

Universidade de Évora

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO
E
EVAPORAÇÃO DE GOTAS
NUCLEADAS POR AEROSSÓIS SOLÚVEIS**



Cláudia Maria Pacheco Firmino Fernandes Serrano

Dissertação submetida para a obtenção de grau de Mestre em Física

ÉVORA

1 9 9 8

Resumo

Neste trabalho são estudados os aerossóis solúveis que se encontram em concentrações mais significativas em duas cidades portuguesas no ano de 1990 (Faro e Bragança), nomeadamente no que respeita à sua influência na formação e estabilidade de nevoeiros locais. Devido à proximidade do Oceano Atlântico, o cloreto de sódio (NaCl) é o aerossol solúvel natural mais significativo. Por outro lado, o sulfato de amónio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), o nitrato de amónio (NH_4NO_3) e o cloreto de amónio (NH_4Cl) são aerossóis solúveis de origem antropogénica com alguma importância.

A uma dada razão de saturação e temperatura, a energia livre de formação (energia livre de Helmholtz) de uma gota com um dado raio, formada a partir da condensação do vapor de água em aerossóis solúveis, fornece informação importante acerca da contribuição destes para as características dos nevoeiros locais. Deste modo, valores negativos da energia livre de formação estão associados com a facilidade de formação de gotas. Por outro lado, a barreira de estabilidade, definida como a diferença entre o máximo e o mínimo da energia livre de formação fornece informação acerca da estabilidade termodinâmica da gotícula. De facto, se a barreira de estabilidade apresenta um pequeno valor, as colisões de gotas seguidas da coalescência podem conduzir à formação de gotas instáveis.

O cálculo da energia livre de formação foi efectuado para dois valores da massa (10^{-19} kg e 10^{-20} kg) de cada um dos quatro tipos de aerossol e para valor da temperatura e razão de saturação nos intervalos de 0°C - 30°C e 0.98 - 1.01, respectivamente.

As curvas de Köhler, que fornecem informação adicional sobre a relação entre o raio de equilíbrio da gotícula e as condições de saturação foram, também, determinadas para todas estas situações.

Os resultados permitiram as seguintes conclusões: a) para a mesma

concentração na atmosfera, os aerossóis de NH_4Cl e NaCl dão a maior contribuição para a formação de nevoeiros. As contribuições dos aerossóis $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 são significativas mas de menor importância; b) para valores da razão de saturação abaixo de 1.0, todas as gotículas são termodinamicamente estáveis; c) em condições de sobressaturação (0.01), a barreira de estabilidade decresce abruptamente e o nevoeiro torna-se termodinamicamente instável. Nesta situação, as gotas formadas por coalescência continuam a crescer por condensação do vapor de água até à sua queda por gravidade. Isto acontece principalmente com as gotículas formadas a partir de NH_4Cl e NaCl , sendo as gotículas formadas a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 muito mais estáveis.

Adicionalmente, foi constatado que para razões de saturação acima de 0.97, todos, estes aerossóis contribuem para a formação de gotas. De facto, a análise dos dados meteorológicos sinópticos (para o ano de 1990) destas duas cidades portuguesas (Faro e Bragança) mostrou que nevoeiro ou neblina ocorreram em todas as situações correspondentes a razões de saturação acima de 0.97.

Abstract

Soluble aerosols found with significant concentrations in the atmospheres of two Portuguese cities in the year of 1990 are considered in this work, namely for their role in the formation and stability of local fogs. Due to the proximity of the Atlantic Ocean, NaCl is the dominant natural soluble aerosol. On the other hand, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 and NH_4Cl are anthropogenic soluble aerosols of some importance.

At a given saturation ratio and temperature, the free energy of formation (Helmholtz free energy) of a droplet of a given radius, formed from condensation of water vapour on solubles aerosols, provides important information about the contribution of these ones to the characteristics of local fogs. In this way, negative values of the energy of formation are associated with the facility of drop formation. On the other hand, the energy gap (stability barrier) defined as the difference between the maximum and the minimum of the free energy of formation provides information about the thermodynamic stability of the droplet. In fact, if this energy gap is small, drop collisions followed by coalescence may lead to the formation of unstable droplets.

The calculation of the free energy of formation and the stability barrier was carried out for two values of the mass (10^{-19} kg and 10^{-20} kg) of the four aerosols and for temperature and saturation ratio values ranging from 0°C-30°C and 0.98-1.01, respectively. The Köhler curves, which provide additional information of the relation between the equilibrium droplet radius and the saturation conditions, were also determined for all these situations.

The results allow the following conclusions: a) for the same concentration in the atmosphere, NH_4Cl and NaCl give the main contribution to fog formation. The contributions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 are significant but of less importance; b) for values of saturation ratio below 1.0 all droplets are thermodynamically stable; c)

in supersaturation conditions the stability barrier decreases abruptly and the fog becomes thermodynamically unstable. In this situation, droplets formed by coalescence go on growing by condensation of water vapour until they fall under gravity. This happens, namely, with the droplets formed from NH_4Cl and NaCl , being the droplets formed from $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 much more stable.

Additionally, it was found that, for saturation ratios above 0.97, all these aerosols contribute to droplet formation. In fact, the inspection of the synoptic meteorological data (for the year of 1990) of two Portuguese cities (Faro and Bragança) has shown that fog or mist occurred in all situations corresponding to saturation ratios above 0.97.

Agradecimentos

Neste momento de entrega desta dissertação, quero expressar o meu agradecimento:

Ao Prof. Heitor Reis, meu orientador científico, a constante disponibilidade, bem como o empenhamento e entusiasmo manifestados ao longo do presente trabalho, assim como as suas indispensáveis sugestões.

À Prof. Ana Maria Silva e à Dra. Lurdes Bugalho a disponibilidade demonstrada.

À Dra. Maria João Costa, ao Dr. Bento e ao Dr. João Paulo Ramalho, pela disponibilidade manifestada e o apoio concedido.

Ao Instituto de Meteorologia, os dados fornecidos para a realização deste trabalho, nomeadamente a concentração dos iões, as humidades relativas e as situações de nevoeiro/neblina das cidades de Bragança e de Faro.

Índice

Lista de Símbolos	ix
1. Introdução	1
2. Termodinâmica do Equilíbrio	7
2.1 Condições Gerais de Equilíbrio	7
2.2 Estabilidade dos Sistemas Termodinâmicos	8
2.3 Processos a Temperatura e a Pressão Constantes	9
2.4 Equilíbrio Bifásico	13
2.5 Particularização de Situações de Equilíbrio em Sistemas Bifásicos	20
2.5.1 Sistema de um só Componente	20
2.5.2 Sistemas de Vários Componentes	22
3. Micro-Sistemas e Nucleação	24
3.1 Equilíbrio em Micro-Sistemas	24
3.1.1 Tensão Superficial	25
3.1.1.1 <i>Variação da Tensão Superficial com a Temperatura</i>	26
3.1.1.2 <i>Variação da Tensão Superficial com a Natureza e a Concentração da Solução</i>	27
3.1.1.3 <i>Variação da Tensão Superficial com o Raio da Gota</i>	28
3.1.2 Energia Livre de Formação das Gotas	29
3.2 Nucleação	33
3.2.1 Nucleação Heterogénea. Aerossóis Solúveis	34
3.3 Formação de Gotas pelo Processo de Coalescência	40

4. Estudo das Situações de Nucleação Heterogénea por Aerossóis Solúveis.	42
Metodologia Utilizada	
4.1 Determinação das Energias Livres de Formação das Gotas	45
4.2 Determinação da Energia Livre de Formação da Gota no Ponto de Equilíbrio e da Barreira de Estabilidade	47
4.3 Determinação das Curvas de Köhler com Correção da Variação da Tensão Superficial com a Molalidade	48
5. Análise e Discussão de Resultados	50
5.1 Energia Livre de Formação e Barreira de Estabilidade	50
5.1.1 Variação do Raio de Equilíbrio e da Energia Livre de Formação com a Sobressaturação	51
5.1.2 Variação do Raio de Equilíbrio, da Energia Livre de Formação e da Barreira de Estabilidade com a Temperatura	52
5.1.3 Variação do Raio de Equilíbrio e da Energia Livre de Formação com a Massa do Sal	54
5.2 Análise das Curvas de Köhler	60
5.3 Comparação do Raio de Equilíbrio Determinado pelas Curvas de Köhler e pela Energia Livre de Formação	66
6. Conclusões finais	67
6.1 Análise Geral e Comparativa da Nucleação Heterogénea pelos Aerossóis Estudados	67
6.2 Algumas Inferências Relativas à Formação de Nevoeiros nas Cidades de Faro e de Bragança	69
6.2.1 Considerações para o Caso de Faro	70
6.2.2 Considerações para o Caso de Bragança	71
Anexos	73
Referências Bibliográficas	108

Bibliografía Adicional Consultada

112

Lista de símbolos

a	Actividade
A	Área
B_{est}	Barreira de estabilidade
$B(T)$	Segundo coeficiente do virial
c_v	Capacidade térmica mássica a volume constante
$C(T)$	Terceiro coeficiente do virial
d	Distância intermolecular
E_m	Energia associada a processos químicos e difusivos
F	Energia livre de Helmholtz
ΔF_{eq}	Energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio
$\Delta F_{\text{máx}}$	Energia livre de formação máxima
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
i	Factor de van't Hoff
L	Calor latente
m	Massa
m_s	Massa do sal solúvel
m_w	Massa de água líquida
M	Massa de vapor de água
M_s	Massa molar do sal
M_w	Massa molar da água
$\mathcal{M}$	Molalidade
N	Número de moles
N_j	Número de moles do componente j
N_s	Número de moles de sal

N_w	Número de moles de água
P	Pressão
P_s	Pressão do sal
P_{ss}	Pressão de saturação
P_w	Pressão da água
P_0	Pressão total
Q	Quantidade de calor
r	Raio da gota
r_c	Raio crítico
R, R_g	Constante universal dos gases
R_w	Constante universal para a água
S	Entropia
S_r	Razão de saturação
S_s	Sobressaturação
T	Temperatura
T_0	Temperatura de referência
U	Energia interna
$U(d)$	Potencial de Lennard-Jones
V	Volume
W	Trabalho
x	Grandeza adimensional = $a \frac{m_s}{m_w}$
x_s	Fracção molar do sal
x_w	Fracção molar da água
ε	Energia de atracção máxima (Lennard-Jones)
ρ	Massa volúmica
μ	Potencial químico
μ_j	Potencial químico do componente j
σ	Tensão superficial

$\sigma_{w/a}$	Tensão superficial da interface água-ar
$\sigma_{w/v}$	Tensão superficial da interface água-vapor
$\sigma_{s/a}$	Tensão superficial da interface solução-ar

Capítulo 1

Introdução

O estudo da microfísica da atmosfera tem um papel importante na pesquisa dos processos envolvidos na atmosfera, já que influenciam a precipitação e o campo da radiação [1]. O conhecimento da microfísica da nuvem e nevoeiros é fundamental, a fim de se compreender a sua importância nos fenómenos meteorológicos [2]. As propriedades microfísicas da nuvem dependem das características dos núcleos de condensação, bem como de outros factores como, por exemplo, as propriedades termodinâmicas das massas de ar onde se encontram. Estes núcleos de condensação são, nomeadamente, aerossóis que podem ser de origem natural (poeiras, sais marinhos, bio-aerossóis) ou de origem na actividade industrial, e têm sempre um papel importante no clima e nas mudanças climáticas. Os aerossóis influenciam directamente o clima por dispersão e absorção da radiação solar, e indirectamente como “cloud condensation nuclei” (CCN), determinando muitas das propriedades e influenciando o tempo de vida das nuvens.

Os aerossóis higroscópicos podem servir como núcleos de condensação à formação de gotas a partir da fase vapor, sendo este processo designado por nucleação heterogénea. A formação de gotas sem a presença de núcleos de substâncias - nucleação homogénea - pode também surgir espontaneamente, como resultado de flutuações de temperatura e pressão, acompanhadas de flutuações de densidade. Neste caso, as gotas são intrinsecamente instáveis, sendo rapidamente evaporadas. A associação de gotas em grandes conjuntos dá origem, na alta atmosfera, às nuvens e, junto ao solo, aos nevoeiros e neblinas.

O estudo do tipo de partículas que constituem um nevoeiro revela-se extremamente importante na formação e na estabilidade dos nevoeiros, podendo

assim, ser retiradas conclusões, nomeadamente, sobre a sua persistência.

Os nevoeiros persistentes podem causar muitos problemas, por exemplo nos aeroportos, nas auto-estradas e à navegação.

A presença dos aerossóis naturais e CCNs na atmosfera é de grande importância, pois eles permitem a condensação de vapor de água na atmosfera, e também a formação de nuvens e de chuva. A formação de nevoeiros é influenciada por diversos factores, além da presença de aerossóis, tais como: a temperatura, o grau de humidade do ar e a acção dos ventos que arrastam os aerossóis [3].

Muitas cidades que são sujeitas a invernos frios e húmidos, como Londres, apresentam frequentemente um nevoeiro denso designado por “smog” ácido. Durante esta estação a quantidade de poluentes emitidos é extremamente importante, já que no Inverno as condições meteorológicas e climatéricas provocam, muitas vezes, a estagnação dos poluentes por cima destas regiões.

Quando surgem nevoeiros formados por aerossóis higroscópicos, estes podem depositar-se sob a forma de gotas e provocar situações agressivas no meio ambiente. Este tipo de aerossóis contribuem, para a degradação dos monumentos, e também são agressivos para a vegetação e animais. Nos monumentos de calcário e de mármore, a deposição de aerossóis provoca a sua deterioração, invalidando, por vezes, o seu restauro. No caso das plantas, reduzem a elaboração da clorofila, podendo conduzir ao seu definhamento, e, também, numa diminuição da colheita ou do rendimento de certas plantas fornecedoras de certos viveres. Afecta também a saúde dos animais, assim como a do Homem, através de absorção dos aerossóis pelo contacto cutâneo, quer seja por inalação ou por ingestão de vegetais.

A formação de nevoeiros está directamente associada à concentração de aerossóis [4]. E os seus efeitos na atmosfera dependem das suas dimensões e da sua natureza, cujo tamanho varia com a humidade relativa, sendo um factor importante na poluição [5].

Ao longo dos anos, a atmosfera tem sido crescentemente perturbada pelo desenvolvimento progressivo das actividades industriais.

Vamos fazer algumas referências, de forma sequencial, à literatura científica que serviu de base ao presente estudo.

Aitken (1880) [6] foi um dos primeiros a concluir, de experiências conhecidas na época, que as gotas formadas sob o vapor de água têm a ajuda de partículas consideradas “estranhas”, e, que actuam como núcleos de condensação.

A investigação orientou-se para a proveniência das partículas estranhas e para a compreensão da sua natureza. Aitken (1881) [7] chegou à conclusão que algumas partículas estranhas eram melhores núcleos de condensação do que outros, devido à sua composição. Wilson (1899) [8] concluiu que os iões favorecem os processos de condensação, mas este resultado já tinha sido previsto anteriormente por J. J. Thomson [9].

Wilson (1897) [10] mostrou que o ar húmido limpo de poeiras poderia ultrapassar os 100% de saturação, antes da formação espontânea de gotas. Este resultado já estava contido na teoria de W. Thomson (1870) [11], tendo, no mesmo ano, Kelvin demonstrado que a pressão de vapor em equilíbrio numa superfície curvilínea de um dado líquido pode ser maior que uma superfície plana do mesmo líquido [12].

Köhler [13] constatou que a presença de um grande número de partículas higroscópicas, geralmente precedem a uma maior sobressaturação ocorrida na nuvem, tendo também derivado a expressão teórica para a variação da pressão de vapor sob a superfície curvilínea de uma gota composta por uma solução [14].

Lüdeling e Linke (1903, 1904) [15] foram, provavelmente, os pioneiros em determinar a concentração de núcleos de condensação na atmosfera. No entanto, foi Wigand [16] que descobriu que a concentração está relacionada com a temperatura da atmosfera (1911, 1912, 1913). Posteriormente, Baechmann, Ebert, Haag e Prokop (1995) [17] e Baechmann, Ebert, Frank e Tschiersch (1996) [18] estudaram a distribuição da concentração dos aerossóis em função do seu tamanho.

Além de Köhler (1927) [19], que estudou o crescimento das gotas por

colisão, também Barlow (1715) [20] e Musschenbroek (1739) [21] desenvolveram estudos com o mesmo objectivo. Musschenbroek [22] constatou que o crescimento de gotas por colisão não excedia o diâmetro de 6 mm, e observou que as gotas que ultrapassassem este valor eram consideradas instáveis.

Em 1904, Lennard [23] observou que o desenvolvimento por coalescência-colisão continua a aumentar as gotas até atingirem o tamanho considerado crítico, isto é, o tamanho a partir do qual as gotas se tornam instáveis.

Lzys, Pruppacher e Klett [24] chegaram à conclusão que o fenómeno da coalescência está relacionado com a geometria, com a turbulência do meio e com as cargas eléctricas das gotas.

Conhecem-se vários estudos de desenvolvimento sobre os processos de nucleação, nomeadamente com McDonald (1953), Low (1969), Young e Warren (1991), Young (1993) e Konopka (1996). McDonald [25], ao estudar a teoria de nucleação derivada por Köhler (1949), fez notar que o factor de van't Hoff não era uma constante e que variava com a molalidade. Low [26] desenvolveu uma teoria geral para calcular o factor de van't Hoff. Enquanto Young e Warren [27], Young [28] e Konopka [29] reexaminaram a derivação de Köhler e mostraram que a composição das gotas está dependente dos coeficientes de actividade (ou factor de van't Hoff). No entanto, Konopka [30], ao analisar a equação de Köhler, verificou que esta não permitia a determinação da barreira de estabilidade para as soluções e, como tal, fez umas modificações, o que permitiu analisar a variação da barreira de estabilidade com a razão de saturação e a actividade do sal.

O presente trabalho insere-se no estudo que vem sendo feito sobre a influência dos aerossóis naturais e antropogénicos nos climas locais. Procurou-se estudar a sua influência numa cidade do litoral e numa cidade do interior. Tendo em conta os dados disponíveis, foram escolhidas as cidades portuguesas Bragança e Faro.

Neste trabalho são abordados os processos de crescimento e de evaporação

das gotas, nos quais a Termodinâmica tem um papel relevante. O tratamento deste tema constitui um campo de investigação, actualmente, em grande desenvolvimento, o que contribuiu para uma maior motivação na realização do estudo aqui apresentado.

A dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos, tal como se descreve em seguida.

No segundo capítulo é feita uma breve abordagem da teoria termodinâmica básica necessária a este estudo. Faz-se uma referência às condições gerais e situações particulares do equilíbrio e são consideradas as condições de estabilidade dos estados de equilíbrio que são relevantes do ponto de vista do presente estudo, as transições de fase, os “pontos críticos” e a instabilidade. Por fim, é feita especial referência às condições de equilíbrio para o caso da água pura e soluções nas situações de interfaces plana e curva.

No capítulo três são aprofundados certos aspectos da Termodinâmica dos micro-sistemas. É estabelecida a equação de Kelvin e a equação de Köhler. É, também, feita uma descrição da teoria da nucleação heterogénea por aerossóis solúveis, assim como o processo de coalescência, que é fundamental para a instabilização das gotas.

O capítulo quarto é dedicado à descrição da metodologia utilizada para a determinação das energias livres de formação correspondentes ao ponto de equilíbrio, e das curvas de Köhler. Adicionalmente, é determinada para cada gota a barreira de estabilidade, no estudo da nucleação heterogénea por aerossóis solúveis.

No capítulo cinco são apresentados os resultados obtidos e é feita uma análise exaustiva desses resultados, com base nos gráficos apresentados.

Finalmente, no capítulo seis, são apresentadas as conclusões gerais referentes aos resultados obtidos no capítulo cinco, nomeadamente sobre as indicações que os valores das energias livres de formação e da barreira de estabilidade podem fornecer relativamente à influência dos aerossóis estudados na formação e persistência de nevoeiros e neblinas. E, particularizando, essas conclusões para as cidades

portuguesas de Bragança e de Faro.

Capítulo 2

Termodinâmica do equilíbrio

Ao longo deste capítulo vai, frequentemente, ser feita referência ao termo sistema e universo complementar. O sistema pode ser qualquer porção do espaço que se queira estudar, estando definido pelas propriedades do conjunto $\{U, S, A, V, N\}$ onde U é a energia interna, S a entropia, A a área da interface, V o volume e N o número de moles. Por universo complementar entende-se tudo o que está exterior ao sistema.

2.1. Condições gerais de equilíbrio

O segundo princípio da Termodinâmica fornece o critério mais geral para o equilíbrio termodinâmico. Num sistema isolado, a entropia aumenta até alcançar um valor máximo definindo esse máximo o estado de equilíbrio interno. Deste modo, a condição de equilíbrio com a energia interna, U , constante, escreve-se [31]:

$$\begin{aligned} (dS)_U &= 0, \\ \text{e} \\ (d^2S)_U &\leq 0. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Na representação de energia $U = U(S, V, N)$ o princípio de mínimo de energia em condições de entropia constante é equivalente ao princípio do máximo de entropia na representação $S = S(U, V, N)$. Temos, assim, os estados de equilíbrio definidos

alternativamente por [32]:

$$(dU)_S = 0$$

e

$$(d^2U)_S \geq 0. \quad (2.1a)$$

2.2. Estabilidade dos sistemas termodinâmicos

As consequências das condições (2.1) e (2.1a) levam a considerações de estabilidade dos sistemas termodinâmicos. Assim, podemos ter as seguintes condições de estabilidade:

- estável se $(d^2S)_U < 0$;
- instável se $(d^2S)_U > 0$;
- metaestável se $(d^2S)_U = 0$,

onde d^2S é a segunda variação da entropia [33].

Os estados de equilíbrio instável não persistem na Natureza, dado que os sistemas naturais, estando expostos a perturbações do exterior, evoluem rapidamente para estados estáveis ou metaestáveis. No entanto, os estados metaestáveis ocorrem frequentemente na Natureza.

O problema de estabilidade apresenta-se a dois níveis distintos: a estabilidade mútua e a estabilidade intrínseca.

A estabilidade mútua refere-se à estabilidade de uma distribuição de energia, volume e número de moles entre dois sistemas que se encontram separados por uma parede. A estabilidade intrínseca está relacionada com a maximização de entropia no interior do próprio sistema, na ausência de quaisquer interações com o exterior. O problema da estabilidade intrínseca pode sempre reduzir-se a um problema da estabilidade mútua, dividindo conceptualmente o sistema em dois subsistemas e aplicando o princípio do máximo de entropia entre eles.

Vamos, seguidamente, particularizar o problema de estabilidade para processos em que algumas das variáveis intensivas são mantidas constantes.

2.3. Processos a temperatura e a pressão constantes

Consideremos em primeiro lugar as transições entre estados que mantêm a sua temperatura constante - denominados processos isotérmicos e, em segundo lugar as transições entre estados que mantêm a pressão constante - denominados processos isobáricos.

Os processos isotérmicos podem ocorrer em sistemas de paredes diabáticas, em que há transferência de energia sob a forma de calor com grandes reservatórios de energia. Por reservatório entende-se aquele sistema cuja dimensão é suficientemente grande para que as trocas de energia efectuadas não alterem a sua temperatura.

A partir da equação fundamental da termodinâmica escrita na forma,

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (2.2)$$

pode ser calculada a diferencial de primeiro grau:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, A, N_1, \dots, N_n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_n} dA + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, A} dN_j. \quad (2.3)$$

Para sistemas em equilíbrio interno, as derivadas parciais que aparecem na equação anterior são identificadas com variáveis intensivas características do sistema. Temos, assim [34]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, A, N_1, \dots, N_n} \equiv T, \text{ temperatura} \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, A, N_1, \dots, N_n} \equiv -P, \text{ pressão} \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V, S, N_1, \dots, N_n} \equiv \sigma, \text{ tensão superficial} \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_i \neq N_j} \equiv \mu_j, \text{ potencial químico do componente } j \quad (2.7)$$

Substituindo (2.4), (2.5), (2.6) e (2.7) em (2.3), resulta:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (2.8)$$

A equação (2.8) pode ser escrita como

$$d(U - TS) = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (2.9)$$

A função

$$F = U - TS \quad (2.10)$$

é designada por energia livre de Helmholtz.

A energia livre de Helmholtz é função das variáveis T , V , N_j , e é fundamental em problemas cuja temperatura se mantém constante. A temperatura T , ao ser

constante, reduz o número de variáveis do problema, sendo, neste caso, F uma função unicamente das variáveis V e N_j . Dado que estas variáveis são funções de estado, F é para situações isotérmicas, um potencial para a evolução do estado do sistema, pois só depende dos valores iniciais e finais de V e N_j .

