,61	1416,15	72,00	8,45	32,15	19,91	10,58	E
	(4) Formosa Aero	118,58	1422,68	73,58	11,16	35,01	22,46	12,72	S
	(5) Iguazu Aero	154,78	1866,55	79,29	10,53	32,83	21,42	6,37	NE
	(6) Ituzaingo	134,10	1527,65	76,09	13,11	33,10	22,36	8,06	SE
	(7) Las Lomitas	77,64	934,11	67,53	10,13	36,62	23,12	9,83	N
	(8) Mercedes Aero	117,61	1418,15	72,21	10,82	29,92	19,92	12,03	E
	(9) Monte Caseros Aero	121,36	1460,35	72,43	9,04	32,23	19,92	9,93	NE
	(10) Obera Aero	161,82	1881,40	76,30	11,30	32,23	21,27	5,82	E
	(11) Pasos de Los Libres	127,40	1523,56	72,63	9,42	32,61	20,14	14,87	E
	(12) Posadas Aero	148,85	1776,85	71,88	11,07	33,53	21,88	11,30	E
PR <sup>b</sup>	(13) Cascavel	163,88	1892,11	75,30	13,44	27,82	19,94	14,72	NE
	(14) Clevelândia	169,53	2034,41	76,14	13,08	23,39	17,27	13,38	NE
	(15) Francisco Beltrão	170,61	2069,92	75,46	14,01	26,05	19,23	-	-
	(16) Pato Branco	174,87	2104,16	73,64	14,38	25,14	18,83	-	-
	(17) Planalto	162,74	1952,84	69,87	16,78	27,28	21,33	-	-
	(18) Quedas do Iguaçu	170,07	2040,84	74,17	15,55	26,76	20,20	-	-
SC <sup>c</sup>	(19) Chapecó	170,37	2040,46	72,33	14,74	24,78	-	6,26	SE
	(20) Itapiranga	157,54	1879,79	79,12	14,44	27,47	-	5,35	E
	(21) São Miguel do Oeste	182,19	2156,88	74,58	15,25	24,74	-	12,66	SE
PAR <sup>d</sup>	(22) Encarnacion	154,59	1855,10	75,59	-	-	21,12	-	-
	(23) San Juan Bautista	149,63	1795,57	74,47	-	-	21,48	13,04	S
	(24) Pilar	122,27	1467,25	77,65	-	-	21,54	14,76	S
	(25) Villarrica	145,34	1743,00	76,91	-	-	21,95	14,10	S
	(26) Asuncion	122,16	1459,87	72,92	-	-	22,83	21,85	S
	(27) Concepcion	117,84	1414,03	75,55	-	-	23,57	19,93	N
	(28) Puerto Casado	116,60	1393,14	70,10	-	-	24,51	-	-
	(29) Mariscal Estigarribio	66,26	791,22	67,81	-	-	24,22	20,12	N

<sup>a</sup>Argentina (ARG); <sup>b</sup>Paraná (PR); <sup>c</sup>Santa Catarina (SC) e <sup>d</sup>Paraguai (PAR); Norte (N); Nordeste (NE); Leste (E); Sul (S); Sudeste (SE).

**Tabela B** - Análise de Tendências de Mann-Kendall e sua significância (p-valor) das variáveis climatológicas: temperatura média ( $T_{med}$ ), máxima ( $T_{max}$ ) e mínima ( $T_{min}$ ) do ar, umidade relativa média do ar (UR), e precipitação acumulada para o período 1956 a 2016.