Esta representação da energia livre de Helmholtz é muito conveniente em processos, em que a atmosfera actua como fonte de calor para manter a temperatura constante.

Escrevendo, na nova notação a equação (2.9):

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j, \quad (2.11)$$

resulta para um processo isotérmico,

$$(dF)_T = -PdV + \sigma dA + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (2.12)$$

Na equação (2.12), o termo

$$\delta W = \sigma dA - PdV \quad (2.13)$$

representa o trabalho trocado entre o sistema e o exterior e $\sum_{j=1}^n \mu_j dN_j = \delta E_m$

representa a energia associada aos processos químicos e aos processos difusivos.

Deste modo, obtemos:

$$(dF)_T = \delta W + \delta E_m \quad (2.14)$$

Da equação (2.12) e (2.14) conclui-se que o potencial de Helmholtz é a soma do trabalho com a energia química e difusiva trocadas com o universo

complementar, ou, dado que $dU = \delta W + \delta Q + \delta E_m$ é a variação da energia interna do sistema não devido a trocas de energia sob a forma de calor.

Para definirmos as condições de equilíbrio entre o sistema e o universo complementar, podemos escrever a equação análoga a (2.12), para o universo complementar:

$$(d\tilde{F})_T = -\tilde{P}d\tilde{V} + \tilde{\sigma}d\tilde{A} + \tilde{\mu}d\tilde{N} \quad (2.15)$$

onde o símbolo $\sim$ identifica as grandezas que se referem ao universo complementar.

Somando a equação (2.12) com a equação (2.15) tem-se, em condições de equilíbrio térmico, $T = \tilde{T}$,

$$d(F + \tilde{F})_T = d(U + \tilde{U}) - Td(S + \tilde{S}). \quad (2.16)$$

Aplicando, agora as condições (2.1) que definem o equilíbrio do sistema e do universo complementar, resulta:

$$d(F + \tilde{F})_T = -Td(S + \tilde{S})_{(U + \tilde{U})} = 0 \quad (2.17)$$

e

$$d^2(F + \tilde{F})_T = -Td^2(S + \tilde{S})_{(U + \tilde{U})} \geq 0 \quad (2.17a)$$

As equações (2.17) e (2.17a) mostram que ao máximo de entropia, em situações isotérmicas, corresponde o mínimo do potencial de Helmholtz.

Este é pois o critério de equilíbrio que substitui o princípio do máximo de entropia, no caso de processos isotérmicos.

Num processo isobárico e utilizando um raciocínio análogo ao anterior, teremos as condições de equilíbrio mútuo definidas pelo mínimo de entalpia total

$(H + \tilde{H})$:

$$d(H + \tilde{H})_p = 0 \quad (2.18)$$

e

$$d^2(H + \tilde{H})_p \geq 0. \quad (2.18a)$$

Estas duas relações permitem enunciar o princípio de entalpia mínima: “um sistema a evoluir por um processo adiabático, a pressão constante, atinge o equilíbrio com o universo complementar quando a sua entalpia total for mínima”.

E, por último, e de forma análoga chega-se à conclusão de que o equilíbrio mútuo em processos isobáricos e isotérmicos, é definido pelo mínimo da energia livre de Gibbs $(G + \tilde{G})$:

$$d(G + \tilde{G})_{T,p} = 0 \quad (2.19)$$

e

$$d^2(G + \tilde{G})_{T,p} \geq 0. \quad (2.19a)$$

Ou seja:

“ Num processo a temperatura e pressão constantes, o sistema e o universo complementar atingem o equilíbrio mútuo quando a sua energia livre de Gibbs for mínima”.

2.4. Equilíbrio bifásico

A suficientemente alta temperatura e baixa densidade, todos os gases são adequadamente descritos pelo modelo do gás ideal. No entanto, se a temperatura e a pressão assumem valores tais que o gás se encontre próximo da condensação,

verificam-se desvios importantes em relação às equações da energia e de pressão dos gases ideais. Normalmente, os gases reais vão-se afastar do comportamento dos gases ideais, em que as equações são analiticamente complicadas. Os desvios dependem da natureza do gás, tornando-se as forças intermoleculares cada vez mais importantes à medida que as distâncias entre as moléculas ficam mais reduzidas. Muitas moléculas possuem momentos dipolares e multipolares próprios ou induzidos cujas interações originam as forças intermoleculares. Por exemplo, as moléculas dos gases raros, que isoladamente não têm momentos eléctricos, apresentam em situações de baixas temperaturas e altas pressões, momentos induzidos dependentes da distância intermolecular, os quais são responsáveis por interações moleculares. Neste caso, as forças moleculares são muito mais fracas que no caso das moléculas polares e a interacção é descrita pelo potencial de Lennard-Jones [35]:

$$U(d) = -4 \epsilon \left[\left(\frac{d_0}{d} \right)^6 - \left(\frac{d_0}{d} \right)^{12} \right] \quad (2.20)$$

onde d é a distância intermolecular, ϵ é a energia de atracção máxima (profundidade do poço de potencial) e d_0 é um dos valores de d para o qual $U(d) = 0$. A forma típica do potencial de Lennard-Jones é mostrada na figura 2.1.

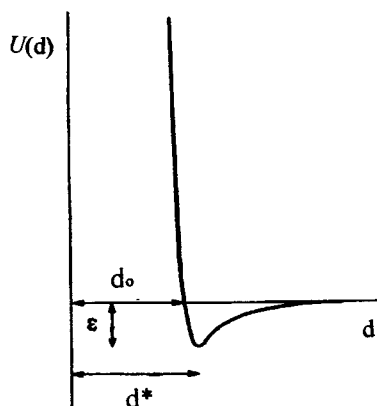


Figura 2.1- O potencial de Lennard-Jones em função da distância intermolecular. A força intermolecular atractiva é o gradiente desta curva, e é zero no mínimo, em $d^* = 1.12d_0$ [35].

As equações de estado do gás ideal são

$$U = m C_v T \quad (2.21)$$

e

$$P = \frac{NRT}{V} \quad (2.22)$$

em que m é a massa, N é o número de moles e C_v é a capacidade térmica mássica a volume constante.

No caso de alta densidade deve ser introduzido na equação (2.22) um parâmetro ϕ que leve em conta a interacção entre as partículas e que depende da densidade. A equação é assim modificada para [36]:

$$P V = N R T + \phi \left(\frac{N}{V}, T \right). \quad (2.23)$$

Estabelecendo a seguinte condição: $\lim_{N/V \rightarrow 0} \phi = 0$ e expandindo (2.23) em série de

Taylor ϕ para densidades perto do ponto zero, $\frac{N}{V} \approx 0$, tem-se [37]:

$$\phi \left(\frac{N}{V} \right) = \phi(0) + \phi'(0) \frac{N}{V} + \phi''(0) \frac{N^2}{2V^2} + \dots \quad (2.24)$$

Deste modo, resulta de (2.23) e (2.24) que qualquer equação de estado terá a forma [38]:

$$\frac{PV}{T} = NR \left(1 + \frac{B(T,N)}{V} + \frac{C(T,N)}{V^2} + \dots \right). \quad (2.25)$$

Esta expressão é designada por expansão de virial, e relaciona a pressão P e o

volume V de N moléculas de gás à temperatura T . As constantes $B(T)$, $C(T)$, ... são chamadas coeficientes de virial, sendo funções da temperatura. A forma destas funções depende do tipo de forças intermoleculares no gás. $B(T)$ denomina-se segundo coeficiente do virial, $C(T)$ terceiro coeficiente do virial, etc.

A equação (2.25) é útil, pois pode adaptar-se a um dado comportamento empírico e daí ser “extraídas” várias equações importantes. Uma delas é a equação de estado de Van der Waals [39]:

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT \quad (2.26)$$

ou de outra forma [40],

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (2.26a)$$

onde a e b são constantes características de uma dada substância. Para $a = b = 0$, a equação (2.26a) reduz-se à equação característica de um gás perfeito. O termo envolvendo a representa a atracção entre as moléculas vizinhas, mas não revela nada a respeito destas forças além do facto de as mesmas provocarem uma diminuição da pressão do gás ideal, sendo esta diminuição proporcional ao quadrado da concentração das moléculas no gás. O termo b descreve um tipo de força repulsiva que entra em acção quando duas moléculas consideradas esferas rígidas se aproximam. N/V é o número de moléculas por unidade de volume, e por isso $(N/V)^2$ é proporcional ao número de pares de moléculas separadas por uma distância específica. O termo bN representa o volume que é ocupado pelas moléculas.

A equação de Van der Waals é uma equação que se adapta perfeitamente ao comportamento da maioria dos gases na região em que são quase ideais, e também

descreve o comportamento na fase líquida. A seguir discutir-se-á, detalhadamente a equação de Van der Waals na região de condensação gás-líquido.

Na figura 2.2 está representada a pressão P , tal como descrita pela equação (2.26a) em função do volume V para diversos valores da temperatura T ($T_1 < T_2 < T_3 \dots$), em que estão desenhadas algumas isotérmicas derivadas da equação de estado de Van der Waals para $T = \text{constante}$.

Pode observar-se na figura 2.2 que há uma região onde as isotérmicas têm duas inflexões e a cada par (P, T) correspondem três valores de V . Há também um ponto de inflexão horizontal C_r , designado por ponto crítico, para o qual as coordenadas são P_c e V_c , e a sua isotérmica T_c chama-se isotérmica crítica. As isotérmicas acima do ponto crítico T_c não têm pontos de inflexão.

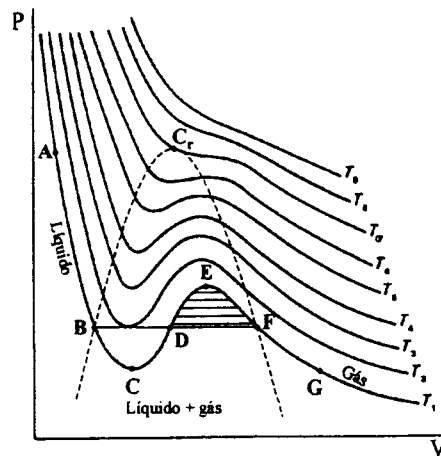


Figura 2.2 - Variação da pressão com o volume.

Como se observa na figura 2.2, a equação de Van der Waals não satisfaz de todo os critérios de estabilidade. Com efeito, a temperatura constante, o critério de

estabilidade $d^2(F)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} (dV)^2 \geq 0$ implica [41]:

$$(\partial P / \partial V)_{T,N} \leq 0. \quad (2.27)$$

Analisando por exemplo a isotérmica T_1 , este critério verifica-se em toda a isotérmica excepto no troço CE. Neste troço tem-se $(\partial P / \partial V)_{T,N} > 0$ o que significa que os estados compreendidos nestes intervalos não são estados de equilíbrio pelo que o sistema não pode permanecer nestes estados. A partir do ponto C o próximo estado de equilíbrio só é acessível após uma brusca variação de volume ou seja de uma transição de fase.

Da análise da figura 2.2 pode-se também concluir que estados do troço BC podem coexistir em igualdade de pressão e de temperatura com estados do troço FG, já que todos eles são estados de equilíbrio, pois verificam a condição (2.27). Quando estes dois estados se encontram em presença, pode surgir uma flutuação da pressão ou da temperatura num deles que conduza a um estado que esteja na zona proibida CE e logo salte para a zona permitida EFG. A mesma situação acontece, de forma análoga, para os estados (vapor) que se encontrem na linha EF.

Os estados que se encontram sobre as linhas BC e EF que, embora sendo estados de equilíbrio, têm uma estabilidade reduzida que depende da magnitude das perturbações designam-se por *estados metaestáveis*. Deste modo, os estados metaestáveis sobre a linha BC são designados por líquido sobreaquecido e os que estão sobre EF por vapor sobressaturado.

Olhando novamente para a figura 2.2, conclui-se que o sistema só poderá evoluir de B a F, por estados de estabilidade reduzida seguidos de uma transição brusca entre C e E, pois nesta zona não é respeitado o critério de estabilidade $(\partial P / \partial V)_{T,N} < 0$. No entanto, o sistema pode evoluir isobáricamente entre BF sendo, neste caso, respeitada a condição de estabilidade. Deste modo, a isotérmica ABDFG representa os estados estáveis líquido-gás.

Assim sendo, a partir da figura 2.2 podemos determinar a pressão e as densidades do vapor e do líquido saturados correspondentes a uma dada temperatura.

A determinação dos estados B (líquido saturado) e F (vapor saturado) pode ser feita, a partir da equação (2.12), considerando o processo como isotérmico e isomássico, mantendo a área interfacial constante. Assim teremos:

$$(dF)_{T,N} = -P dV. \quad (2.29)$$

Os estados B e F têm uma energia livre de Helmholtz bem definida. Para um número de moles constante de gás essa energia é dada, nos termos das equações (2.12) - (2.14) por $(dF)_{T,N} = \delta W$. Logo, o trabalho $W = - \int_B^F P dV$ realizado isotérmicamente para o sistema passar de B a F tem de ser igual quer o sistema siga o trajecto BCDEF quer evolua a pressão constante $P_0 = P_B = P_F$ entre B e F. Tem-se, [42]:

$$- \int_B^F P dV = -P_0 \int_B^F dV. \quad (2.30)$$

Mas

$$\int_B^F P dV = P_0 \int_B^D dV + \int_B^D (P - P_0) dV + P_0 \int_D^F dV + \int_D^F (P - P_0) dV \quad (2.30a)$$

ou tendo em conta (2.30):

$$\int_B^D (P - P_0) dV = - \int_D^F (P - P_0) dV. \quad (2.31)$$

Da equação (2.31) resulta que a transição entre os dois pontos BF ocorre por um processo isobárico definido pela igualdade das áreas das superfícies BCDB e DEFD.

A passagem do estado B ao estado F, designada por *transição de fase de primeira ordem*, separa o sistema em duas fases distintas: líquido e vapor.

2.5 . Particularização de situações de equilíbrio em sistemas bifásicos

2.5.1. Sistema de um só componente

Vamos considerar duas situações:

- equilíbrio bifásico em interface plana;
- equilíbrio bifásico em interface curva.

As designações plana e curva caracterizam a forma da superfície geométrica da interface que separa as duas fases.

Consideremos o primeiro tipo de equilíbrio. As duas fases estão isoladas e cada uma delas está em equilíbrio interno. É possível, a partir delas definir as condições de variáveis intensivas necessárias e suficientes para assegurar o equilíbrio no sistema. Na procura destas condições assume-se que o sistema heterogéneo de um só componente estará livre para redistribuir entre as duas fases as variáveis entropia, volume e número de moles. Nestas condições, a condição de equilíbrio apropriada é dada por $(dU)_{S,V,N} = 0$ (ver equação 2.1a).

A partir de (2.8), pode-se estabelecer a condição de equilíbrio para cada uma das fases (') e (''). Assim, com $dA = 0$, $d(S' + S'') = 0$, $d(V' + V'') = 0$ e $d(N' + N'') = 0$:

$$(T'' - T')dS'' - (P'' - P')dV'' + (\mu'' - \mu')dN'' = 0. \quad (2.32)$$

Tal significa que o equilíbrio estável implica que os valores da temperatura, da pressão e do potencial químico terão de ser iguais nas duas fases visto S, V e N serem variáveis independentes.

Numa superfície plana a pressão máxima do vapor de água depende só da temperatura e aumenta com esta. Essa dependência é expressa pela equação de Clapeyron

$$P = P_0 e^{\frac{-L}{R T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2.33)$$

onde L é o calor molar latente de evaporação e P_0 e T_0 são valores de referência.

Se a pressão de vapor for inferior à pressão máxima, a água evapora-se das superfícies livres até a pressão atingir o seu máximo (pressão de saturação) correspondente à temperatura ambiente.

No caso de uma interface curva, líquido-vapor, $dA \neq 0$, a equação correspondente a (2.32) é

$$(T'' - T') dS'' - (P'' - P') dV'' + \sigma'' dA + (\mu'' - \mu') dN'' = 0. \quad (2.34)$$

visto $dA' = dA'' = dA$, e onde σ'' representa a tensão superficial da interface líquido-vapor.

No caso da interface ser esférica $dA = \frac{2}{r} dV''$ onde r é o raio de curvatura.

Resulta que, sendo S , V e N variáveis independentes o equilíbrio é atingido quando [43],

$$T'' = T' \quad (2.35)$$

$$P'' - P' = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.36)$$

$$\mu' = \mu'' . \quad (2.37)$$

Estas equações mostram que a condição de equilíbrio mecânico é expressa por (2.37), a qual é designada por fórmula de Laplace. Esta fórmula indica que as pressões no equilíbrio são diferentes nas duas fases, sendo maior no líquido que no vapor.

Se uma gota se encontra em equilíbrio com o exterior, as suas dimensões não

variam, porque o número de moléculas que se evaporam é o mesmo que o número de moléculas que são condensadas. A gota aumenta ou diminui conforme predomina a condensação ou a evaporação, por forma a restabelecer o equilíbrio. Tendo em conta a equação (2.36), em situação de equilíbrio da gota de uma substância pura com o exterior, o ar deve estar sobressaturado sendo a humidade relativa superior a 100 %.

2.5.2. - Sistemas de vários componentes

Nas soluções também se pode considerar dois tipos de equilíbrio:

- o equilíbrio bifásico em interface plana;
- o equilíbrio bifásico em interface curva.

Em cada uma das situações de equilíbrio tem que se ter em conta em cada uma das expressões o número de moles do sal N_s . Utilizando um raciocínio análogo ao do sistema de um só componente, podemos escrever a equação (2.32) da seguinte forma:

$$(T'' - T')dS'' - (P'' - P')dV'' + (\mu_w'' - \mu_w')dN_w'' + \sum_S (i\mu_s'' - \mu_s')dN_s'' = 0. \quad (2.38)$$

onde i é o número de iões em que se dissocia o sal, e o somatório S se refere às espécies de sais dissolvidas. Nota-se que, no equilíbrio, são iguais os potenciais químicos de cada ião, em que se dissocia o sal.

As condições de equilíbrio são agora, ligeiramente, modificadas relativamente à equação (2.32), nomeadamente pela exigência adicional:

$$i\mu_s'' = \mu_s'. \quad (2.39)$$

No caso de interface curva líquido-vapor, de raio r , a equação correspondente

a (2.38) é

$$(T'' - T')dS'' - (P'' - P' + \frac{2\sigma_{\text{sol}}}{r})dV'' + (\mu_w'' - \mu_w')dN_w'' + \sum_s (i\mu_s'' - \mu_s')dN_s'' = 0 \quad (2.40)$$

pelo que no equilíbrio são igualmente válidas as equações (2.35), (2.36) e (2.39). Este é o formalismo termodinâmico geral que descreve as situações referidas. No entanto, serão desenvolvidos nos capítulos seguintes formalismos específicos mais adequados à descrição dos micro-sistemas como é o caso de gotas constituídas por soluções salinas.

Capítulo 3

Micro-sistemas e nucleação

3.1 - Equilíbrio em micro-sistemas

Em muitas situações podemos desprezar, na equação fundamental (2.8), a contribuição do trabalho de deformação da interface, σdA , visto ser de ordem muito inferior, relativamente à dos restantes termos. No entanto, para sistemas de dimensão suficientemente pequena este termo pode dar uma contribuição não desprezável. Tais sistemas são designados por micro-sistemas e podem ser caracterizados a partir da análise da razão

$$\frac{\sigma dA}{PdV} = x \quad (3.1)$$

onde x representa o peso relativo das duas componentes do trabalho. Assim sendo, convém tomar a ordem de grandeza de 0.1 como limite inferior a partir do qual não se pode desprezar σdA . O micro-sistema será, portanto, o sistema no qual $x > 0.1$, ou seja, onde não será possível desprezar σdA .

A dimensão do micro-sistema é, assim, função das variáveis σ e P . De facto, tendo em conta a equação (3.1) vem

$$\frac{\sigma dA}{PdV} = \frac{\sigma}{P} \frac{2}{r} > 0.1 \quad (3.2)$$

ou ainda

$$r < \frac{20\sigma}{P}. \quad (3.3)$$

Por exemplo, para uma gota de água pura à temperatura de 20 °C e à pressão atmosférica de 10^5 Pa, ($\sigma = 73 \times 10^{-3}$ Pa.m), resulta $r < 1.5 \times 10^{-5}$ m, ou seja, em gotas cujo raio se encontra neste intervalo, a tensão superficial tem de ser considerada nos cálculos. A esta grandeza nos referiremos, seguidamente, com mais pormenor.

3.1.1 - Tensão superficial

Em sistemas com mais de uma fase, estas encontram-se separadas por uma região de transição, definindo uma interface que pode ser curva ou plana. Tendo em conta a equação (2.6), a energia necessária à deformação da unidade de área da interface, mantendo constantes o volume, a massa e a entropia, designa-se por tensão superficial. Esta grandeza varia com a natureza da substância em causa e com a temperatura.

A quantidade σ é, portanto, uma variável termodinâmica intensiva que tem a dimensão de energia por unidade de área, ou força por unidade de comprimento.

Para compreender a natureza da tensão superficial, consideramos o caso da água. A água líquida tem uma grande tendência para formar aglomerados fortemente ligados entre si, apresentando as moléculas uma forte coesão.

Uma molécula que se encontra na superfície da gota tem tendência a ligar-se a outras moléculas, por intermédio de forças dipolares ou multipolares, nomeadamente às moléculas que se encontram à sua volta, na interface, e também com as que se encontram no interior. A ligação a moléculas que se encontram na fase gasosa em contacto com a interface, só é feita de forma esporádica, não originando, portanto, ligações permanentes. A ligação interior é estabelecida por



uma força que deixa a superfície num “estado de tensão”, sendo requerido trabalho para distender a superfície, que a nível molecular resulta do transporte de moléculas do interior para a superfície, contra as forças atractivas. As ligações laterais resultantes das forças laterais mantêm as moléculas superficiais fortemente ligadas entre si, como se formassem uma membrana, formando uma “barreira” para as moléculas interiores que separa a fase líquida da fase gasosa. Sendo a esfera a superfície de área mínima para um dado volume, os aglomerados tomam a forma de gotas esféricas de modo a minimizar a energia livre de superfície.

A tensão superficial depende, fundamentalmente, de três factores:

- temperatura;
- natureza e concentração da solução;
- raio da gota.

3.1.1.1 - Variação da tensão superficial com a temperatura

Os valores da tensão superficial da água são relativamente elevados mas diminuem, ligeiramente, com o aumento da temperatura. Os valores elevados da tensão superficial da água pura não facilitam os processos de nucleação, de que falaremos adiante, essenciais para a formação das nuvens, nevoeiros e neblinas na atmosfera.

A variação da tensão superficial com a temperatura foi investigada experimentalmente por Dorsch e Hacker [44]. Os resultados destes investigadores são mostrados na figura 3.1. Por outro lado, Gittens [45], fazendo uso de uma refinada técnica experimental, obteve para o intervalo de 0 a 40 °C a seguinte expressão da variação da tensão superficial:

$$\sigma_{w/a} = 76,10 - 0,155 T, \quad (3.4)$$

onde $\sigma_{w/a}$ está em dyn.cm^{-1} (erg.cm^{-2}) e T em °C. Na figura 3.1 verifica-se que a

equação (3.4) representa uma razoável extrapolação dos valores reais para intervalo de temperatura de 0 a 40 °C [46].

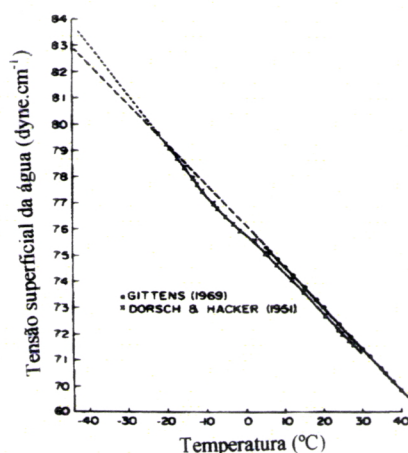


Figura 3.1 - Variação da tensão superficial da água com a temperatura [46].

3.1.1.2 - Variação da tensão superficial com a natureza e a concentração da solução

A tensão superficial das soluções, $\sigma_{s/a}$, varia com a concentração e depende das propriedades do soluto como se pode verificar na figura 3.2. Para soluções de cloreto de sódio, NaCl, e sulfato de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a variação $\sigma_{s/a}$ é aproximadamente linear com a molalidade (M) [47], em resultado de a dependência com a temperatura ser praticamente desprezável.

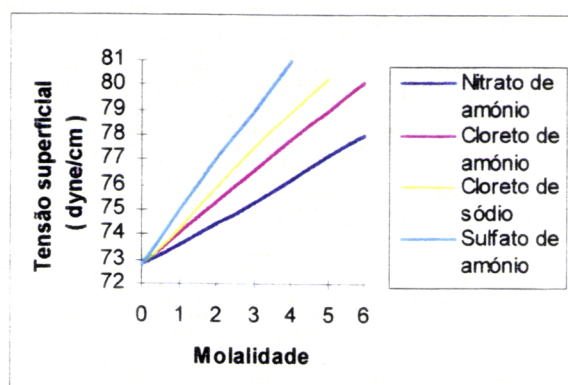


Figura 3.2 - Variação da tensão superficial das soluções electrolíticas com a concentração da solução de sal a 20 °C [47].

Hänel propôs a seguinte relação empírica para $\sigma_{s/a}(\mathbf{M}, T)$ [48]:

$$\sigma_{s/a}(\mathbf{M}, T) = \sigma_{w/a}(T) + B \mathbf{M} = \sigma_{w/a}(T) + B' (m_s / m_w) \quad (3.5)$$

onde: $B_{\text{NaCl}} = 1.62 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ por mole de sal em 1 kg de água e $B_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 2.17 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ por mole de sal em 1 kg de água ($B'_{\text{NaCl}} = 27 \text{ N.m}^{-1}.\text{kg}^{-1}$; $B'_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 16.4 \text{ N.m}^{-1}.\text{kg}^{-1}$). Deste modo, a molalidade expressa por

$$\mathbf{M} = \frac{N_s}{N_w M_w} = \frac{m_s}{M_s m_w} \quad (3.6)$$

pode ser usada para obter o valor de $\sigma_{s/a}$ em (3.5).

3.1.1.3 - Variação da tensão superficial com o raio da gota

Se a distância intermolecular média for comparável ao intervalo efectivo das forças atractivas, a tensão superficial é significativamente afectada, já que esta resulta de forças atractivas entre moléculas perto da superfície, como foi referido anteriormente. Assim, devemos esperar uma dependência de $\sigma_{w/v}$ ou $(\sigma_{w/a})$ relativamente à dimensão das gotas.

Vários trabalhos teóricos foram realizados para dar resposta a este problema: uns com base na aproximação quase termodinâmica, Tolman e Koenig [49]; outros com base nos métodos mecânicos estatísticos, Kirkwood e Buff [50]. Estas investigações confirmaram que a tensão superficial da água diminui com a curvatura da superfície da água. Os resultados de Tolman, Benson e Shuzzlenorth [51] mostram que a tensão superficial para uma superfície curva é mais pequena do que para uma superfície plana de água.

Tolman calculou a tensão superficial $\sigma_{w/v}$ para uma gota de 13 moléculas de

água (equivalente a uma gota de raio 4.6×10^{-8} cm), chegando à conclusão que a tensão superficial da gota é 40% menor do que a tensão superficial calculada para a superfície plana de água. Benson e Shuzzlenorth concluíram que a tensão superficial da gota é de 15 % mais pequena do que para uma superfície plana de água [52].

No entanto, nenhuma determinação experimental credível de $\sigma = \sigma(r)$ está disponível para qualquer líquido, além dos resultados de Sables, que experimentalmente testou a lei de Kelvin para a evaporação de gotas. Este investigador concluiu que a tensão superficial destas gotas não varia significativamente com a tensão superficial para uma superfície plana, em situações em que o raio das gotas é de ordem igual ou superior a 10^{-7} cm [53].

3.1.2 - Energia livre de formação das gotas

A minimização de energia livre de Helmholtz constitui o critério de equilíbrio para sistemas isotérmicos. É de máxima importância a determinação da energia livre de Helmholtz envolvida na formação de uma gota.

Analisaremos, seguidamente, as condições de equilíbrio de gotas na atmosfera a temperatura T constante. O desenvolvimento que se segue é uma variante do tratamento clássico apresentado em (2.12) e (2.15).

Consideremos a massa M de vapor de água ocupando o volume V_v , em equilíbrio na atmosfera.

As energias livres de Helmholtz de massa M de vapor e do seu universo complementar são respectivamente (recorda-se que $\sim$ designa as variáveis correspondentes ao universo complementar):

$$F_v = U_v - TS_v = -P_v V_v + \mu_v M \quad (3.7a)$$

$$\tilde{F}_v = -P_v \tilde{V}_v + \mu_v \tilde{M} \quad (3.7b)$$

onde μ é o potencial químico, $\mu_v = \tilde{\mu}$ (situação de equilíbrio), e P_v a pressão de vapor.

Para comparação, consideremos um outro estado de equilíbrio da mesma massa de água, M , agora na fase líquida. Seja P_L , a pressão no interior do líquido. As energias livres de Helmholtz são (designando pelo índice L as variáveis correspondentes ao líquido):

$$F_L = -P_L V_L + \mu_L M + \sigma dA \quad (3.8a)$$

$$\tilde{F}_L = -P(\tilde{V} + (V_v - V_L)) + \mu_L \tilde{M} \quad (3.8b)$$

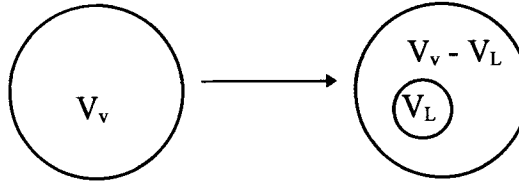


Figura 3.3 - Condensação de um volume de vapor V_v originando uma gota líquida de volume V_L .

onde σ é a tensão superficial da interface líquida e A a área da fronteira do sistema.

A diferença das energias livres totais dos dois estados referidos é

$$\Delta F = (F_L + \tilde{F}_L) - (F_v + \tilde{F}_v) = -(P_L - P_v)V_L + (\mu_L - \mu_v)M + \sigma A. \quad (3.9)$$

Pela equação de Gibbs-Duhem ($SdT - VdP + \mu dN = 0$), a T constante, temos:

$$Nd\mu = VdP \quad (3.10)$$

ou, na forma integral

$$\mu_L = \mu_0 + \frac{V_L}{N}(P_L - P_0) \quad (3.11)$$

onde o índice “0” corresponde a um estado de referência a determinar.

De igual modo, para o vapor $d\mu_v = \frac{V_v}{N}dP$, ou na forma integral, usando a equação dos gases ideais

$$\mu_v = \mu_0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (3.12)$$

Substituindo (3.11) e (3.12) em (3.9), tem-se, com $R_w = \frac{R}{M_w}$, onde M_w é a massa molar da água:

$$\Delta F = V_L(P - P_0) - MR_w T \ln \frac{P}{P_0} + \sigma A \quad (3.13)$$

e, com $M = \rho_L V_L$; $V_L = (4/3) \pi r^3$ e $A = 4\pi r^2$ onde r é o raio da gota, resulta:

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi r^3 \left[\left(1 - \frac{P_0}{P}\right) P - \rho_L RT \ln \frac{P}{P_0} + \frac{3\sigma}{r} \right] \quad (3.14)$$

Se $r \rightarrow \infty$ estamos nas condições da interface plana entre líquido e vapor. Estas condições representam o estado de equilíbrio entre o vapor saturado e o líquido. Assim sendo $\Delta F = 0$ e atendendo à expressão anterior, $P_0 = P = P_s$, em que P_s é a pressão de saturação. Designando a razão de saturação por $S_r = \frac{P}{P_s}$, podemos escrever (3.14) como:

$$\Delta F = P \left(1 - \frac{1}{S_r}\right) V_L - V_L \rho_L TR \ln S_r + \sigma A, \quad (3.15)$$

onde ΔF representa o excesso de energia livre do sistema gota, relativamente a igual massa de vapor. Este excesso é designado por energia livre de formação da gota. Deste modo, se ΔF for positivo, o sistema gota será desfavorecido (maior energia livre). Se ΔF for negativo, o sistema gota será favorecido relativamente à mesma massa no estado vapor, pois apresenta menor energia livre.

Podemos simplificar a expressão anterior atendendo a que o primeiro termo do segundo membro é de ordem inferior a 10^{-3} relativamente aos restantes. De facto, com $P = \rho_g R_g T$:

$$\frac{P \left(1 - \frac{1}{S_r}\right) V_L}{V_L \rho_L TR_w \ln S_r} = \frac{\rho_g \left(1 - \frac{1}{S_r}\right)}{\rho_L \ln S_r} \approx \frac{\rho_g}{\rho_L} \sim 10^{-3}, \quad (3.16)$$

pelo que podemos utilizar, sem erro apreciável, a expressão mais simples

$$\Delta F = -\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_w TR_w \ln S_r + 4 \pi r^2 \sigma \quad (3.17)$$

O comportamento de ΔF , para uma substância pura é mostrado na figura 3.4.

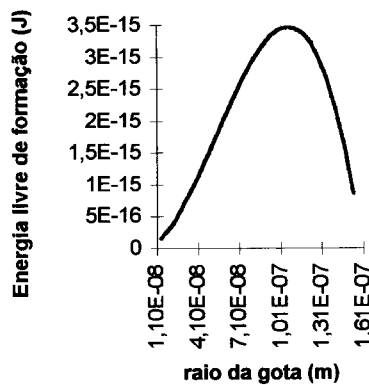


Figura 3.4 - Variação da energia livre de formação com o raio da gota, para a água pura, $T = 20^\circ\text{C}$. O valor máximo da energia livre de formação corresponde ao raio crítico.

Para a água pura, a energia livre aumenta rapidamente com o raio até r_c . Tal significa que gotas com raios neste intervalo tenderão a evaporar totalmente, pois não há nenhum estado de energia livre mínimo, enquanto para $r > r_c$ a energia livre diminui com o raio, isto é, a gota tenderá a crescer indefinidamente, pois, também, não há nenhum estado de equilíbrio para $r > r_c$. Para $r = r_c$, obtemos o raio crítico, através da condição de extremo $\frac{d(\Delta F)}{dr} = 0$:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\rho_w R_g T \ln S_r} \quad (3.18)$$

e na forma equivalente

$$S_r = \frac{P}{P_s} = e^{\frac{2\sigma}{\rho_w R_g T r_c}} \quad (3.19)$$

que é a equação de Kelvin. Esta equação representa o estado de equilíbrio instável de uma gota de uma substância pura. O valor máximo da energia livre de formação da gota de raio r_c designa-se por **barreira de nucleação**. A barreira máxima corresponde a $\Delta F_{\text{máx}}$ e $r = r_c$. Como ΔF para $r < r_c$ é sempre positivo, a formação de uma gota de água pura só poderá ocorrer por intermédio de flutuações das grandezas termodinâmicas (P , T , μ) em torno do estado de equilíbrio do vapor. A gota formada será sempre instável, tendendo a evaporar rapidamente.

3.2 - Nucleação

A formação de gotas a partir da fase de vapor ocorre por transição de fase vapor-líquido e é designada por nucleação.

A nucleação pode ocorrer por dois processos: homogénea e heterogénea. A nucleação homogénea consiste na formação de gotas a partir de vapor de água, não estando presentes núcleos de condensação de outras substâncias. Este tipo de nucleação surge espontaneamente, como resultado de flutuações de temperatura e pressão acompanhadas de flutuações de densidade. A nucleação heterogénea resulta de um processo de condensação de vapor de água sobre aerossóis de origem natural (poeiras, sais marinhos, bio-aerossóis) ou sobre aerossóis com origem na actividade industrial. Estes aerossóis, a partir dos quais se originam gotas em suspensão na atmosfera, são designados por núcleos de condensação de nuvem ou CCNs (Cloud Condensation Nuclei). Este tipo de nucleação pode surgir a partir de aerossóis solúveis ou aerossóis insolúveis. Desenvolveremos, apenas, o estudo da nucleação heterogénea para aerossóis solúveis.

Os processos de nucleação, além de dependerem da temperatura, dependem também da sobressaturação, $S_s = S_r - 1$, como veremos adiante.

3.2.1 - Nucleação heterogénea. Aerossóis solúveis

Existindo na atmosfera aerossóis solúveis, pode o vapor de água começar a condensar-se sobre eles, mesmo em condições de sub-saturação. São, assim, formadas gotas que não são mais que soluções salinas em suspensão na atmosfera e que têm a particularidade de a massa do sal (m_s), que lhes serviu de núcleo de condensação, se manter constante.

Deste modo, consideremos uma solução de um sal de massa m_s numa quantidade de água m_w a uma dada temperatura T .

Pela lei de Raoult, a razão entre a pressão parcial de vapor do sal e a pressão total, é dada por:

$$x_s = \frac{P_{ss}}{P_0} = \frac{iN_s}{N_w + iN_s}, \quad (3.20)$$

e para a água

$$x_w = \frac{P_w}{P_0} = \frac{N_w}{N_w + iN_s}. \quad (3.21)$$

A lei de Raoult pode ser, também, expressa em termos da massa de sal e de água. O número de moles de água N_w é simplesmente m/M_w ; o número efectivo de moles de sal iN_s é $i m_s/M_s$ [54], onde i representa o factor de van't Hoff, que é o número efectivo de moles de iões existentes numa solução por mole de sal, e depende, geralmente, da molalidade da solução. Para soluções muito diluídas, i aproxima-se do número de iões em que o sal se dissocia.

Para explicitar a dependência de i com a molalidade, **M**, Young e Warren, apresentaram uma expressão empírica [55]

$$i = 1,9242 - 0,1844 \ln \mathbf{M} - 0,007931 (\ln \mathbf{M})^2 \text{ para } \mathbf{M} \leq 1,0. \quad (3.22)$$

Voltando às equações (3.20) e (3.21), estas podem ser expressas por:

$$x_s = \frac{1}{1 + \frac{m_w}{am_s}} \quad (3.23)$$

e

$$x_w = \frac{1}{1 + \frac{m_s a}{m_w}} \quad (3.24)$$

onde $a = i M_w / M_s$.

Tendo em conta as equações (3.20) e (3.21), podemos calcular ΔF para esta situação, por um processo análogo ao da secção anterior. Neste caso, a equação (3.13) toma a forma:

$$\Delta F_{\text{sol}} = (P - P_0) V_L - N_w R T \ln(P_w / P_0) - N_s R T \ln(P_{ss} / P_0) + \sigma A, \quad (3.25)$$

onde $P_w + P_{ss} = P_0$ que é a pressão de vapor da solução.

Substituindo (3.23) e (3.24) em (3.25), e como para uma solução diluída $\rho_{\text{sol}} \approx \rho_w$, temos:

$$\Delta F = (P - P_0) V_L - \frac{4}{3} \pi r^3 T R_w \rho_w \left[\ln S_r - \ln \left(1 + \frac{a m_s}{m_w} \right) + \frac{a m_s}{m_w} \ln \left(1 + \frac{m_w}{a m_s} \right) \right] + \sigma A \quad (3.26)$$

e designando $x = \frac{a m_s}{m_w}$, resulta

$$\Delta F_{\text{sol}} = (P - P_0) V_L - \frac{4}{3} \pi r^3 T R_w \rho_w \left[\ln S_r + \ln(1+x) - x \ln \left(\frac{x}{1+x} \right) \right] + \sigma A \quad (3.27)$$

ou, ainda

$$\Delta F_{\text{sol}} = (P - P_0) V_L - \frac{4}{3} \pi r^3 T R_w \rho_w \left[\ln S_r + (x+1) \ln(x+1) - x \ln x \right] + \sigma A. \quad (3.28)$$

Podemos, agora, desprezar o termo $P(1 - P_0/P)$, como anteriormente fizemos para a obtenção da expressão (3.17). Assim, podemos utilizar sem erro apreciável a expressão

$$\Delta F_{\text{sol}} = \frac{4}{3} \pi r^3 T R_w \rho_w \left[-\ln S_r - (x+1) \ln(1+x) + x \ln x \right] + 4 \pi r^2 \sigma. \quad (3.29)$$

A diferença de energia livre ΔF_{sol} , entre o estado (sal + vapor) e o estado gota (solução aquosa), designa-se por energia livre de formação da gota.

Como se pode observar numa representação típica de ΔF em função de r (figura 3.5 (a)), contrariamente ao caso da nucleação homogénea, ΔF assume agora valores negativos, passando por um mínimo. Tal significa que gotas nucleadas por CCNs solúveis constituem estados de menor energia que os de fase vapor e, existindo um mínimo de ΔF , tais estados podem permanecer estáveis.

Para um dado valor de saturação S_r , a diferença de energia livre, ΔF , apresenta dois estados a que estão associados valores extremos. Um deles é estável e corresponde ao mínimo da energia livre de formação, o outro é instável, e corresponde ao máximo de ΔF . A este último está associado um raio crítico r_c , que define a barreira de nucleação. Este estado é intrinsecamente instável, podendo qualquer perturbação originar o crescimento indefinido da gota e a sua precipitação ou, pelo contrário, a sua evaporação, até atingir o estado estável correspondente a r_{eq} .

Para encontrar os extremos de ΔF , tomamos $\frac{\partial \Delta F}{\partial r} = 0$. Como cálculo intermédio, vamos, a partir de $x = \frac{a m_s}{m_w} = \frac{3 a m_s}{4 \pi \rho_w r^3}$, calcular a derivada $\frac{\partial x}{\partial r} = -\frac{3}{r} x$.

Deste modo, aplicando a condição de extremo na equação (3.29), resulta:

$$r^2 \left[-\ln S_r - (x+1) \ln(1+x) + x \ln x \right] + \frac{r^3}{3} \left[-\ln(1+x) + \ln x \right] \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{r^2}{\rho_w R_w T} \frac{\partial \sigma}{\partial r} + \frac{2 \sigma r}{\rho_w R_w T} = 0. \quad (3.30)$$

Por outro lado, atendendo à equação (3.5) $\frac{\partial \sigma}{\partial r} = -\frac{3 \beta}{r}$, onde

$$\beta = B \left(\frac{m_s}{\rho_w M_s \frac{4}{3} \pi r^3} \right), \quad (3.31)$$

pelo que a equação anterior se pode transformar na forma mais simples,

$$-\ln S_r - \ln(1+x) + \frac{2\sigma}{\rho_w R_w T r} - \frac{3\beta}{\rho_w R_w T r} \quad (3.32)$$

ou ainda na forma exponencial:

$$S_r = \frac{1}{1+x} \exp\left(\frac{2\sigma - 3\beta}{\rho_w R_w T r}\right). \quad (3.33)$$

Voltando à equação (3.33), faz-se notar que para uma solução diluída $x \approx 0$ vem $\ln(1+x) \approx x$.

Atendendo a que $S_r \sim 1$, vem $\ln S_r \approx S_r - 1$ e, em consequência

$$S_r \cong 1 + \frac{2\sigma}{\rho_w R_w T r} - x - \frac{3\beta}{\rho_w R_w T r}. \quad (3.34)$$

Dado que $3\beta \ll 2\sigma$, e que $\beta \sim 10^{-3}$ e $\sigma \sim 10^{-1}$, podemos ainda obter uma outra expressão aproximada de S_r , onde o valor de x aparece explicitado,

$$S_r \cong 1 + \frac{2\sigma}{\rho_w R_g T r} - \frac{3 a m_s}{4\pi r^3 \rho_w} \quad (3.35)$$

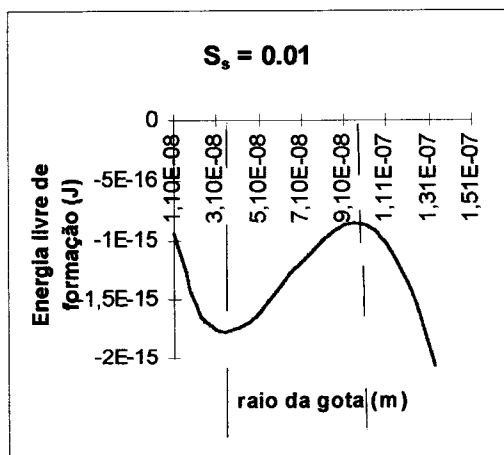
que é a forma das conhecidas equações de Khöler.

Fazendo a representação gráfica de ΔF , observa-se que, para S_s e T fixos, ΔF apresenta dois extremos a que correspondem os raios r_{eq} e r_c (figura 3.5). Esses dois extremos correspondem aos pontos da representação da **equação de Khöler** para uma dada temperatura, definidos pela intersecção com a linha $S_s = \text{constante}$.

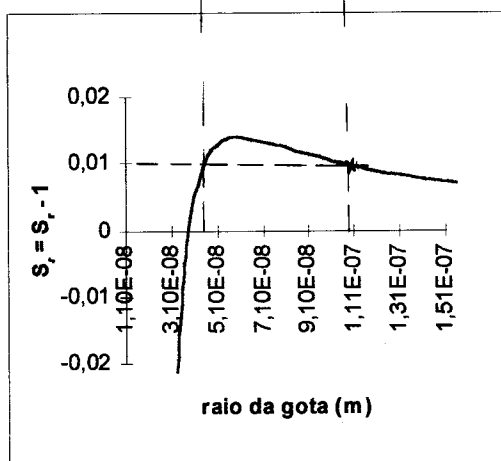
A partir da figura 3.5(a), pode verificar-se que para uma dada gota constituída por uma solução salina existe um estado de equilíbrio estável, a que

corresponde um raio de equilíbrio, r_{eq} , enquanto para as gotas de água pura não existe um estado de equilíbrio estável, como já foi referido anteriormente.

Na figura 3.5(a) pode observar-se que gotas com raios $r < r_{eq}$ tenderão a crescer até atingirem o raio de equilíbrio (r_{eq}) a que corresponde o mínimo de energia livre. Essas gotas de raio $r = r_{eq}$ estarão, portanto, em equilíbrio estável com a atmosfera envolvente. A figura 3.5(b) fornece-nos outro tipo de informação. As gotas com $r < r_{eq}$ têm uma pressão de vapor de equilíbrio menor que a pressão de vapor ambiente ($S_s = 0.01$), pelo que haverá condensação do vapor ambiente na gota e crescimento desta até atingir o r_{eq} .



(a)



(b)

Figura 3.5 - (a) Energia livre de formação da gota em função do raio da gota de uma solução aquosa $(NH_4)_2SO_4$ a $T = 20^\circ C$ e massa 10^{-20} kg. **(b)** A sobressaturação em função do raio da gota para a mesma solução.

Para gotas com $r_{eq} < r < r_c$ haverá tendência para a evaporação até atingirem r_{eq} , já que a todos os raios neste intervalo corresponde uma energia livre maior que o correspondente raio de equilíbrio. Também, através da figura 3.5(b), se pode concluir que essas gotas têm uma pressão de vapor de equilíbrio superior à pressão de vapor ambiente ($S_s = 0.01$), pelo que tenderão a evaporar até atingirem a pressão ambiente correspondente ao raio de equilíbrio. Finalmente, para $r > r_c$ não há mínimo de energia livre e pelo gráfico 3.4(b), a todas estas gotas corresponde uma pressão de vapor de equilíbrio inferior à pressão ambiente, pelo que tenderão a crescer indefinidamente (passando por estados de energia livre cada vez menores) até precipitarem.

3.3 - Formação de gotas pelo processo de coalescência

Numa atmosfera isotérmica em condições de saturação definidas podem coexistir gotas de vários tamanhos. No entanto, a cada estado (P,T) corresponderá uma determinada dimensão de gota que estará em equilíbrio com o ambiente, dimensão essa correspondente ao mínimo de energia livre de formação. À volta desta gota em equilíbrio coexistirá uma distribuição de gotas em situação de não equilíbrio. Estas gotas podem crescer por condensação do vapor por coalescência ou decrescer por evaporação.

O processo de coalescência consiste na formação de uma gota maior a partir da colisão com gotas menores.

Em determinadas condições P e T e de forte concentração de gotas podemos ter um nevoeiro em que predomina este processo. A coalescência origina, normalmente, situações instáveis. Se este processo predomina sobre o processo evaporativo, o nevoeiro é instável no sentido em que as gotas se tornam cada vez maiores até que precipitam.

A título de exemplo, vejamos como o fenómeno da coalescência para duas gotas iguais pode originar situações instáveis. Sendo o volume de cada gota

$V_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3$, temos para duas gotas iguais $V_2 = 2 V_1$:

$$r_2 \rightarrow (2)^{1/3} r_1 = 1,26 r_1. \quad (3.36)$$

Da análise da figura 3.6, podemos concluir que o raio da gota resultante se encontra na zona instável $r > r_c$, pelo que a gota tenderá a crescer até precipitar pois tende a procurar estados de menor energia livre.