Estações Meteorológicas	<sup>a</sup> Tmed		<sup>b</sup> Tmax		<sup>c</sup> Tmin		<sup>d</sup> UR		<sup>e</sup> Precipitação	
	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor	Z	p-valor
Bernardo de Irygoien	0,24	0,81	-0,10	0,92	-1,18	0,24	1,61	0,11	1,05	0,29
Corrientes Aero	0,16	0,87	1,29	0,19	<b>-2,12</b>	<b>0,03</b>	0,61	0,54	0,23	0,81
Curuzu Cuatia	<b>-4,36</b>	<b>1,28e<sup>-5</sup></b>	-0,85	0,39	<b>-2,83</b>	<b>4,66e<sup>-3</sup></b>	<b>2,59</b>	<b>9,44e<sup>-3</sup></b>	-1,27	0,20
Formosa Aero	-1,32	0,89	<b>3,56</b>	<b>3,70e<sup>-4</sup></b>	<b>-4,01</b>	<b>5,96e<sup>-5</sup></b>	1,26	0,21	0,10	0,92
Iguazu Aero	-1,28	0,20	1,81	0,07	<b>-2,95</b>	<b>3,13e<sup>-3</sup></b>	<b>2,74</b>	<b>6,13e<sup>-3</sup></b>	<b>2,16</b>	<b>0,03</b>
Ituzaingo	<b>3,22</b>	<b>1,27e<sup>-3</sup></b>	1,34	0,18	0,14	0,89	<b>3,20</b>	<b>1,37e<sup>-3</sup></b>	-0,24	0,81
Las Lomitas	<b>3,33</b>	<b>8,59e<sup>-4</sup></b>	<b>3,17</b>	<b>1,50e<sup>-3</sup></b>	<b>2,63</b>	<b>8,38e<sup>-3</sup></b>	-0,45	0,65	1,24	0,22
Mercedes Aero	-0,37	0,71	-0,38	0,71	-0,66	0,51	0,91	0,36	1,33	0,18
Montes Caseros	1,06	0,29	<b>4,25</b>	<b>2,07e<sup>-5</sup></b>	<b>-3,38</b>	<b>7,15e<sup>-4</sup></b>	0,36	0,71	1,16	0,24
Obera Aero	1,01	0,31	-1,10	0,91	<b>2,98</b>	<b>2,91e<sup>-3</sup></b>	<b>3,92</b>	<b>8,73e<sup>-5</sup></b>	0,87	0,38
Paso Los Libres	-0,75	0,45	<b>4,87</b>	<b>1,13e<sup>-6</sup></b>	<b>-6,29</b>	<b>3,23e<sup>-10</sup></b>	<b>2,71</b>	<b>6,66e<sup>-3</sup></b>	0,16	0,88
Posadas Aero	0,74	0,46	<b>5,31</b>	<b>1,10e<sup>-7</sup></b>	<b>-2,45</b>	<b>0,01</b>	<b>-2,27</b>	<b>0,02</b>	1,66	0,09
Cascavel	<b>4,55</b>	<b>5,51e<sup>-6</sup></b>	-1,93	0,05	-1,47	0,14	<b>2,74</b>	<b>6,18e<sup>-3</sup></b>	-0,26	0,79
Clevelândia	<b>2,11</b>	<b>0,03</b>	<b>2,42</b>	<b>0,01</b>	<b>2,02</b>	<b>0,04</b>	0,48	0,63	1,29	0,19
Francisco Beltrão	0,96	0,33	0,31	0,75	1,72	0,08	0,75	0,45	1,77	0,08
Pato Branco	1,91	0,06	0,69	0,49	<b>3,78</b>	<b>1,53e<sup>-4</sup></b>	1,34	0,18	0,16	0,87
Planalto	-0,53	0,59	0,76	0,44	-0,17	0,86	1,57	0,11	0,73	0,46
Quedas do Iguazu	0,98	0,33	-0,14	0,89	1,73	0,08	0,02	0,98	1,71	0,09
Chapecó	-	-	1,83	0,07	<b>3,73</b>	<b>1,94e<sup>-4</sup></b>	0,30	0,76	0,98	0,32
Itapiranga	-	-	0,96	0,34	-1,03	0,30	1,03	0,30	1,93	0,05
São Miguel do Oeste	-	-	<b>2,51</b>	<b>0,01</b>	1,69	0,09	0,37	0,71	<b>2,35</b>	<b>0,02</b>
Encarnacion	<b>5,39</b>	<b>7,00e<sup>-8</sup></b>	-	-	-	-	-1,03	0,30	0,16	0,87
San Juan Bautista	<b>9,73</b>	<b>2,28e<sup>-22</sup></b>	-	-	-	-	0,00	1,00	-0,62	0,53
Pilar	0,40	0,69	-	-	-	-	-0,84	0,40	1,35	0,17
Villarrica	<b>5,83</b>	<b>5,51e<sup>-9</sup></b>	-	-	-	-	<b>-2,01</b>	<b>0,04</b>	0,58	0,56
Asuncion	<b>2,51</b>	<b>0,01</b>	-	-	-	-	-1,80	0,07	0,96	0,34
Concepcion	<b>2,46</b>	<b>0,01</b>	-	-	-	-	<b>-3,51</b>	<b>4,39e<sup>-4</sup></b>	<b>2,97</b>	<b>2,92e<sup>-3</sup></b>
Puerto Casado	0,48	0,63	-	-	-	-	<b>-5,59</b>	<b>2,21e<sup>-8</sup></b>	<b>4,04</b>	<b>5,40e<sup>-5</sup></b>
Mariscal Estigarribio	<b>2,23</b>	<b>0,03</b>	-	-	-	-	0,77	0,44	<b>-2,04</b>	<b>0,04</b>

**Tabela C** - Análise da razão  $Q_r/Q_t$  para auxiliar na avaliação do número de fatores do PMF.

	MP <sub>2,5</sub>				MP <sub>2,5-10</sub>			
	2 Fatores	3 Fatores	4 Fatores	5 Fatores	2 Fatores	3 Fatores	4 Fatores	5 Fatores
<sup>a</sup> Q <sub>r</sub>	167,2	88	40	18,6	69,1	39,4	23	11,4
<sup>b</sup> Q <sub>t</sub>	472	423	374	325	164	126	88	50
Q <sub>r</sub> /Q <sub>t</sub>	0,35	0,20	0,10	0,05	0,42	0,31	0,26	0,23

<sup>a</sup>Q<sub>r</sub>: Q<sub>robusto</sub>; <sup>b</sup>Q<sub>t</sub>: Q<sub>teórico</sub>