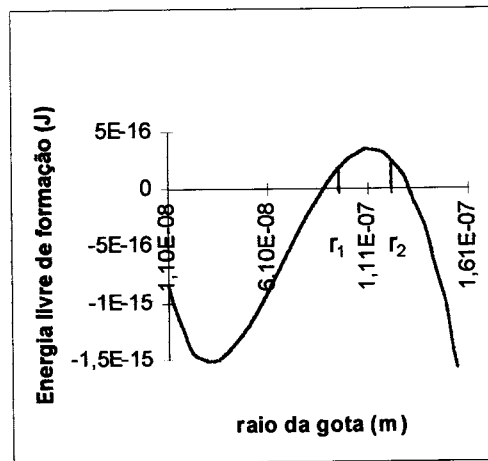


Figura 3.6 - Variação da energia livre de formação com o raio da gota para uma solução aquosa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a $T = 0^\circ\text{C}$ e massa 10^{-20} kg. Neste caso r_c tem o valor de $1,11 \times 10^{-7}$ m.

Capítulo 4

Estudo das situações de nucleação heterogénea por aerossóis solúveis.

Metodologia utilizada.

Um dos muitos processos termodinâmicos que ocorrem na atmosfera é o da geração de gotas por processos de condensação de vapor de água sobre aerossóis (nucleação heterogénea). Os aerossóis podem ser de origem natural e industrial. Estão incluídos na primeira origem: a) os sais marinhos, provenientes da evaporação das gotas resultantes do rebentamento das ondas, que introduzem na atmosfera certos cristais de compostos salinos, sobretudo cloreto de sódio e as partículas provenientes das erupções vulcânicas; b) os de origem extra-terrestre, que provêm da desintegração dos meteoritos, ou mesmo de partículas emitidas pelo próprio Sol. Podem ser considerados de origem antropogénica: os líquidos expelidos pelo nosso organismo, o fumo proveniente do tabaco, e ainda, as partículas provenientes do uso de pneus de automóvel, assim como compostos orgânicos que provêm dos perfumes e cosméticos diversos.

Como exemplos de aerossóis de origem industrial temos os que resultam da combustão incompleta de diversos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos e, em suma, todos os que resultam das actividades industriais.

Todas as partículas de aerossóis que servem como núcleos de condensação para a formação de gotas são designados, como já se referiu anteriormente, por CCNs. A concentração dos CCNs tem aumentado muito devido à actividade industrial e ao uso de combustíveis fósseis, nomeadamente o aerossol sulfato [56]

que é encontrado em concentrações significativas no ar das cidades ou nos locais onde existe indústria pesada. Estudos realizados confirmam que as massas de ar continental são mais ricas em CCNs do que as massas de ar marítimas e que a concentração de CCNs depende da estação do ano [57].

Os efeitos originados pelas partículas em suspensão são variados, e vão desde alterações no campo da radiação do planeta e efeitos sobre a formação de nuvens, com implicações a nível das condições climáticas, até efeitos sobre o Homem, quer pela acumulação das partículas no sistema respiratório quer como via de absorção de elementos (sejam eles benéficos ou nocivos).

O estudo da composição das partículas em suspensão na atmosfera, revela-se importante tanto na área dos processos atmosféricos, como em estudos de poluição.

Na atmosfera existe uma grande diversidade de elementos solúveis e insolúveis que entram na composição dos aerossóis. Face a esta situação, foi necessário escolher o objecto do presente estudo. Foi decidido estudar, em particular, os aerossóis solúveis que teriam interesse para retirar conclusões de utilidade prática, no caso português. Deste modo, foram identificados os aerossóis solúveis mais significativos presentes na atmosfera de duas cidades: uma com características, marcadamente, do interior (Bragança) e outra com características de cidade litoral (Faro), mais sujeita às influências marítimas.

A partir de dados fornecidos pelo Instituto de Meteorologia (quadro 4.1), foram escolhidos os iões que estivessem presentes numa maior concentração nestas cidades e que, quando combinados, fossem solúveis em vapor de água. Foram assim identificados os sais: cloreto de sódio (NaCl), nitrato de amónio (NH_4NO_3), sulfato de amónio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e cloreto de amónio (NH_4Cl).

O aerossol de cloreto de sódio é, fundamentalmente, de origem marinha sendo dominante em Faro. Os restantes são de natureza industrial ou antropogénica e encontram-se em concentrações similares na atmosfera das duas cidades.

O presente trabalho tem por objectivo a determinação da energia livre de formação de gotas e da barreira de estabilidade, em várias condições ambientais,

MÊS	Na ⁺ (mg/l Na)		K ⁺ (mg/l K)		Mg ²⁺ (mg/l Mg)		Ca ²⁺ (mg/l Ca)		Cl ⁻ (mg/l Cl)		NH ₄ ⁺ (mg/l N)		NO ₃ ⁻ (mg/l N)		SO ₄ ²⁻ (mg/l S)	
	Bragança	Faro	Bragança	Faro	Bragança	Faro	Bragança	Faro	Bragança	Faro	Bragança	Faro	Bragança	Faro	Bragança	Faro
Jan	0,890		0,620		0,140		0,840		1,87	62,75	0,95	1,13	0,14	3,73	3,10	3,62
Fev										21,69		0,49		0,63		3,88
Mar									1,83	12,58	0,20	0,24	0,54	2,40	2,61	2,75
Abr	0,300		0,050		0,150		1,250		1,00		0,47		0,20		1,29	
Mai		2,130		0,160		450		5,720	3,33	6,59	2,15	0,28	0,53	0,40	1,64	1,52
Jun		1,548		0,570		1900		1,260	5,36	6,19	3,97	0,14	0,53	0,43	1,06	0,59
Jul		1,863		0,760		2300		1,420	2,25	9,60	0,99	4,00	0,52	0,78	1,00	2,28
Ago	1,340	1,548	1,110	0,930	0,400	2,000	4,540	1,170	2,72	4,80	1,16	6,69	0,41	0,51	3,03	1,52
Set									2,58		0,87		0,49		0,65	
Out	0,740		0,350		0,180		1,210		1,60		0,33		0,18		0,42	
Nov	0,580		<0,005		0,190		0,510		0,63		1,20		0,28		0,42	
Dez	2,310		0,540		0,390		3,270		3,24		1,12		0,42		2,36	

Quadro 4.1 - Concentração dos vários iões, para diferentes meses, nas cidades de Bragança e de Faro, no ano de 1990 (dados cedidos pelo Instituto de Meteorologia).

que são variáveis importantes para a formação e estabilidade, na alta atmosfera, de nuvens e, junto ao solo, de nevoeiros e de neblinas.

No decurso deste trabalho foi utilizado como instrumento de cálculo, o programa “excel”, que permitiu realizar de forma expedita os cálculos numéricos da determinação da energia livre de formação e da razão de saturação, bem como o traçado das respectivas curvas de evolução em função do raio das gotas.

4.1 - Determinação das energias livres de formação das gotas

Para determinar a energia livre de formação (equação 3.29), fizeram-se algumas aproximações. Uma delas foi admitir o factor de van't Hoff como constante, não variando com a molalidade, já que estamos a trabalhar com soluções relativamente diluídas, formadas a partir de sais de massas da ordem de 10^{-19} kg a 10^{-20} kg. Segundo a literatura consultada, para as gotas formadas na atmosfera este factor pode ser desprezável para massas de sais menores que 10^{-20} kg. Deste modo, o valor do factor de van't Hoff foi considerado igual ao número efectivo de iões em que se decompõe o sal na solução [58]. No entanto, ao fazer a mesma aproximação no caso de sais com massa de ordem 10^{-19} kg, as energias livres de formação e também as curvas de Köhler poderão resultar ligeiramente afectadas, já que, neste caso, para as dimensões típicas das gotas em suspensão, poderá ser significativa a concentração da solução.

Foi levada em consideração a variação da tensão superficial da gota com a temperatura e com a molalidade. Esta variação, embora seja frequentemente ignorada por alguns autores, pode revelar-se de alguma importância quando os estudos se estendem por intervalos de temperatura da ordem das dezenas de graus e por valores relativamente altos da concentração da solução. Para incluir o efeito da temperatura e da molalidade no valor da tensão superficial foi usada a equação 3.5. Nesta equação, a molalidade foi calculada a partir da equação 3.6 e a massa de

água, m_w , foi obtida a partir da expressão:

$$m_w = 4/3 \pi r^3 \rho_w \quad (4.1)$$

onde ρ_w é a massa volúmica da água.

Os valores de B respeitantes à equação 3.5, estão mencionados no capítulo 3, para o cloreto de sódio e para o sulfato de amónio. Os valores de B para o nitrato de amónio e para o cloreto de amónio foram calculados a partir da figura 3.2, sendo esses valores de $0.9 \text{ N.m}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ e $1.15 \text{ N.m}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, respectivamente.

A expressão utilizada para a determinação da fracção molar do sal foi:

$$x_s = \frac{3 a m_s}{4 \pi \rho_w r^3} \quad (4.2)$$

Houve o cuidado de não considerarmos raios de gota menores que o correspondente ao da solução saturada. Tal precaução é necessária, visto que o presente estudo é válido unicamente para soluções homogéneas abaixo da saturação.

Para a determinação das grandezas atrás citadas foram escolhidas quatro temperaturas: 273.15 K; 283.15 K; 293.15 K e 303.15 K, as quais são suficientes para cobrir o intervalo médio de variação das temperaturas característico das duas cidades.

Para a determinação da energia livre de formação foi, igualmente, necessário escolher os valores de sobressaturação a serem utilizados. Os valores de sobressaturação ($S_s = S_r - 1$) escolhidos cobrem o intervalo $[-0.02; 0.01]$, o que corresponde às condições em que a presença de sais solúveis na atmosfera é mais importante na formação de nevoeiros.

4.2 - Determinação da energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio e da barreira de estabilidade

O cálculo da energia livre de formação foi feito para 128 situações (4 sais $\times$ 2 massas de cada sal $\times$ 4 temperaturas $\times$ 4 razões de saturação), estando os resultados representados nas figuras 5.1.A a 5.32.A do anexo 5.1.

Estas figuras permitiram a determinação da energia livre de formação para uma gota em equilíbrio e o correspondente raio de equilíbrio, para os vários sais e valores das respectivas massas a diferentes temperaturas e diferentes razões de saturação.

A partir dos valores da energia livre de formação foi calculada a barreira de estabilidade. A barreira de estabilidade (B_{est}) é definida como a diferença entre o valor máximo da energia livre de formação, $\Delta F_{m\acute{a}x}$, e o valor mínimo (ou de equilíbrio), ΔF_{eq} , dessa energia, ou seja:

$$B_{est} = \Delta F_{m\acute{a}x} - \Delta F_{eq} > 0. \quad (4.3)$$

A figura 4.1 mostra a barreira de estabilidade para um caso típico.

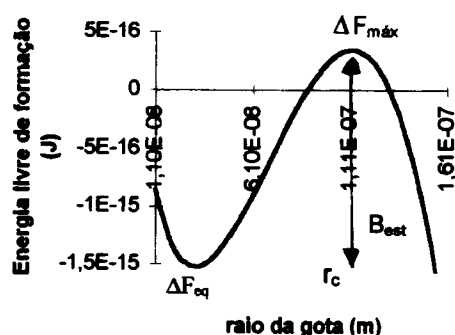


Figura 4.1 - Exemplo da variação da energia livre de formação com o raio da gota para uma solução aquosa $(NH_4)_2SO_4$ a $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ e massa 10^{-20} kg , evidenciando a barreira de estabilidade.

A barreira de estabilidade representa, assim, a energia livre necessária para fazer crescer a gota desde o seu raio de equilíbrio (r_{eq}) até ao seu raio crítico, (r_c), ponto em que na zona instável a leva a crescer até à precipitação.

A barreira de estabilidade e a energia livre de formação da gota têm um papel muito importante na atmosfera. A barreira de estabilidade permite-nos tirar conclusões acerca da estabilidade dos nevoeiros. Por outro lado, a energia livre de formação dá indicações sobre a facilidade que um dado aerossol tem na formação de gotas. Estas gotas podem crescer por condensação do vapor através do processo da coalescência ou decrescer por evaporação. O processo de coalescência conduz ao crescimento das gotas por colisão entre gotas menores levando, nalgumas situações, à instabilização dos nevoeiros, quando as gotas passam o raio crítico e se depositam no solo.

Os valores obtidos, tanto para a energia livre de formação como para a barreira de estabilidade e raio de equilíbrio, encontram-se nas tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.

4.3 - Determinação das curvas de Köhler com correcção da variação da tensão superficial com a molalidade

A razão de saturação de equilíbrio, S_r , para gotas nucleadas por cada um dos quatro sais, foi calculada a partir da equação 3.33. Esta equação é uma forma aperfeiçoada da equação de Köhler e apresenta mais um termo $\left(\frac{-3\beta}{r \rho_w R_w T} \right)$ em relação à equação determinada por Köhler e reexaminada, posteriormente por Warren e Young [59] e Konopka [60]. Tal resulta do facto de, como foi referido atrás, ter sido considerada a variação da tensão superficial com a molalidade.

As limitações referidas no ponto anterior, para o caso da energia livre de formação foram, igualmente, tomadas em conta na determinação das curvas de

Köhler.

Para a determinação da variação da sobressaturação com o raio de equilíbrio da gota, houve a necessidade de introduzir no programa de cálculo um passo para fazer variar o raio da gota. O passo utilizado foi diferente consoante o sal envolvido. Esse passo foi escolhido por forma a obter a melhor definição da curva de Köhler no intervalo considerado.

O agrupamento dos aerossóis de cloreto de sódio com os de sulfato de amónio, e dos nitrato de amónio com os de cloreto de amónio, foi feito por razões meramente organizativas do trabalho e não obedece a razões de natureza científica.

O cálculo das curvas de Köhler para as quatro temperaturas diferentes e para os quatro sais com massas diferentes foi efectuado com recurso ao programa de cálculo “excel”, tendo sido obtidas as figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4. A partir destas figuras, e para os quatro valores de sobressaturação apresentados: -0.02, -0.01, 0 e 0.01, foi possível comparar os raios de equilíbrio das gotas com os correspondentes raios de equilíbrio obtidos através dos gráficos da energia livre de formação.

Capítulo 5

Análise e discussão de resultados

Os resultados da determinação das energias livres de formação das gotas nucleadas pelos quatro sais em estudo, para diferentes raios de gota em quatro condições de sobressaturação $S_s = S_r - 1$ (com $S_r = P/P_s$), e para quatro temperaturas, constam das figuras 5.1.A a 5.32.A, que se encontram no anexo 5.1.

Para uma análise comparativa das situações em estudo foram construídas as tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 que apresentam para cada situação, os raios de equilíbrio, as energias livres de formação e as barreiras de estabilidade.

Foram, igualmente, traçadas as curvas de Köhler correspondentes, que apresentam a variação dos raios de equilíbrio das gotas em função do factor de saturação S e da temperatura. Os resultados encontram-se nas figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4.

5.1. Energia livre de formação e barreira de estabilidade

As tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 permitem-nos analisar a dependência do raio de equilíbrio da gota, da energia livre de formação e da barreira de formação com a :

- sobressaturação;
- temperatura;
- massa do sal.

5.1.1 - Variação do raio de equilíbrio e da energia livre de formação com a sobressaturação

Para a mesma massa de sal e para a mesma temperatura, o raio de equilíbrio (r_{eq}) aumenta com a sobressaturação. Assim, teremos, em equilíbrio, gotas maiores à medida que a sobressaturação aumenta, como se observa, por exemplo, na figura 5.1.

Particularizando, as gotas maiores são as de cloreto de amónio e as de menor dimensão são as de sulfato de amónio (figura 5.1). A explicação para este comportamento está na relação do raio de equilíbrio com o factor de van't Hoff e com a massa molar do sal. As gotas nucleadas com o sulfato de amónio apresentam um factor de van't Hoff e uma massa molar maior do que as gotas nucleadas com os outros três sais. As gotas nucleadas com os outros três sais têm o mesmo factor de van't Hoff, no entanto os raios de equilíbrio apresentam valores diferentes sendo, neste caso, dependentes do valor da massa molar do sal (quadro 5.1).

SAIS	MASSA MOLAR (kg)	FACTOR DE VAN'T HOFF
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,132	3
NH_4NO_3	0,080	2
NaCl	0,0585	2
NH_4Cl	0,0535	2

Quadro 5.1 - Valores da massa molar e do factor de Van't Hoff correspondentes aos quatro sais utilizados.

As energias livres de formação tornam-se cada vez mais negativas com o aumento da razão de saturação, o que traduz uma maior facilidade na formação dessas gotas. Podemos dizer que as gotas de cloreto de amónio serão as que se formam mais facilmente, e as de sulfato de amónio serão as que se formam com

menor facilidade, como mostra a figura 5.2. Este facto resulta da dependência da energia livre de formação da gota com a massa molar do sal (equação 3.29) e com o factor de van't Hoff.

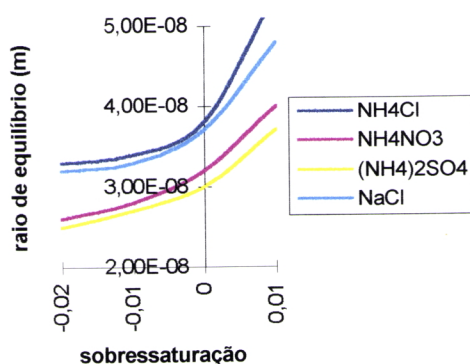


Figura 5.1 - Variação do raio de equilíbrio da gota com a sobressaturação para $T = 298.15 \text{ K}$ e massa de sal 10^{-20} kg .

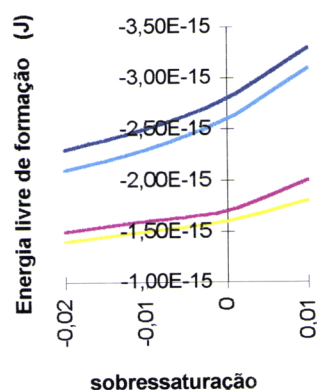


Figura 5.2 - Variação da energia livre de formação da gota com a sobressaturação, para $T = 298.15 \text{ K}$ e massa de 10^{-20} kg .

5.1.2 - Variação do raio de equilíbrio, da energia livre de formação e da barreira de estabilidade com a temperatura

Para a mesma massa de sal e para a mesma sobressaturação, verificamos que o raio de equilíbrio aumenta com a temperatura (figura 5.3). As gotas de cloreto de amónio serão as maiores e as de sulfato de amónio as menores. Este comportamento é devido à influência da massa molar e do factor de van't Hoff, já que gotas nucleadas com um sal de maior massa molar e maior factor de van't Hoff apresentam raios de equilíbrio menores.

As energias livres de formação (ΔF) tornam-se cada vez mais negativas com o aumento da temperatura, o que significa maior facilidade de formação dessas gotas. Por outro lado, o raio de equilíbrio cresce com a temperatura. Esta situação varia do seguinte modo (figura 5.4): $\Delta F (\text{NH}_4\text{Cl}) > \Delta F (\text{NaCl}) > \Delta F (\text{NH}_4\text{NO}_3) > \Delta F ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. No entanto, para a sobressaturação de 0.01 e para a temperatura

de 303.15 K, o cloreto de amônio não apresenta um valor mínimo para a energia livre de formação, o que significa que as gotas têm tendência para crescer indefinidamente até precipitarem.

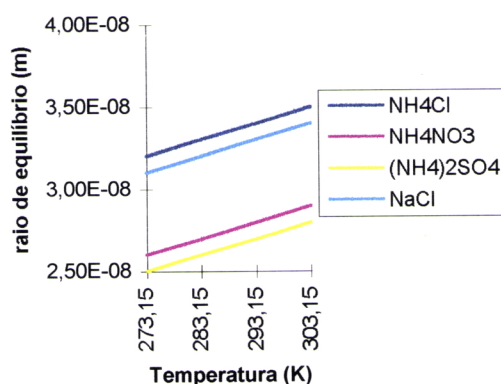


Figura 5.3 - Variação do raio de equilíbrio da gota com a temperatura, para $S_s = 0.01$ e massa de sal 10^{-20} kg.

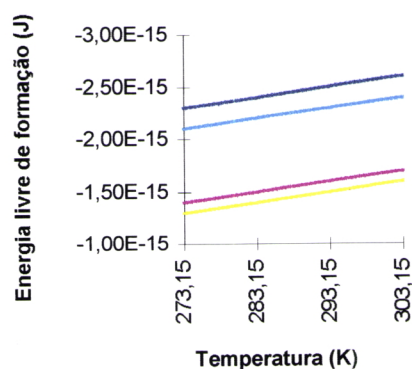


Figura 5.4 - Variação da energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio com a temperatura, para $S_s = 0.01$ e massa de sal 10^{-20} kg.

A figura 5.5 apresenta a variação da barreira de estabilidade com a temperatura.

Observa-se que a barreira de estabilidade diminui com o aumento da temperatura. As gotas nucleadas com os sais sulfato de amônio e nitrato de amônio têm uma barreira de estabilidade maior do que as gotas formadas com os sais cloreto de sódio e cloreto de amônio. Tal significa que, em caso de formação de nevoeiros com aerossóis dos quatro sais em estudo, as gotas nucleadas por sulfato de amônio e nitrato de amônio terão maior tendência a precipitar que as gotas nucleadas por cloreto de sódio e cloreto de amônio.

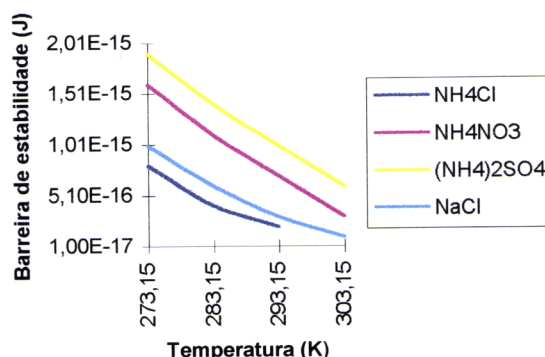


Figura 5.5 - Variação da barreira de estabilidade com a temperatura, para a massa de sal 10^{-20} kg, para $S_s = 0.01$.

5.1.3 - Variação do raio de equilíbrio e da energia livre de formação com a massa do sal

Para a mesma sobressaturação e para a mesma temperatura, observa-se, na figura 5.6, que o raio de equilíbrio é maior para a massa de 10^{-19} kg em comparação com a massa de sal de 10^{-20} kg, variando do seguinte modo: $r_{eq}(\text{NH}_4\text{Cl}) > r_{eq}(\text{NaCl}) > r_{eq}(\text{NH}_4\text{NO}_3) > r_{eq}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. Assim, o raio de equilíbrio do cloreto de amónio apresenta um maior valor em relação às gotas nucleadas com os outros três sais. Esta situação resulta de a sua massa molar apresentar um menor valor em relação aos outros três sais. Quanto ao factor de vant'Hoff, ele só é significativo para as gotas nucleadas com o sal sulfato de amónio, já que os outros sais apresentam o mesmo valor para este factor.

A energia livre de formação da gota, no ponto de equilíbrio para o mesmo sal, é maior para a massa de sal de 10^{-19} kg do que a massa de sal de 10^{-20} kg. A energia livre de formação para os diferentes sais varia de igual modo para ambas as massas, sendo essa variação do seguinte modo: $\Delta F(\text{NH}_4\text{Cl}) > \Delta F(\text{NaCl}) > \Delta F(\text{NH}_4\text{NO}_3) > \Delta F((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, como se pode observar na figura 5.7. Esta variação deve-se à influência da massa molar, do factor de vant'Hoff e também da

massa do sal.

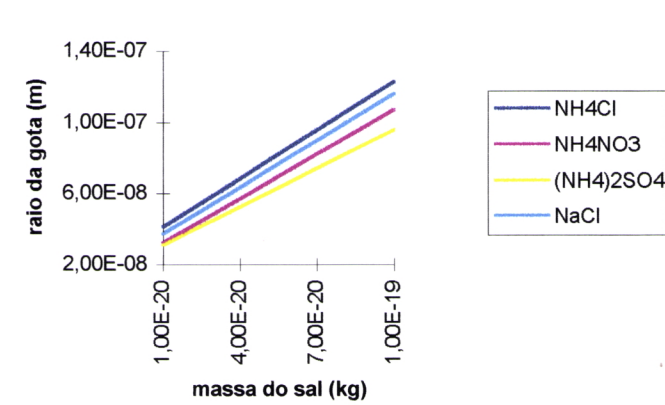


Figura 5.6 - Variação do raio da gota com a massa do sal para T = 20°C e S_s = -0.01.

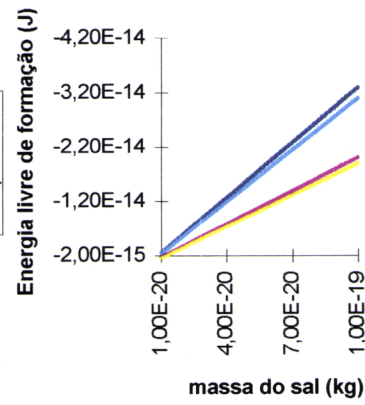


Figura 5.7 - Variação da energia livre de formação com a massa do sal para T = 20°C e S_s = -0.01.

Tabela 5.1- Análise da situação de $S_s = -0.02$ para o: cloreto de amônio (NH_4Cl), nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e cloreto de sódio (NaCl).

m (kg) T (K)		1×10^{-20}												1×10^{-19}																			
		NH ₄ Cl				NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				NaCl				NH ₄ Cl				NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				NaCl			
		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)		$r_{\text{eq}} / \times 10^{-8}$ (m)		$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15}$ (J)	
		r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$	r_{eq}	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$		
273,15	3,10	- 2,1 ∞		2,40	- 1,3 ∞		2,30	- 1,2 ∞		3,00	- 1,8 ∞		7,60	- 27 ∞		7,30	- 16 ∞		6,20	- 15 ∞		7,40	- 24 ∞										
	3,20	- 2,2 ∞		2,50	- 1,4 ∞		2,40	- 1,3 ∞		3,10	- 2,0 ∞		7,70	- 28 ∞		7,30	- 17 ∞		6,30	- 16 ∞		7,50	- 26 ∞										
293,15	3,30	- 2,3 ∞		2,60	- 1,5 ∞		2,50	- 1,4 ∞		3,20	- 2,1 ∞		7,80	- 29 ∞		7,40	- 18 ∞		6,40	- 17 ∞		7,60	- 27 ∞										
	3,40	- 2,5 ∞		2,70	- 1,6 ∞		2,60	- 1,5 ∞		3,30	- 2,2 ∞		7,90	- 30 ∞		7,50	- 19 ∞		6,50	- 18 ∞		7,70	- 28 ∞										

r_{eq} - raio de equilíbrio ; E_{for} - energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio; B_{est} - barreira de estabilidade.

Nota: o símbolo ∞ significa que o estado de equilíbrio é intrinsecamente estável. Como se pode observar na respectiva curva de Köhler para a sobresaturação considerada, não é possível encontrar o estado instável correspondente ao raio crítico.

Tabela 5.2- Análise da situação de $S_s = -0.01$ para o: cloreto de amônio (NH_4Cl), nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e cloreto de sódio (NaCl).

m (kg) T (K)		1×10^{-20}												1×10^{-19}																			
		NH ₄ Cl				NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				NaCl				NH ₄ Cl				NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				NaCl			
		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)		r _{eq} / × 10 ⁻⁸ (m)		E _{for} / B _{est} × 10 ⁻¹⁵ (J)					
		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)		× 10 ⁻⁸ (m)		× 10 ⁻¹⁵ (J)					
273,15		3,20	- 2,3 ∞		2,60	- 1,4 ∞		2,50	- 1,3 ∞		3,10	- 2,1 ∞		8,90	- 29 ∞		8,50	- 18 ∞		7,10	- 17 ∞		8,70	- 27 ∞									
		3,30	- 2,4 ∞		2,70	- 1,5 ∞		2,60	- 1,4 ∞		3,20	- 2,2 ∞		9,00	- 31 ∞		8,60	- 19 ∞		7,20	- 18 ∞		8,80	- 29 ∞									
		3,40	- 2,5 ∞		2,80	- 1,6 ∞		2,70	- 1,5 ∞		3,30	- 2,3 ∞		9,10	- 33 ∞		8,70	- 20 ∞		7,30	- 19 ∞		8,90	- 31 ∞									
		3,50	- 2,6 ∞		2,90	- 1,7 ∞		2,80	- 1,6 ∞		3,40	- 2,4 ∞		7,90	- 34 ∞		8,80	- 21 ∞		7,40	- 20 ∞		9,00	- 33 ∞									

r_{eq} - raio de equilíbrio ; E_{for} - energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio; B_{est} - barreira de estabilidade.

Nota: o símbolo ∞ significa que o estado de equilíbrio é intrinsecamente estável. Como se pode observar na respectiva curva de Köhler para a sobresaturação considerada, não é possível encontrar o estado instável correspondente ao raio crítico.

Tabela 5.3- Análise da situação de $S_s = 0$ para o: cloreto de amônio (NH_4Cl), nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e cloreto de sódio (NaCl).

m (kg) T (K)	1×10^{-20}										1×10^{-19}									
	NH_4Cl					NH_4NO_3					$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					NaCl				
	$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$		$r_{\text{eq}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	
	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$	$r_{\text{eq}} \times 10^{-8} \text{ (m)}$	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}} \times 10^{-15} \text{ (J)}$
273,15	3,60	- 2,4 ∞	3,30	- 1,5 ∞	2,80	- 1,4 ∞	3,50	- 2,2 ∞	11,0	- 35 ∞	10,4	- 22 ∞	9,10	- 20 ∞	10,8	- 31 ∞				
283,15	3,70	- 2,6 ∞	3,40	- 1,6 ∞	2,90	- 1,5 ∞	3,60	- 2,4 ∞	12,8	- 37 ∞	10,5	- 23 ∞	9,30	- 21 ∞	11,3	- 33 ∞				
293,15	3,80	- 2,8 ∞	3,50	- 1,7 ∞	3,00	- 1,6 ∞	3,70	- 2,6 ∞	12,5	- 39 ∞	10,6	- 25 ∞	9,60	- 22 ∞	11,6	- 35 ∞				
303,15	3,90	- 3,0 ∞	3,60	- 1,8 ∞	3,10	- 1,7 ∞	3,80	- 2,7 ∞	12,0	- 41 ∞	11,0	- 26 ∞	10,0	- 24 ∞	11,8	- 37 ∞				

r_{eq} - raio de equilíbrio ; E_{for} - energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio; B_{est} - barreira de estabilidade.

Nota: o símbolo ∞ significa que o estado de equilíbrio é intrinsecamente estável. Como se pode observar na respectiva curva de Köhler para a sobressaturação considerada, não é possível encontrar o estado instável correspondente ao raio crítico.

Tabela 5.4- Análise da situação de $S_s = 0.01$ para o: cloreto de amônio (NH_4Cl), nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e cloreto de sódio (NaCl)

m (kg)		1×10^{-20}												1×10^{-19}																	
		NH ₄ Cl				NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				NaCl				NH ₄ Cl				NH ₄ NO ₃				(NH ₄) ₂ SO ₄				NaCl	
T (K)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)	r_{eq} $\times 10^{-8}$ (m)	$E_{\text{for}} / B_{\text{est}}$ $\times 10^{-15}$ (J)			
	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)	$\times 10^{-8}$ (m)	$\times 10^{-15}$ (J)			
273,15	4,80	- 2,8 0,8	3,60	- 1,7 1,6	3,30	- 1,5 1,9	4,20	- 2,5 1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5,30	- 3,1 0,4	3,80	- 1,8 1,1	3,50	- 1,7 1,4	4,60	- 2,7 0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
293,15	5,50	- 3,3 0,2	4,00	- 2,0 0,6	3,70	- 1,8 1,0	4,80	- 3,0 0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	4,30	- 2,2 0,4	3,90	- 1,9 0,6	5,70	- 3,2 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

r_{eq} - raio de equilíbrio ; E_{for} - energia livre de formação da gota no ponto de equilíbrio; B_{est} - barreira de estabilidade.

Nota: o símbolo ∞ significa que o estado de equilíbrio é intrinsecamente estável. Como se pode observar na respectiva curva de Köhler para a sobressaturação considerada, não é possível encontrar o estado instável correspondente ao raio crítico.

5.2. Análise das curvas de Köhler

As figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 representam as curvas de Köhler. Elas permitem descrever a variação da pressão de vapor e da solução aquosa, em equilíbrio, com um dado tamanho da gota e com a massa do sal.

Como se pode observar nas figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11, para uma mesma temperatura e sobressaturação as gotas nucleadas com os sais de cloreto de sódio e com o cloreto de amónio, com a massa de 5×10^{-19} kg apresentam um maior tamanho de gota do que para as gotas nucleadas com os sais de sulfato de amónio e nitrato de amónio com a massa de 10^{-20} kg, respectivamente. Este facto resulta de os valores das massas molares do cloreto de amónio e do cloreto de sódio serem menores que os valores das massas molares dos sais cloreto de amónio e de cloreto de sódio. Tal resultado é corroborado por Hudson[61].

Ao analisar as duas figuras 5.8 e 5.9 ou 5.10 e 5.11, observa-se que o tamanho das gotas para os quatro sais em estudo aumenta com a temperatura, com a sobressaturação e com a massa do sal.

A análise do tamanho das gotas em função dos vários parâmetros: temperatura; razão de saturação; massa do sal; está em concordância com as ilações retiradas da análise das energias livres de formação.

Para a razão de saturação 0.01, as gotas nucleadas com os sais de cloreto de amónio e nitrato de amónio, para uma massa de 10^{-20} kg, apresentam dois estados de equilíbrio em que um deles corresponde ao estado de equilíbrio estável e o outro ao estado de equilíbrio instável em que a gota atinge o raio crítico. Observa-se ainda que para a temperatura de 303.15 K não existe nenhum ponto de equilíbrio, o que leva à formação de gotas muito instáveis, que crescem até à sua deposição no solo.

No entanto, para os valores de sobressaturação 0, - 0.01 e -0.02, verifica-se que só existe o estado de equilíbrio estável, pelo que a barreira de estabilidade assume valores extremamente elevados, sendo o estado instável correspondente ao raio crítico praticamente inatingível.

As curvas de Köhler permitem a determinação de todos os raios de equilíbrio das gotas, no intervalo de temperatura e sobressaturação considerado. Elas constituem diagramas que condensam toda a informação a este respeito que pode ser retirada dos estados de equilíbrio analisados a partir das energias livres de formação.

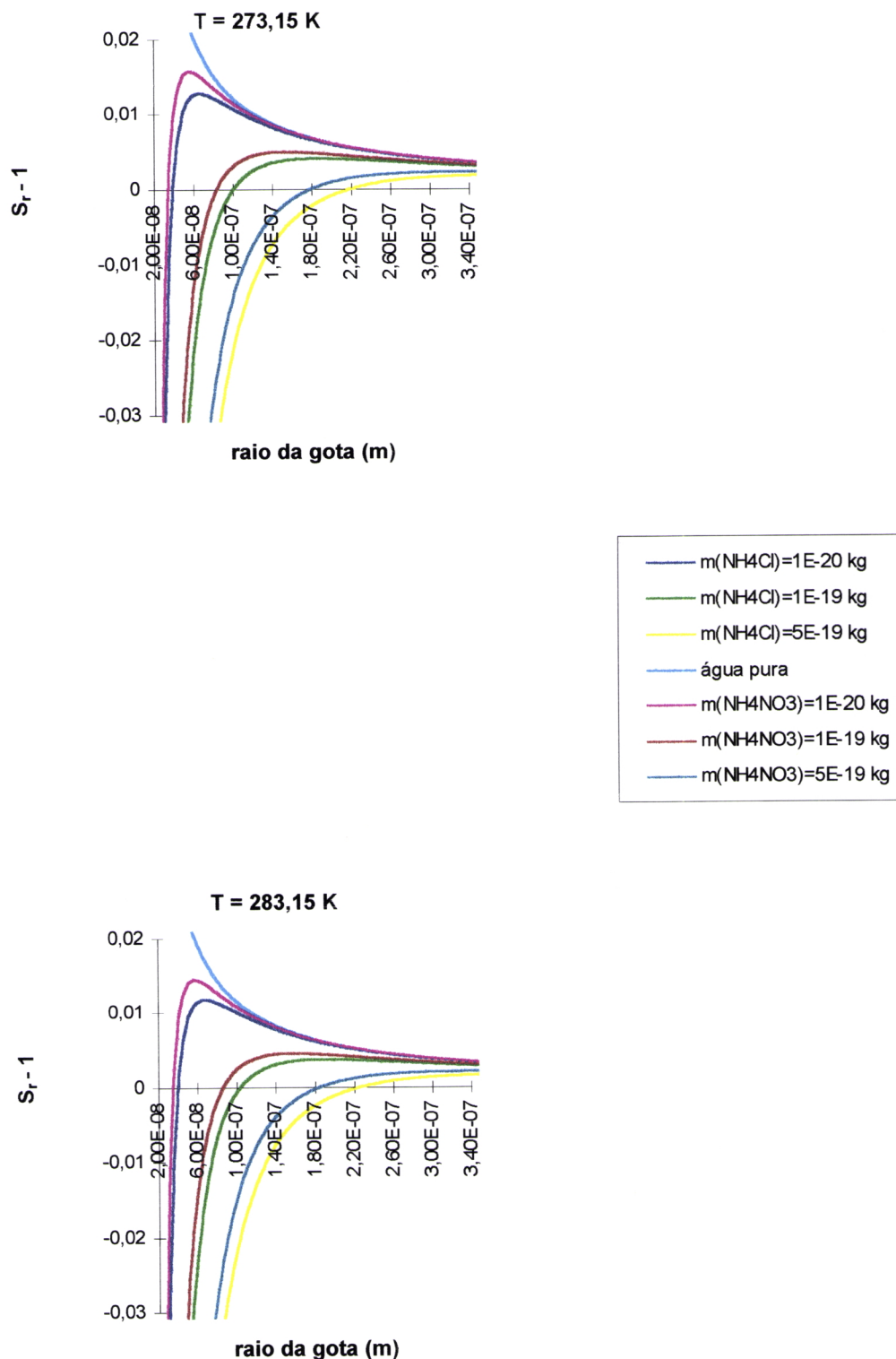
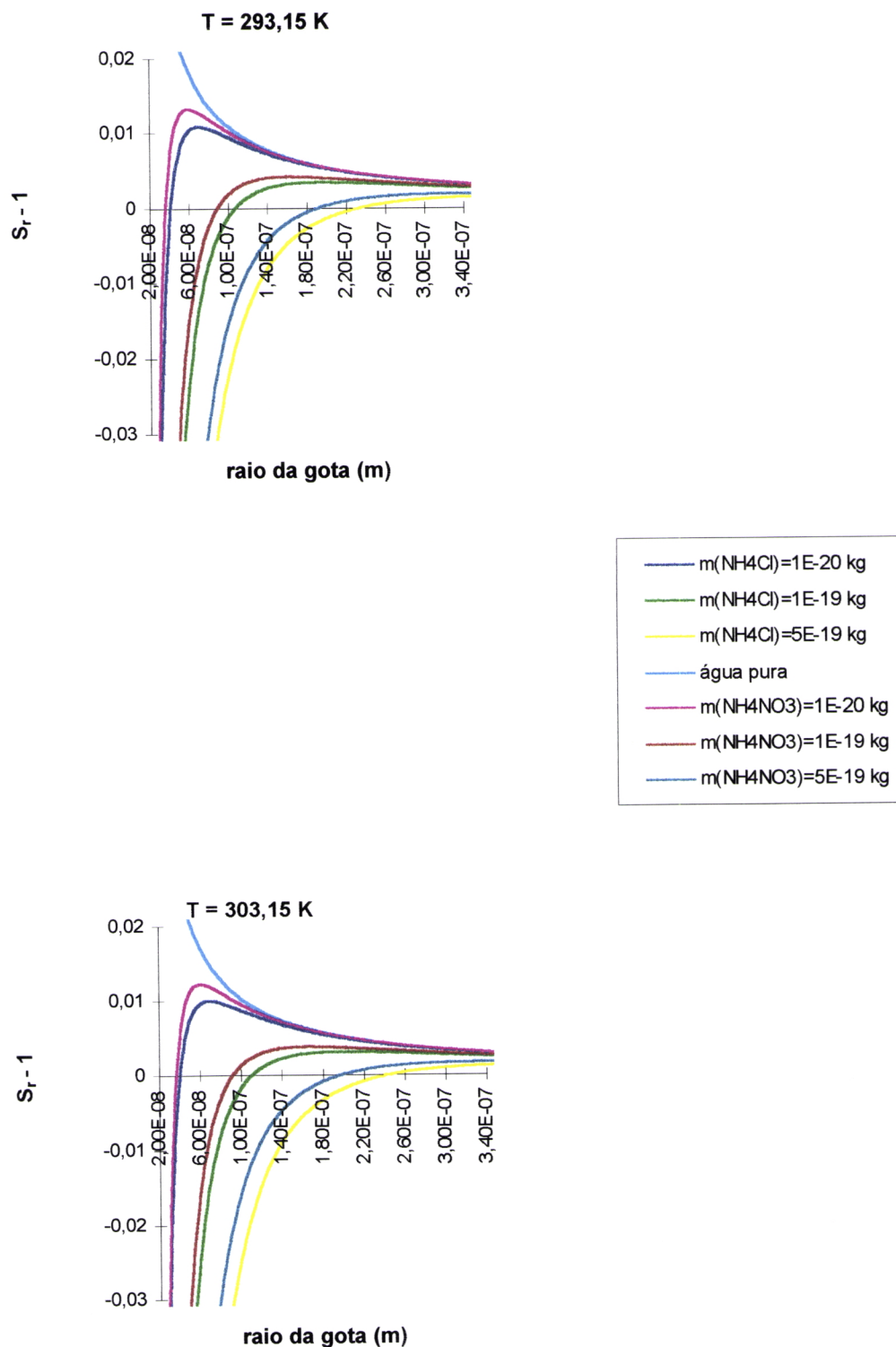


Figura 5.8 - Raios de equilíbrio de gotas no intervalo de sobressaturação $[-0,02; 0,01]$, para os sais de cloreto de amônio e nitrato de amônio, para as temperaturas de 273.15 K e 283.15 K.



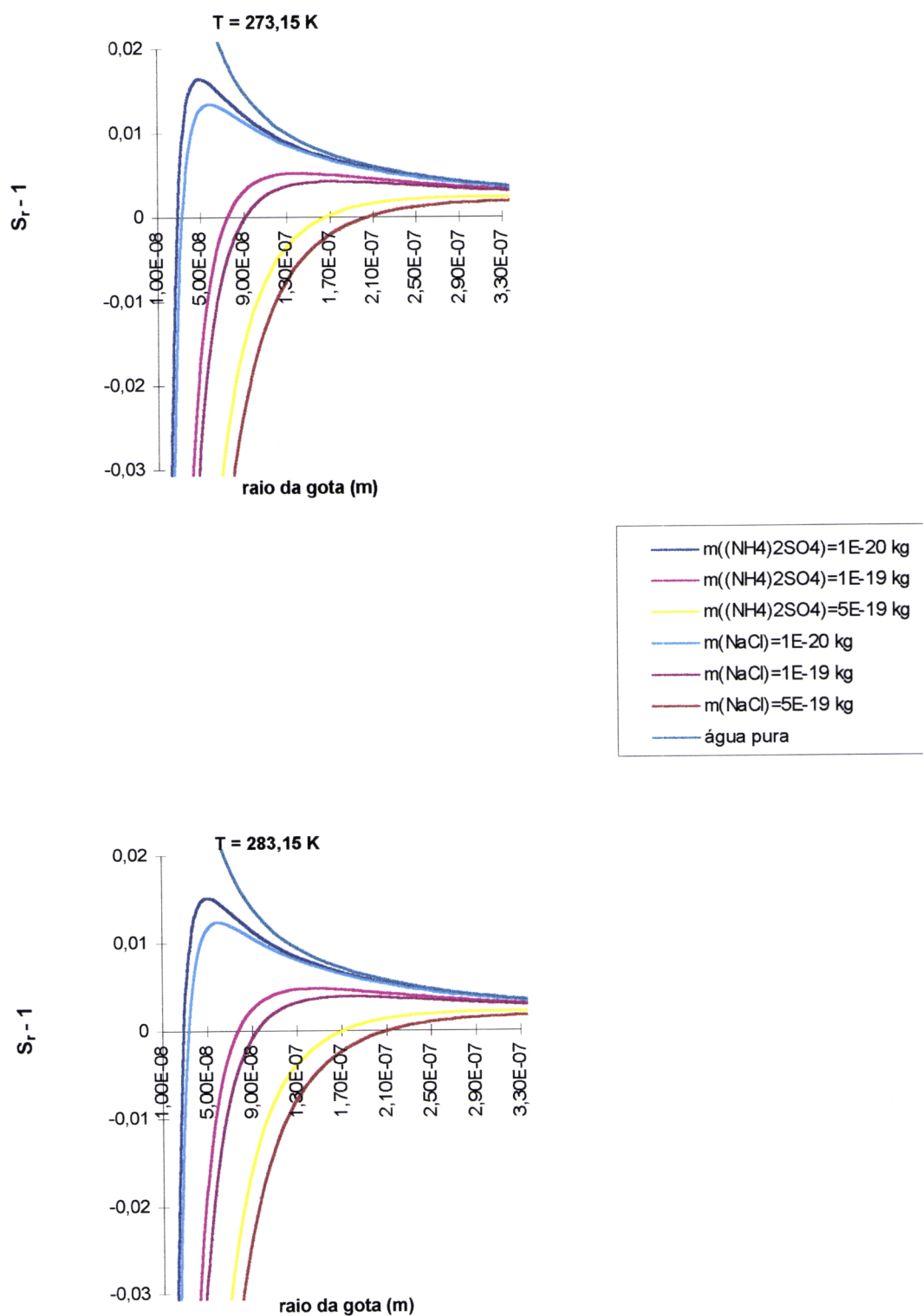


Figura 5.10 - Raios de equilíbrio de gotas no intervalo de sobressaturação $[-0.02; 0.01]$, para os sais de cloreto de sódio e sulfato de amônio, para as temperaturas de 273.15 K e 283.15 K.

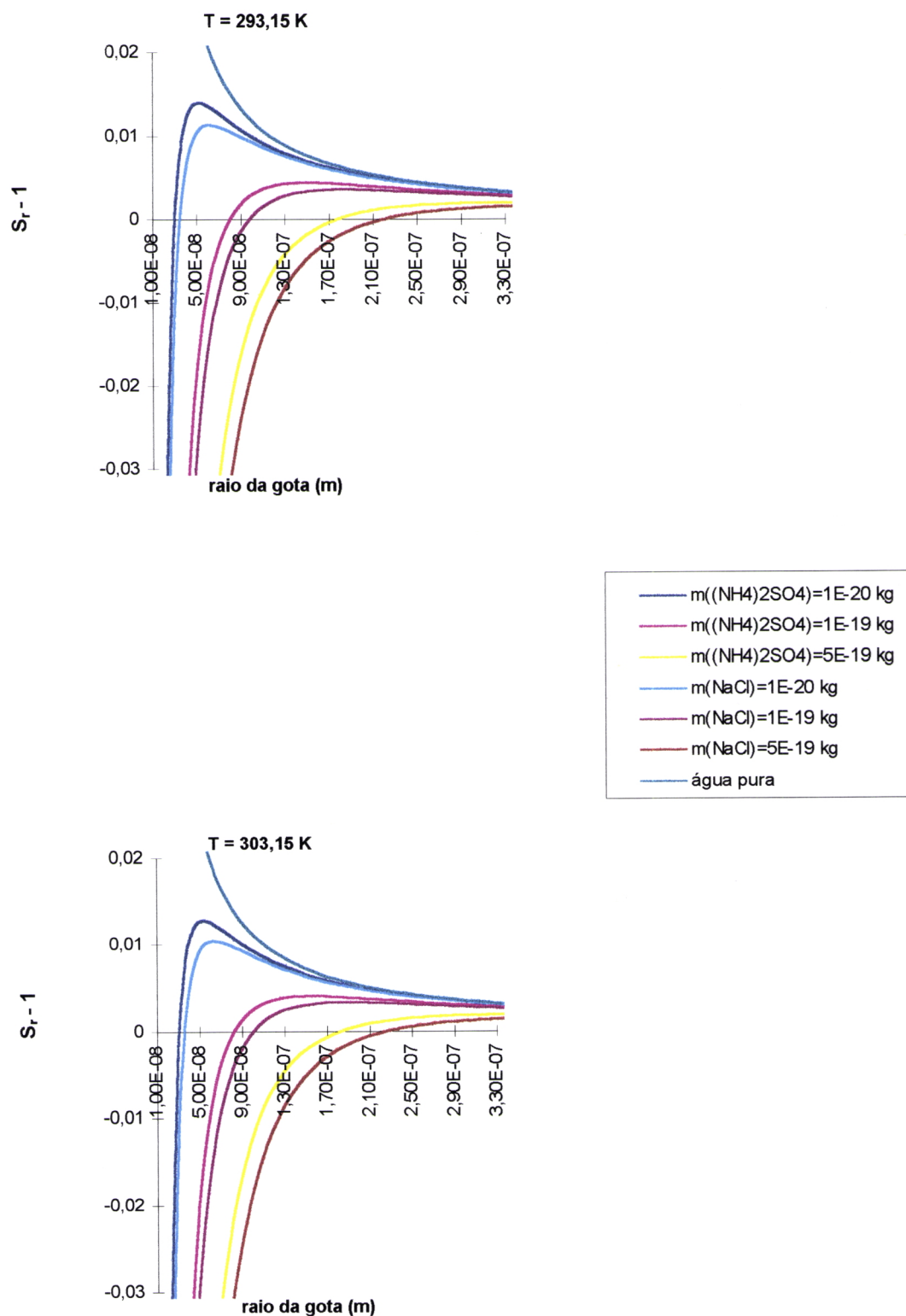


Figura 5.11 - Raios de equilíbrio de gotas no intervalo de sobressaturação $[-0.02; 0.01]$, para os sais de cloreto de sódio e sulfato de amônio, para as temperaturas de 293.15 K e 303.15 K.

5.3 - Comparação do raio de equilíbrio determinado pelas curvas de Köhler e pela energia livre de formação

Ao analisar o quadro 5.2, observa-se que há uma discrepância entre os valores do raio de equilíbrio, determinado com as curvas de Köhler e com a energia livre de formação, para as massas de sais 10^{-19} kg e 10^{-20} kg. A explicação para este comportamento terá a ver com a precisão com que foi feito o cálculo de $\ln(1+x)$ constante da equação 3.33, que em primeira aproximação, para $x \ll 1$ pode ser representado por $x - \frac{x^2}{2} + \dots + \dots$. O desprezo dos termos em ordem igual ou superior a $\frac{x^2}{2}$ pode explicar os desvios que se observam para $m = 10^{-19}$ kg no cálculo dos raios de equilíbrio, e que no caso de $m = 10^{-20}$ kg serão de ordem, relativamente, inferior.

Massa do sal (kg)	Raio de equilíbrio $\times 10^{-8}$ m			
	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	NaCl	(NH ₄) ₂ SO ₄
10^{-19}	a) 10.3	a) 8.60	a) 9.80	a) 8.00
	b) 12.8	b) 10.5	b) 11.6	b) 9.30
10^{-20}	a) 3.90	a) 3.50	a) 3.80	a) 3.00
	b) 3.70	b) 3.40	b) 3.60	b) 2.90

Quadro 5.2 - Variação do raio de equilíbrio, determinado pelas curvas de Köhler e pela energia livre de formação, com a massa do sal, para a temperatura de 283,15 K e sobressaturação 0. a) Raio de equilíbrio obtido pelas curvas de Köhler ; b) Raio de equilíbrio obtido pela energia livre de formação.

Capítulo 6

Conclusões finais

Estamos agora em posição de retirar algumas conclusões gerais respeitantes à influência dos aerossóis estudados nos processos de nucleação, na atmosfera.

6.1. Análise geral e comparativa da nucleação heterogénea pelos aerossóis estudados

A comparação das respectivas energias livres de formação de gotas, nos intervalos de saturação e temperatura estudados, permitem-nos concluir que os aerossóis de cloreto de amónio e cloreto de sódio apresentam os valores mais negativos das energias livres de formação das gotas, pelo que a formação de gotas a partir destes aerossóis é relativamente fácil por comparação com as gotas formadas a partir dos aerossóis de sulfato de amónio e nitrato de amónio, que apresentam valores menos negativos da energia livre de formação.

A facilidade de formação de gotas está ligada, por um lado, à massa molar do aerossol e, por outro, ao factor de van't Hoff. As energias livres de formação das gotas por cada tipo de aerossol dependem fortemente das propriedades físico-químicas destas, nomeadamente das respectivas massas molares e factores de van't Hoff.

Observa-se ainda que a facilidade da formação das gotas está relacionada com a massa do sal, a razão de saturação e a temperatura. De facto, a energia livre de formação apresenta valores tanto mais negativos quanto maior os valores da massa do sal, da razão de saturação e da temperatura.

Por outro lado, tendo em conta os valores dos raios de equilíbrio (correspondentes aos valores mínimos de ΔF), é possível retirar conclusões sobre o tamanho das gotas nucleadas por cada um destes aerossóis.

As gotas nucleadas a partir do cloreto de amónio e do cloreto de sódio apresentam um raio de equilíbrio maior, enquanto as de sulfato de amónio e nitrato de amónio apresentam um raio de equilíbrio menor, aumentando esse raio de equilíbrio com a temperatura e a razão de saturação.

Verifica-se que, para gotas nucleadas pelo mesmo tipo de sal, o raio de equilíbrio aumenta com a massa do sal.

De um modo geral, os raios de equilíbrio das gotas variam directamente com a massa do sal e inversamente com as respectivas massas molares.

Em condições de sobressaturação (0.01), para massas de aerossóis maiores que 10^{-20} kg, verifica-se que as gotas não apresentam um mínimo de energia livre de formação, o que leva com que as gotas tenham tendência para crescer indefinidamente até surgir a deposição por acção da gravidade.

Alterações nos nevoeiros e nas neblinas podem ocorrer por:

- abaixamento da humidade relativa levando à evaporação;
- por deposição de gotas no solo devido à instabilidade originada pelo processo de coalescência.

O processo de coalescência de gotas, como vimos anteriormente, é factor de instabilidade dos nevoeiros. De facto, o processo de coalescência tende a criar gotas maiores que, por terem menores energias livres de formação que as gotas que as originaram e maior tensão de vapor saturado (ver figura 3.6), tendem a evaporar até atingirem o raio de equilíbrio. Se o processo de coalescência predomina sob o processo de evaporação, as gotas que crescem por coalescência podem ultrapassar o raio crítico (e consequentemente a barreira de estabilidade) e tornam-se intrinsecamente instáveis, crescendo até que o aumento do peso leva à sua deposição no solo (ver figura 3.6).

Nesta perspectiva, e tendo em conta os valores da respectiva barreira de

estabilidade, podemos concluir que, face ao processo de coalescência, as gotas mais instáveis são as que apresentam os iões cloreto, pois apresentam uma barreira de estabilidade menor do que os aerossóis formados com os iões sulfato e nitrato.

Inversamente, os nevoeiros formados pelos iões sulfato e nitrato apresentam uma barreira de estabilidade maior em relação ao aerossol cloreto, pelo que a sua deposição devido à instabilidade por coalescência será bastante mais difícil.

A barreira de estabilidade não é mais do que um critério de estabilidade termodinâmico de um nevoeiro, formado por núcleos de condensação de um dado aerossol. Podemos concluir, a partir dos resultados obtidos que em situações de sobressaturação menores que 0.01 e para massas maiores ou iguais a 10^{-19} kg, os nevoeiros que incluam gotas nucleadas por estes aerossóis não são estáveis. Diminuindo a barreira de estabilidade com o aumento da temperatura, verifica-se que tal favorece o processo de instabilidade por coalescência.

Por último faz-se notar que a dissipação por evaporação é tanto mais difícil quanto maior a energia livre de formação, pelo que as gotas nucleadas por aerossóis que contêm o ião cloreto são mais dificilmente evaporadas que as que contêm o ião sulfato ou nitrato.

6.2. Algumas inferências relativas à formação de nevoeiros nas cidades de Faro e de Bragança

O estudo dos aerossóis solúveis permitem tirar conclusões do clima de uma determinada localidade. Vejamos, como exemplo, as cidades de Faro e de Bragança.

Estando os aerossóis de sulfato de amónio, nitrato de amónio, cloreto de amónio e cloreto de sódio, presentes em concentrações significativas, embora diferentes, nas duas cidades podemos fazer algumas inferências sobre a sua influência no clima local.

As situações de neblina e de nevoeiro encontradas em situações de humidade relativa entre 98% e 100% (ver anexo 6.1 e 6.2), confirmam as previsões que seria

possível fazer com base no presente estudo. De facto, seria de esperar a formação de gotas nucleadas pelos aerossóis estudados quando a humidade relativa ultrapassasse os 98%.

Será com base neste quadro que analisaremos as situações das cidades de Faro e de Bragança, a partir dos dados fornecidos pelo Instituto de Meteorologia, para os meses de Janeiro a Dezembro de 1990. Deve ser salientando que o estudo desenvolvido pode ser aplicado a outras situações, de modo a contribuir para a previsão da formação de nevoeiros em outras cidades, estudando outro tipo de aerossóis, e a partir daí fazendo conjecturas acerca das implicações destes no clima.

6.2.1. Considerações para o caso de Faro

Verifica-se que em Faro (ver quadro 4.1) é mais provável haver situações de neblinas locais com aerossóis de cloreto de sódio e cloreto de amónio, sempre que a humidade relativa se encontre igual ou superior a 98% (anexo 6.1 - quadro 6.1.A). Embora estes dois sais contribuam para a formação de neblinas, a contribuição maior será a do cloreto de amónio, visto apresentar uma maior energia livre de formação, e se encontrar em quantidades comparáveis às do cloreto de sódio.

A barreira de estabilidade formada por este aerossol é menor, o que implica que as gotas formadas por este tipo de aerossol são mais facilmente depositadas no solo, devido à instabilidade por coalescência.

Será de esperar que a geração de aerossóis por actividade industrial, nomeadamente aerossóis formados por iões sulfato e nitrato serão mais fáceis de dissipar por evaporação. No entanto, as neblinas formadas a partir deste tipo de aerossóis são mais estáveis em relação ao processo de coalescência, já que apresentam uma elevada barreira de estabilidade em comparação com as neblinas formadas pelo aerossol cloreto.

É impossível relacionar a quantidade de aerossóis com os meses que apresentam neblina, já que nestes meses não foram retirados quaisquer valores da concentração dos aerossóis estudados.

6.2.2. Considerações para o caso de Bragança

Verificamos que na cidade de Bragança (anexo 6.2 - quadro 6.2.A) há mais situações de nevoeiro para humidades relativas de 100%, nos meses de Janeiro e Novembro.

Podemos dizer que os nevoeiros predominantes nesta cidade, nos meses de Janeiro e Agosto, são de origem industrial (ver quadro 4.1), já que foi encontrado uma maior concentração de iões sulfato, verificando-se assim uma maior frequência de nevoeiros e neblinas no mês de Janeiro. Como os nevoeiros formados pelo aerossol sulfato apresentam uma maior barreira de estabilidade e uma menor energia livre de formação face aos outros aerossóis, podemos dizer que, embora sejam mais difíceis de formar que os formados a partir dos aerossóis cloreto, serão também mais estáveis face ao processo de coalescência.

Os nevoeiros em Outubro, Novembro e Dezembro apresentam uma maior concentração de aerossóis formados pelos iões cloreto. No entanto, podemos dizer que no mês de Outubro e Dezembro predominam nevoeiros constituídos por gotas nucleadas com o aerossol cloreto de sódio, e no mês de Novembro gotas nucleadas pelo aerossol cloreto de amónio.

Se houver um nevoeiro constituído por gotas nucleadas pelos quatro aerossóis estudados com iguais concentrações, e se estiver em processo de dissipação, pode-se concluir que as gotas nucleadas pelo sulfato de amónio e nitrato de amónio evaporarão mais facilmente pelo que, na fase final, o nevoeiro será constituído fundamentalmente por cloreto de sódio e cloreto de amónio, devido aos respectivos valores da energia livre de formação.

Pela análise do quadro 4.1 e anexo 6.2, verifica-se que a quantidade de aerossóis higroscópios presentes na atmosfera é, extremamente importante, nomeadamente no Inverno, já que é nesses meses que surgem mais situações de nevoeiro, provocando a estagnação desses aerossóis por cima desta cidade.

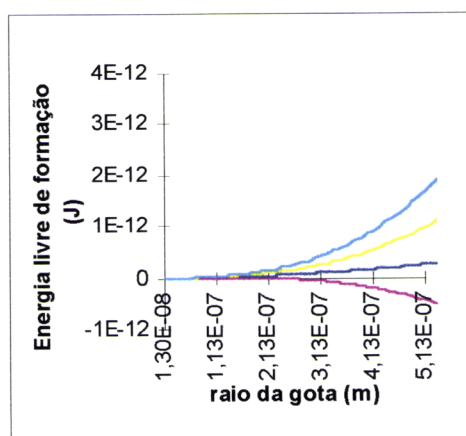
Este tipo de nevoeiros, além de lavar a atmosfera poderá ter implicações negativas no meio ambiente, afectando, nomeadamente, a qualidade de vida do Homem.

Como conclusão e recomendação final, deve ser salientado que o estudo do comportamento dos aerossóis que actuam como CCNs é da maior importância, já que têm implicação directa na previsão dos impactos que as indústrias que os geram podem ter na climatologia local. Esses impactos podem ser de várias ordens, nomeadamente ao nível da saúde pública, da degradação das construções e influências nocivas sobre a fauna e flora locais.

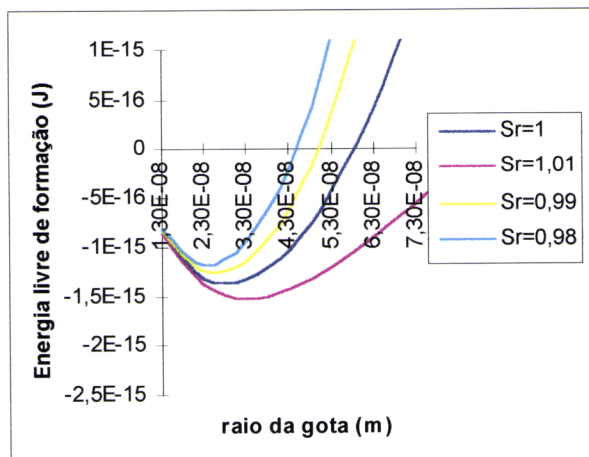
Como foi referido atrás, a generalização do presente estudo aos restantes tipos de aerossóis (CCNs) presentes na atmosfera das cidades portuguesas pode ser um elemento importante na previsão de impactos ambientais, colocando nas mãos dos decisores um instrumento privilegiado para a assessoria e decisão.

Anexos

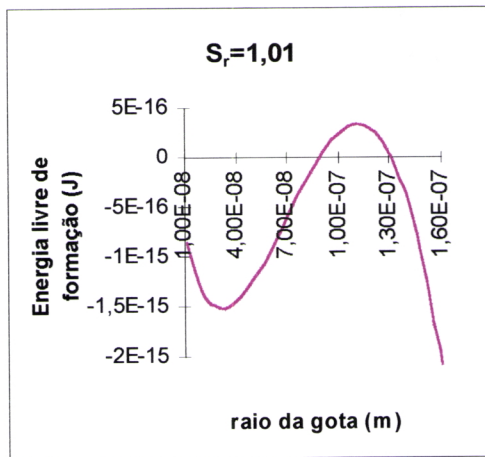
$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$$



a



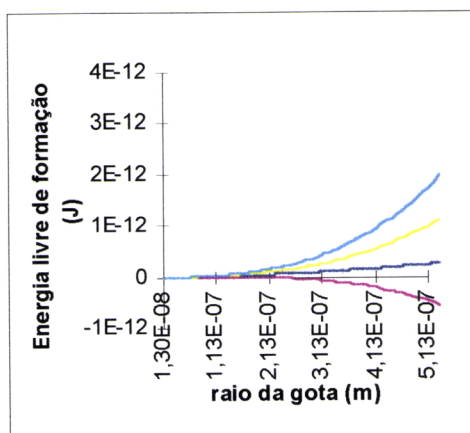
b



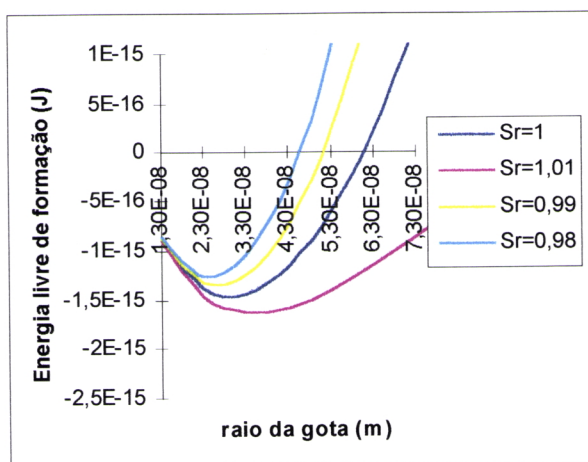
c

Figura 5.1.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

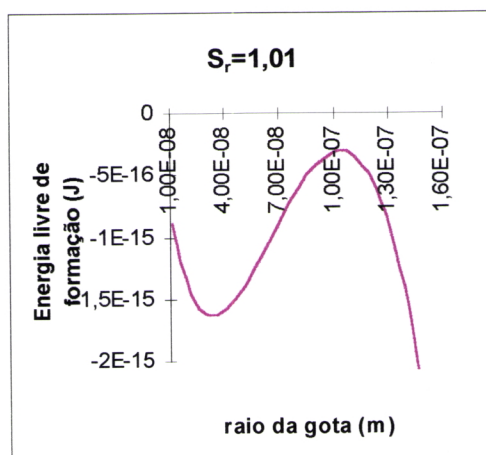
$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$$



a



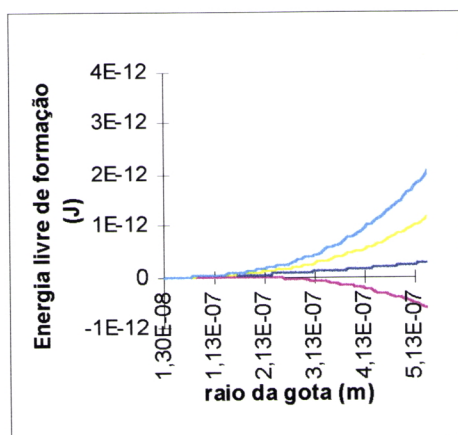
b



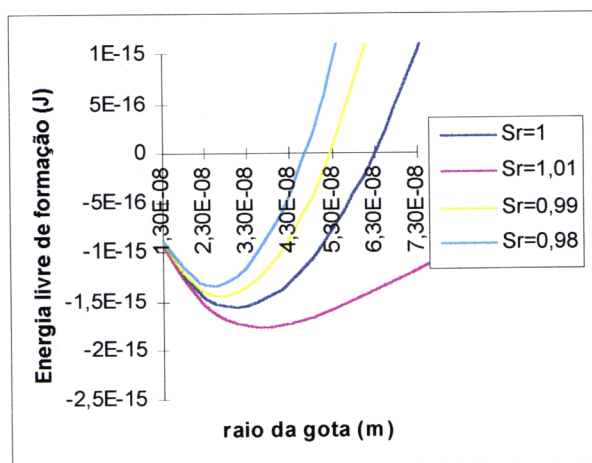
c

Figura 5.2.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

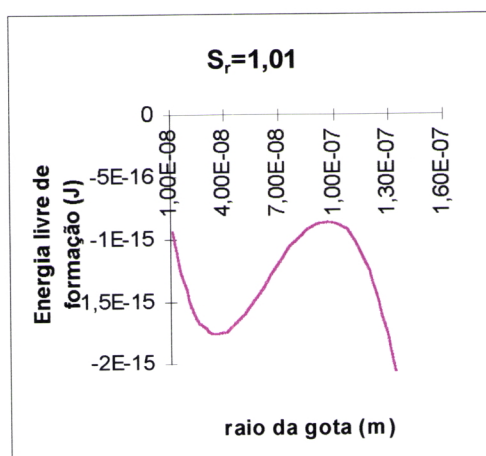
$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



a



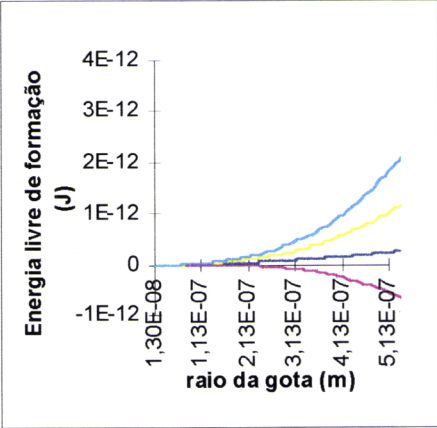
b



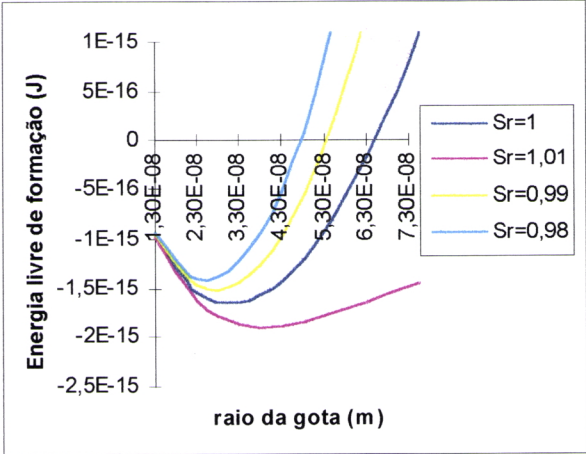
c

Figura 5.3.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

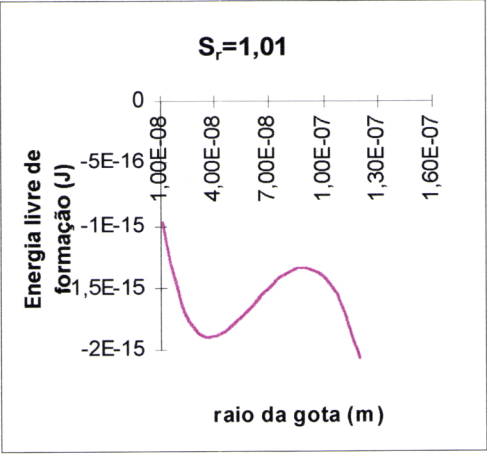
$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$



a



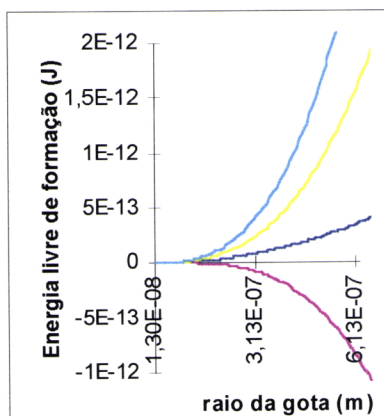
b



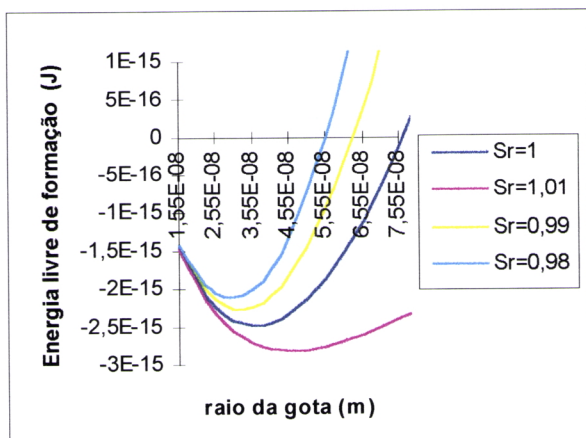
c

Figura 5.4.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

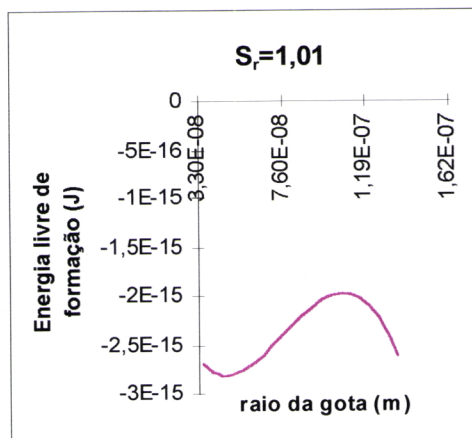
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$$



a



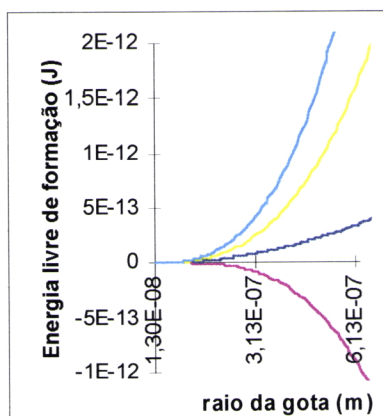
b



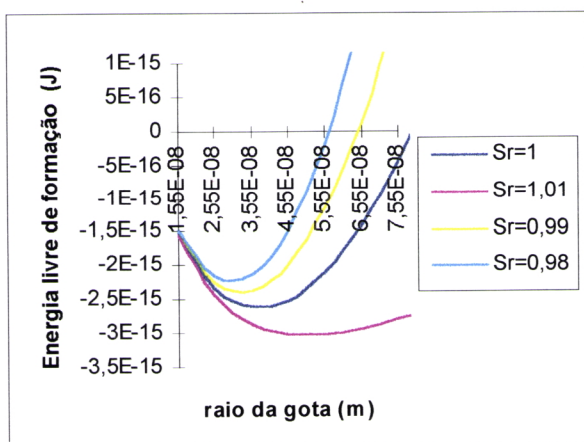
c

Figura 5.5.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

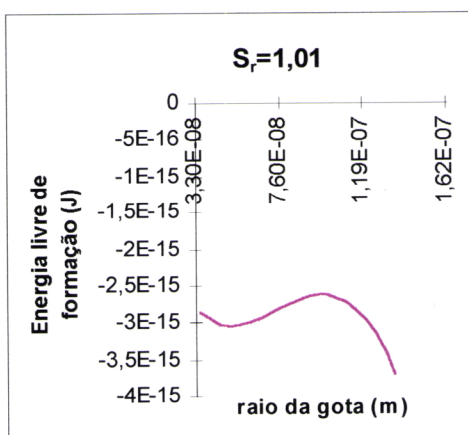
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$$



a



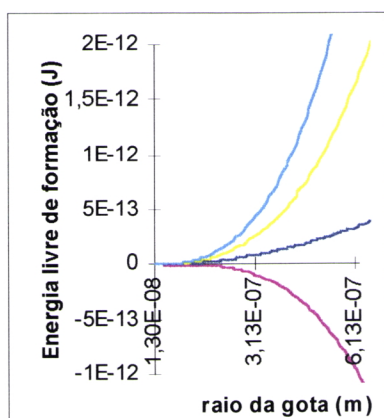
b



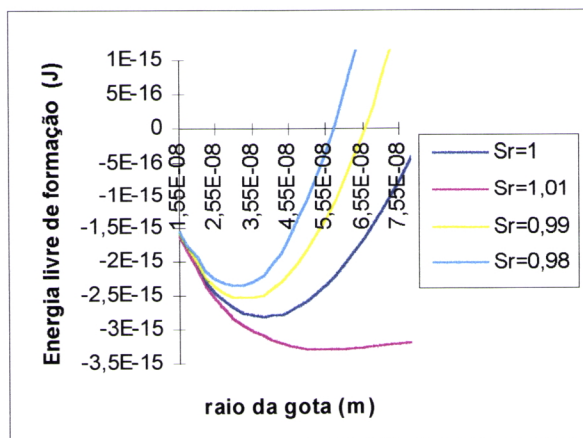
c

Figura 5.6.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

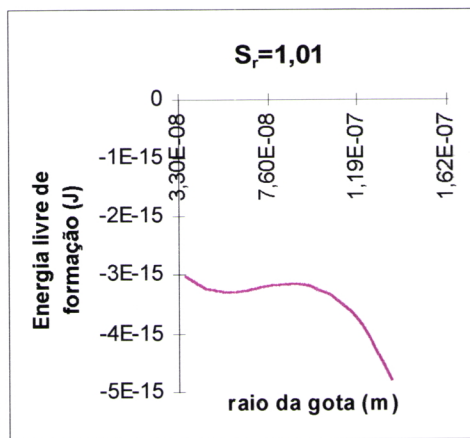
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



a



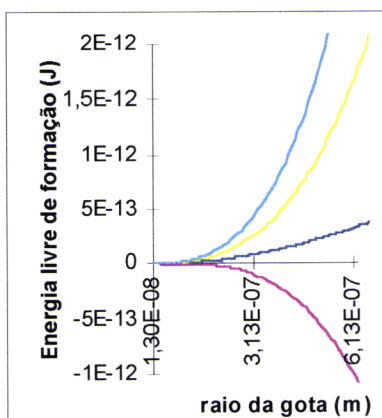
b



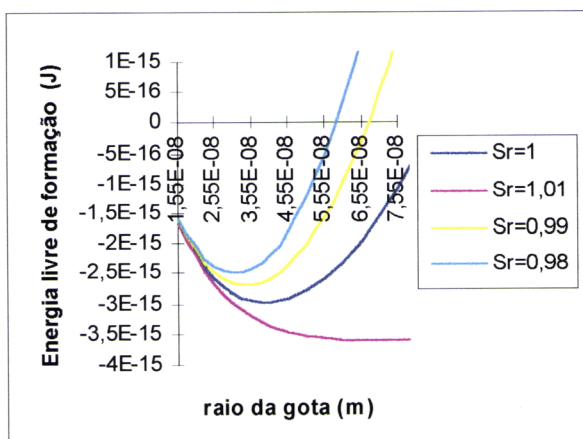
c

Figura 5.7.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

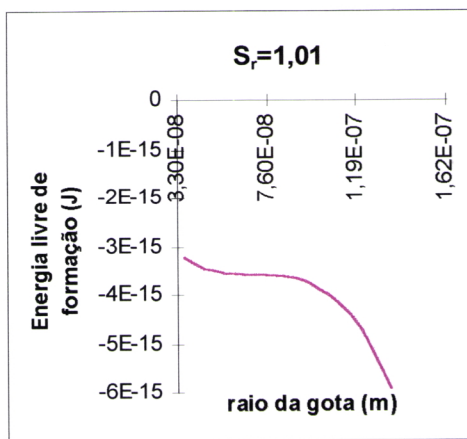
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$$



a



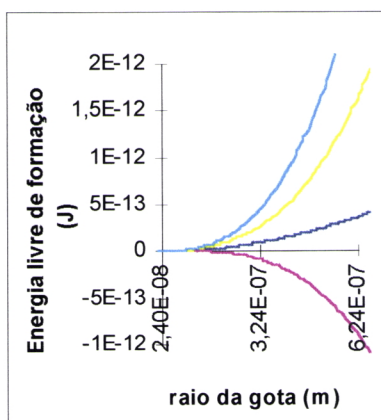
b



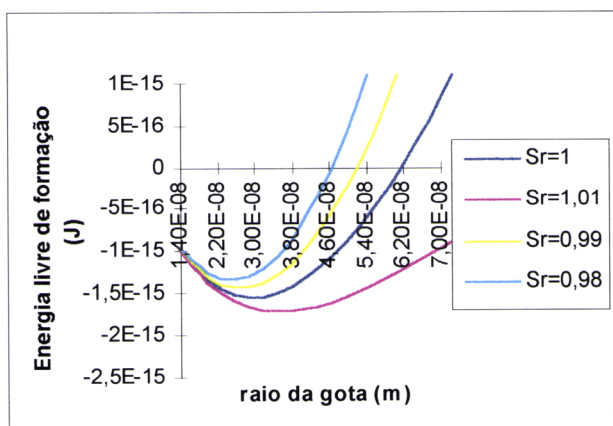
c

Figura 5.8.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a inexistência barreira de estabilidade.

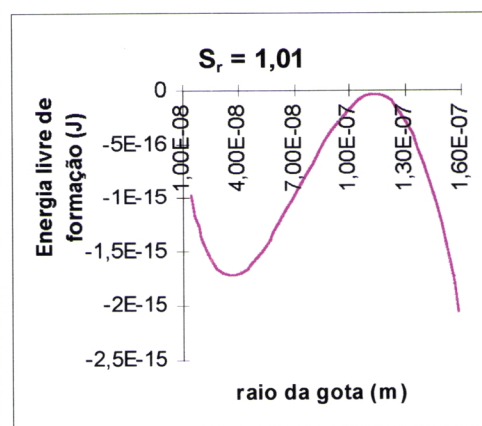
$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$$



a



b



c

Figura 5.9.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

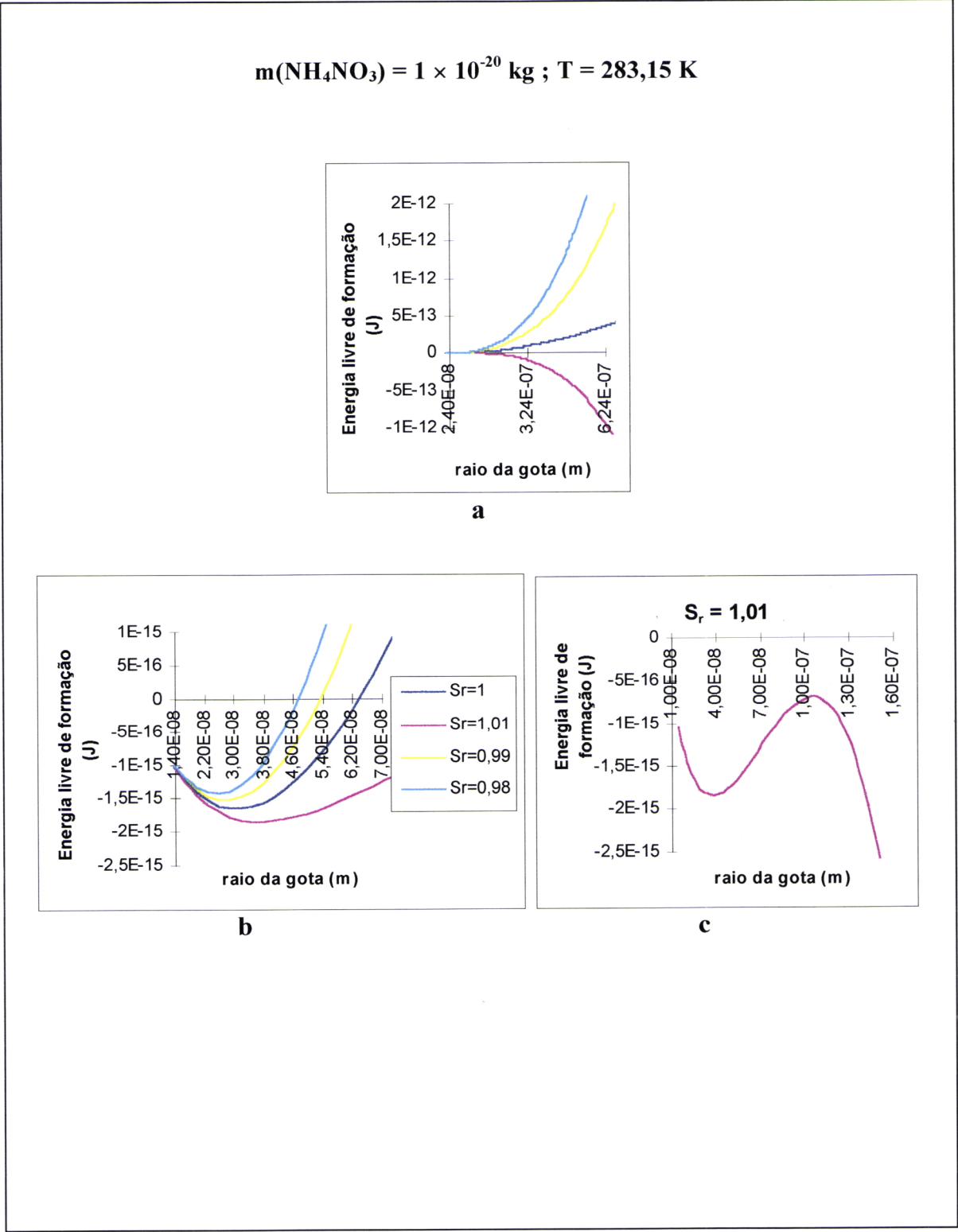
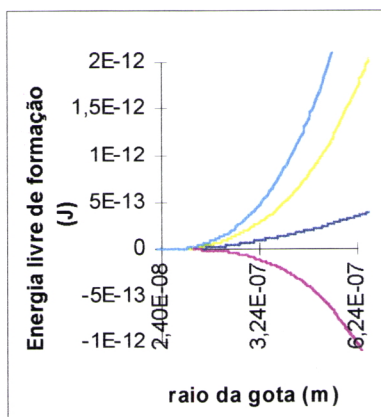
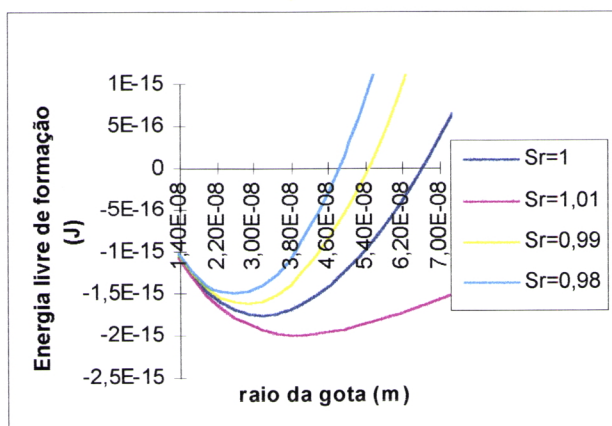


Figura 5.10.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

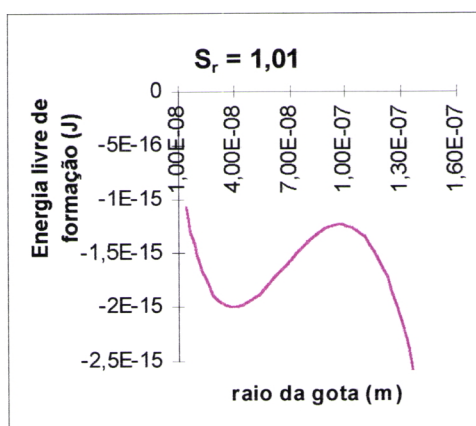
$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



a



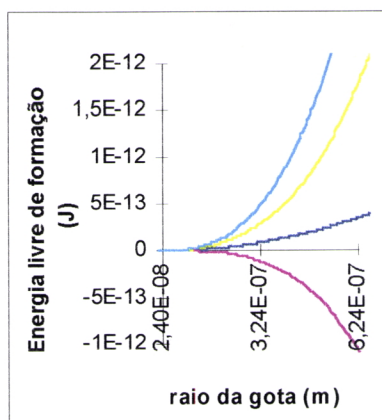
b



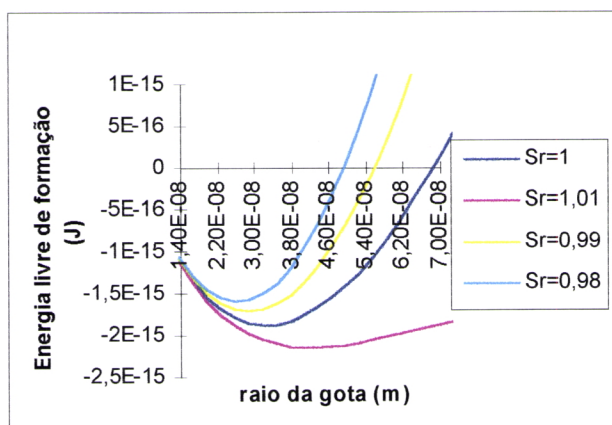
c

Figura 5.11.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

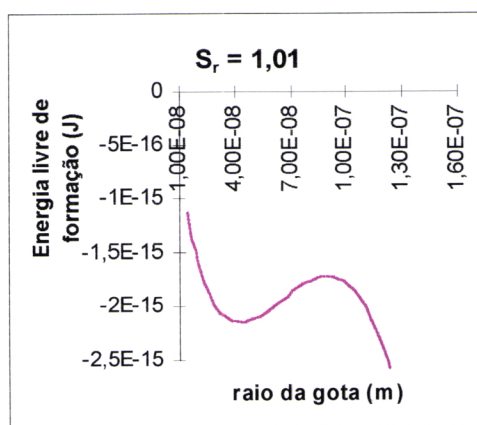
$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$$



a



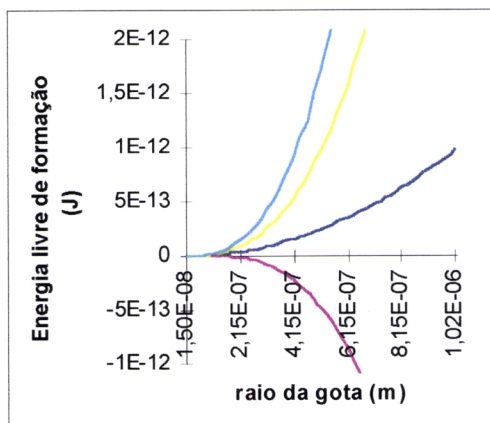
b



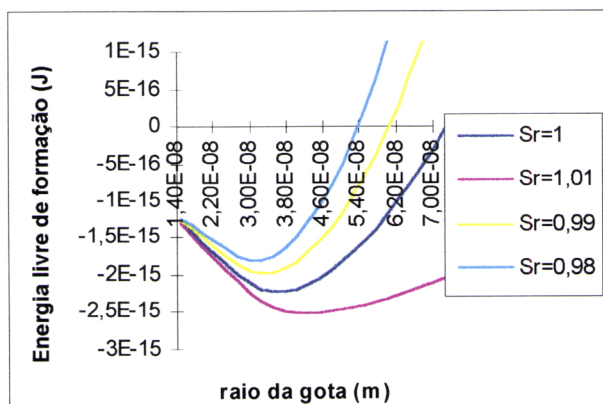
c

Figura 5.12.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

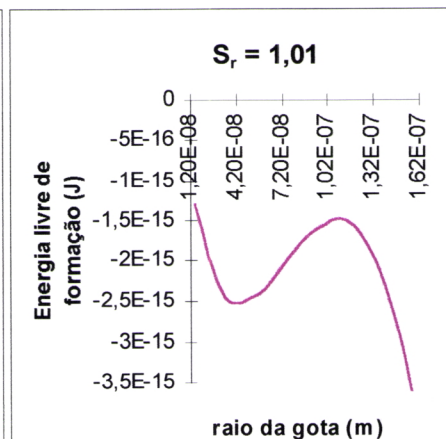
$$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$$



a



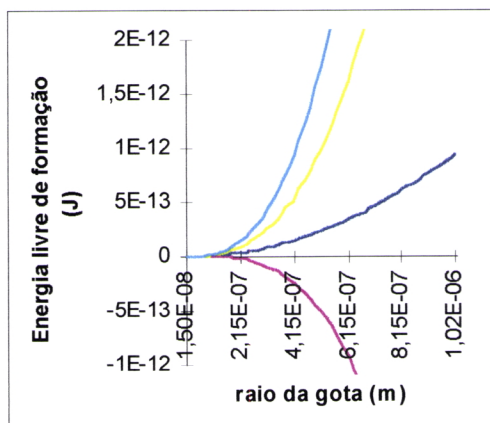
b



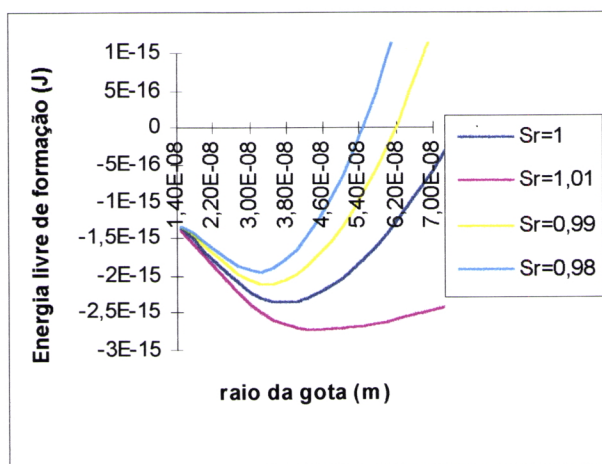
c

Figura 5.13.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

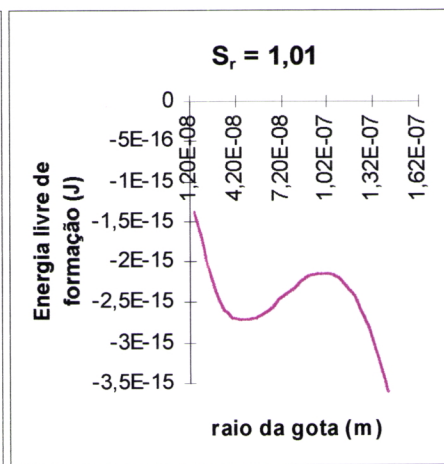
$$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$$



a



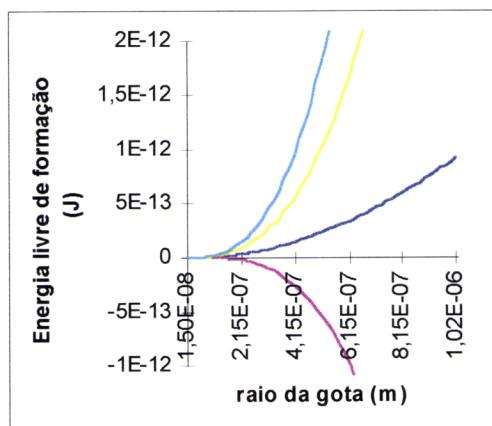
b



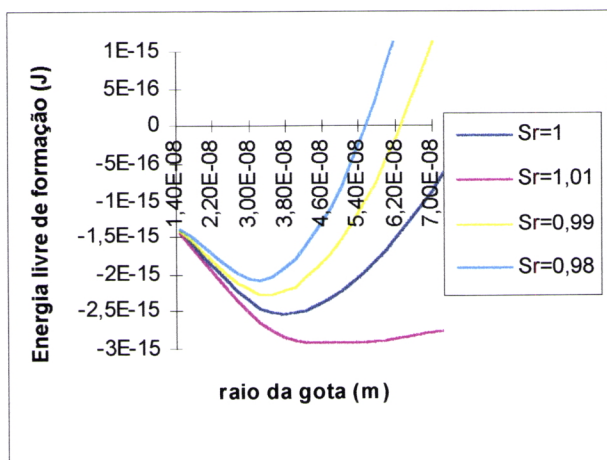
c

Figura 5.14.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

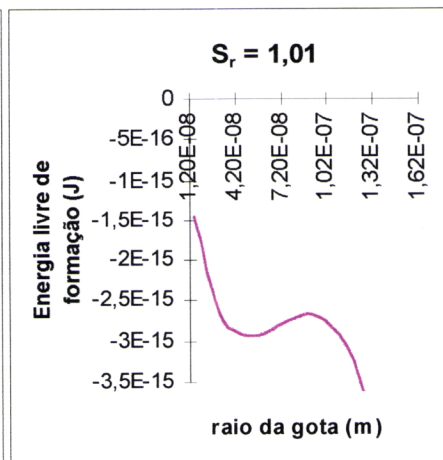
$$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



a



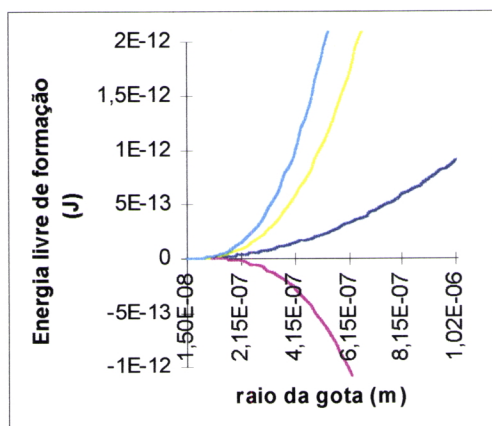
b



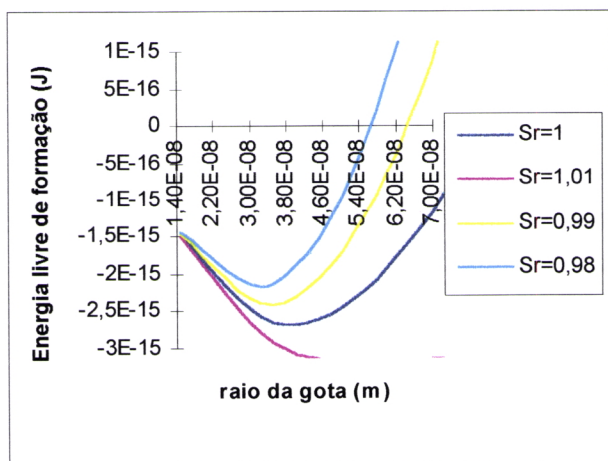
c

Figura 5.15.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

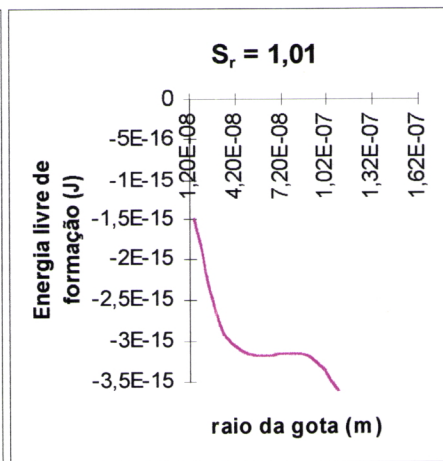
$$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$$



a



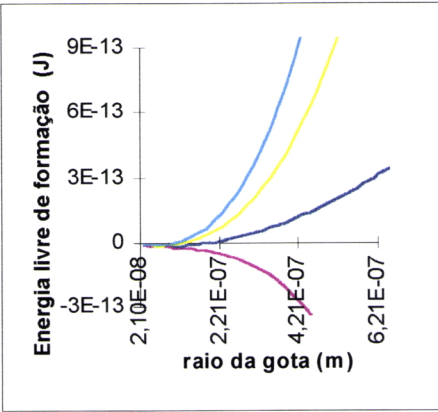
b



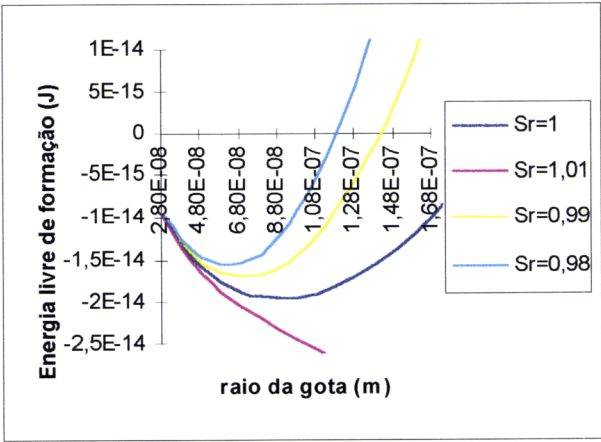
c

Figura 5.16.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio. **c)** Variação da energia livre de formação com o raio da gota, mostrando a barreira de estabilidade.

$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$



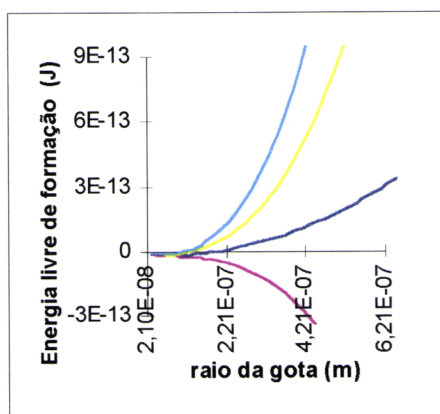
a



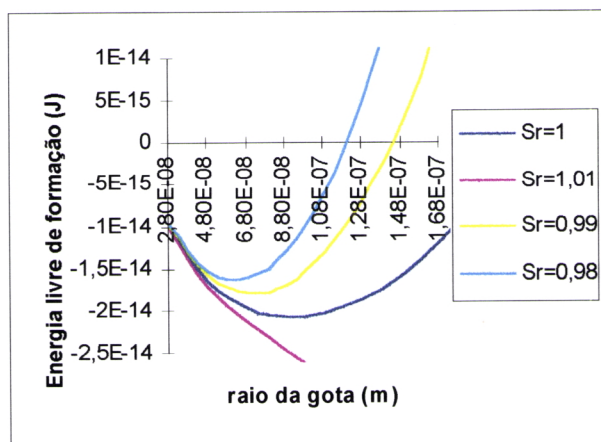
b

Figura 5.17.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$$



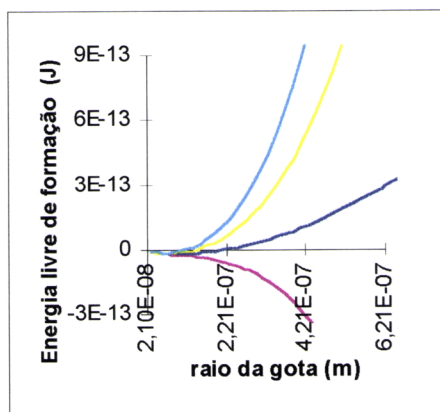
a



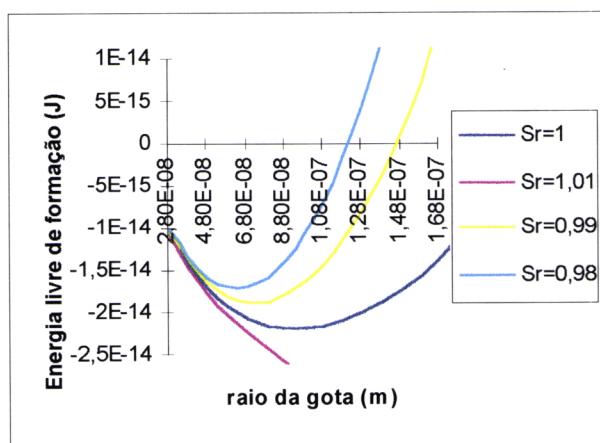
b

Figura 5.18.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



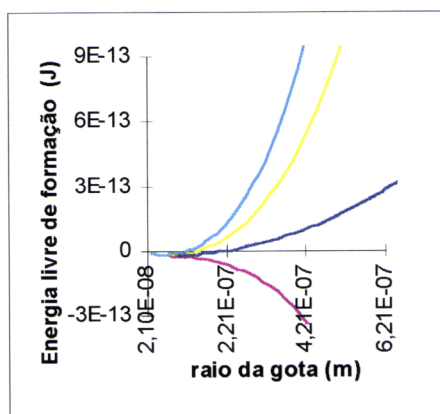
a



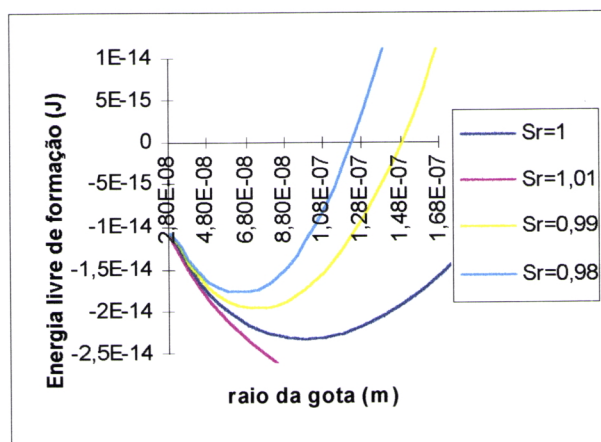
b

Figura 5.19.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$$



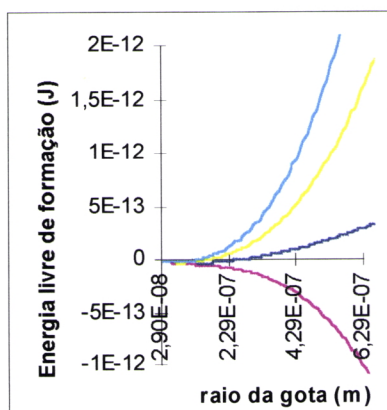
a



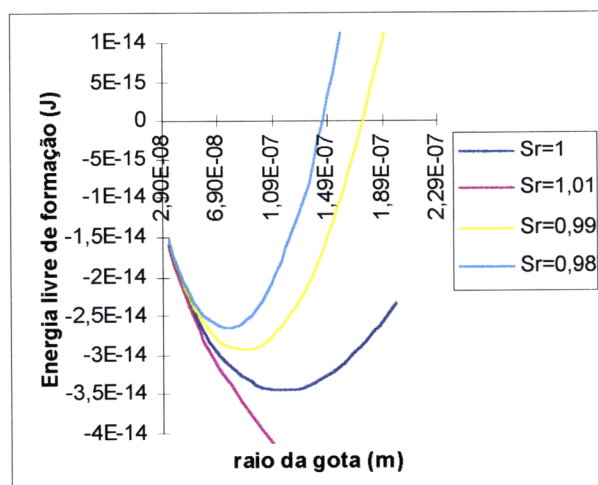
b

Figura 5.20.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, mostrando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$$



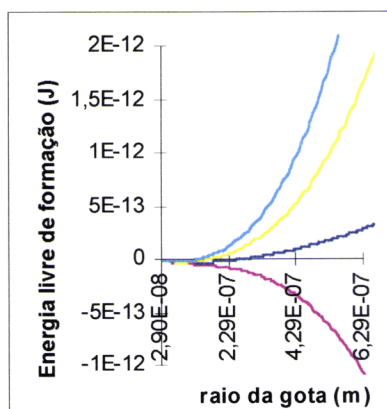
a



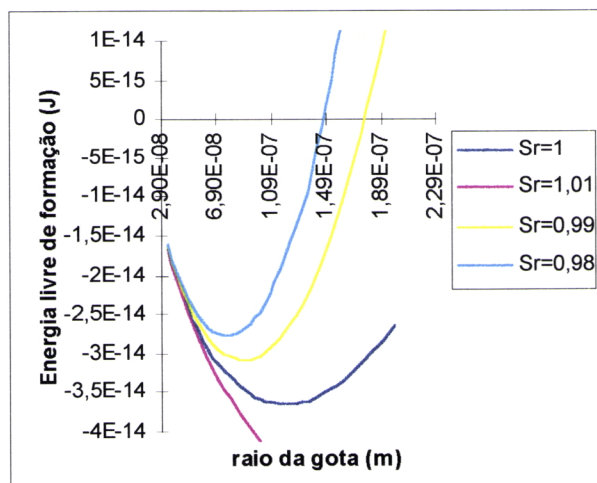
b

Figura 5.21.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$$



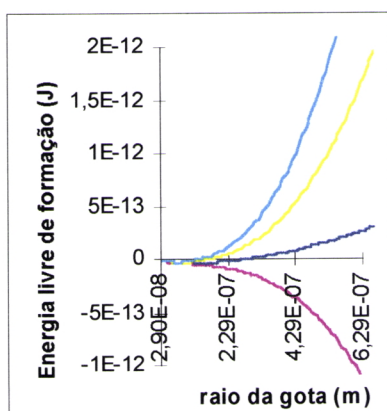
a



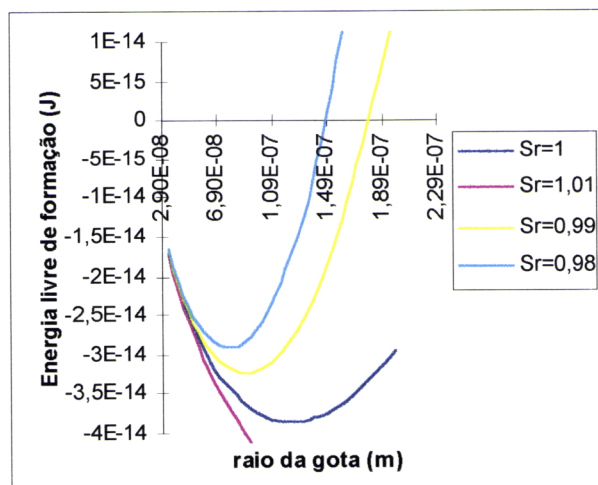
b

Figura 5.22.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



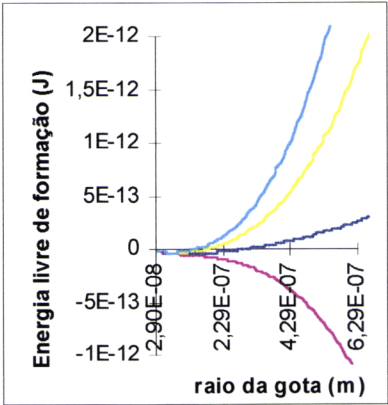
a



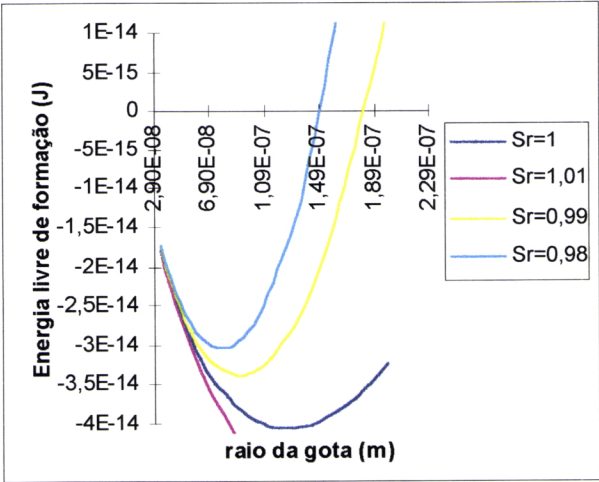
b

Figura 5.23.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$



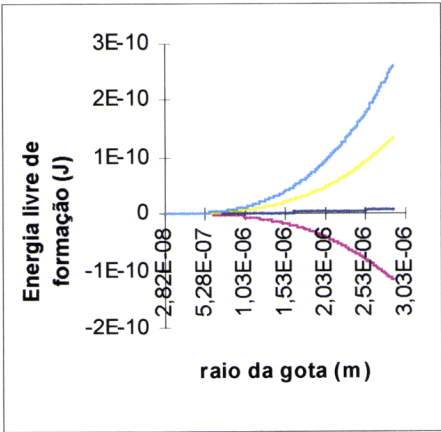
a



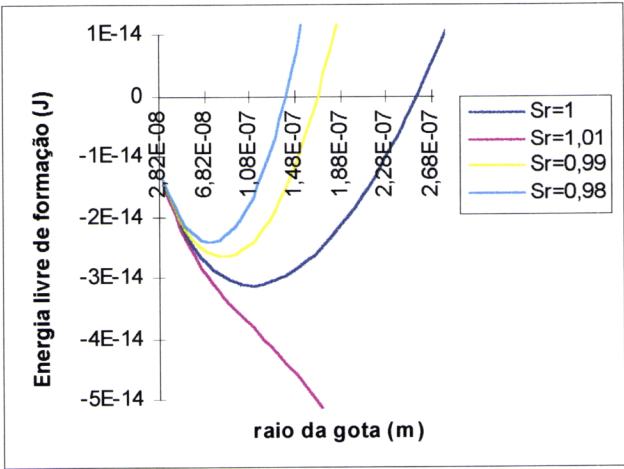
b

Figura 5.24.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-20} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$



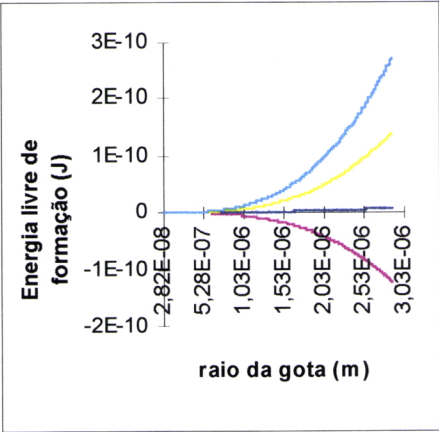
a



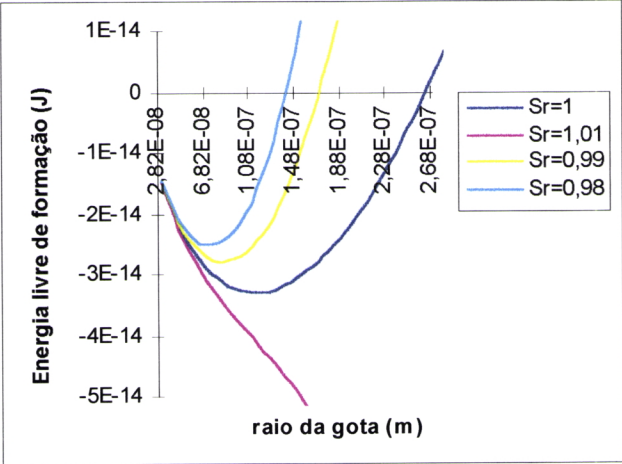
b

Figura 5.25.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$



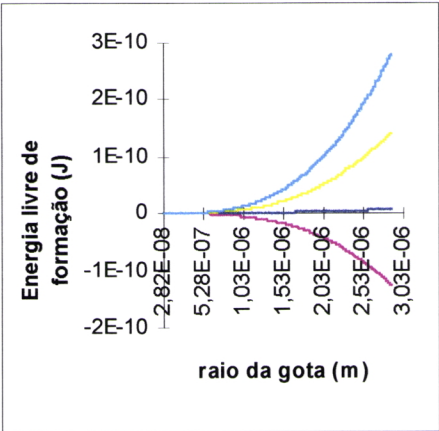
a



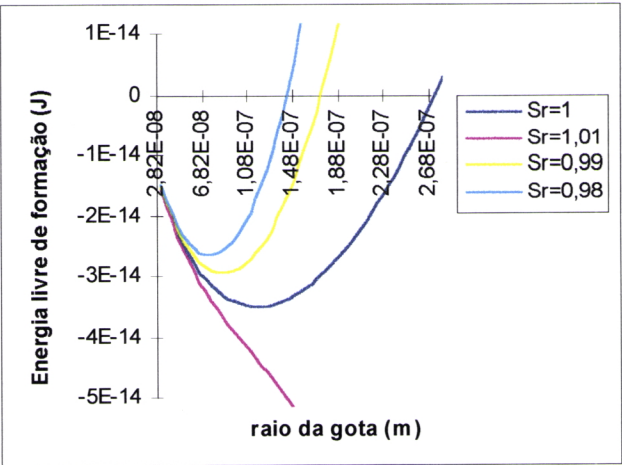
b

Figura 5.26.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$



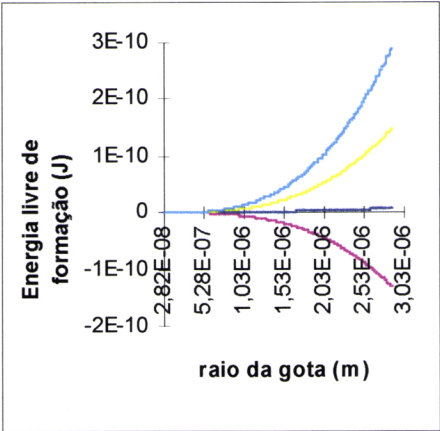
a



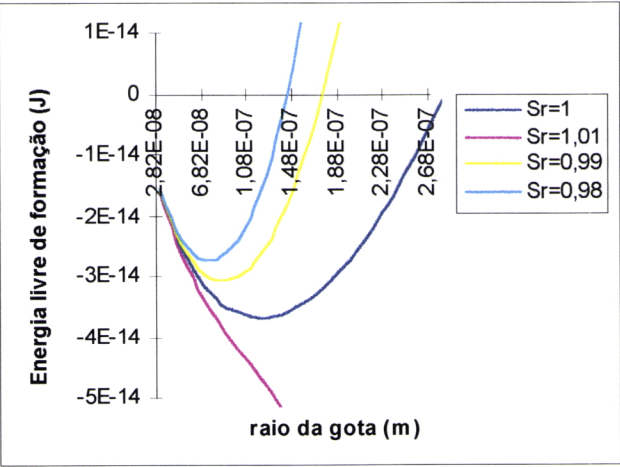
b

Figura 5.27.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$m(\text{NaCl}) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$



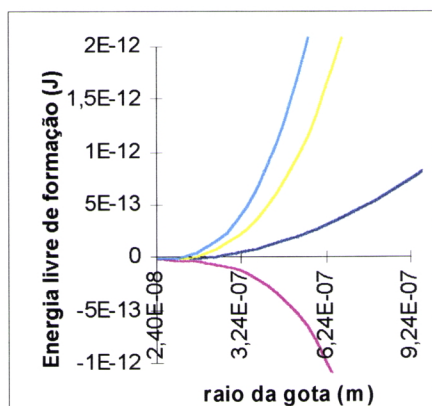
a



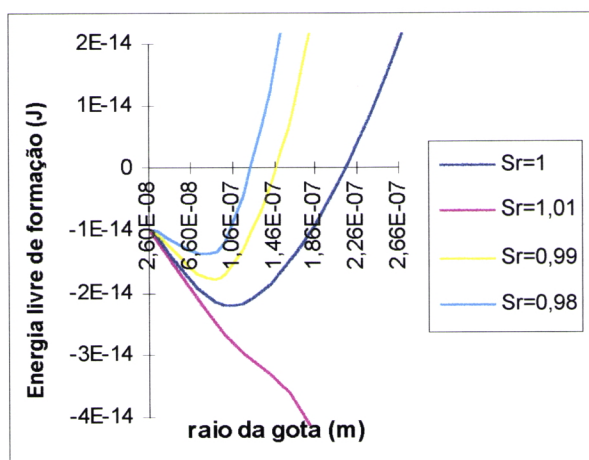
b

Figura 5.28.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r, mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 273,15 \text{ K}$$



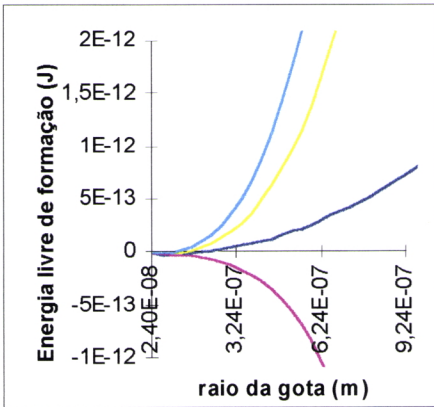
a



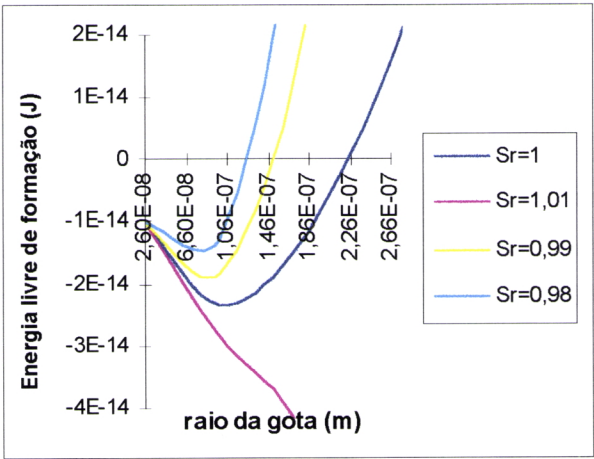
b

Figura 5.29.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 283,15 \text{ K}$



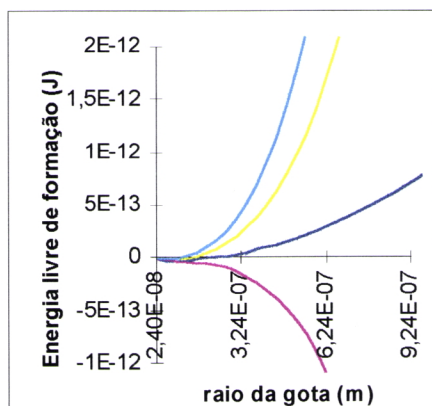
a



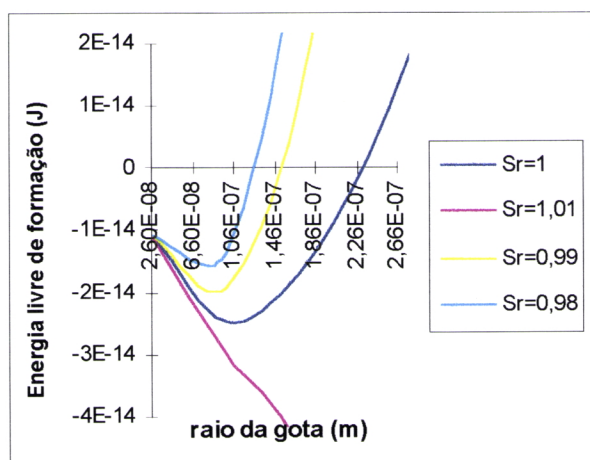
b

Figura 5.30.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 293,15 \text{ K}$$



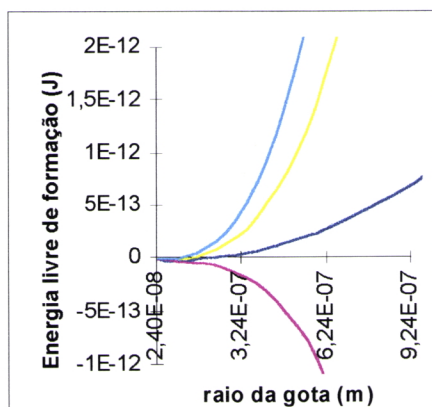
a



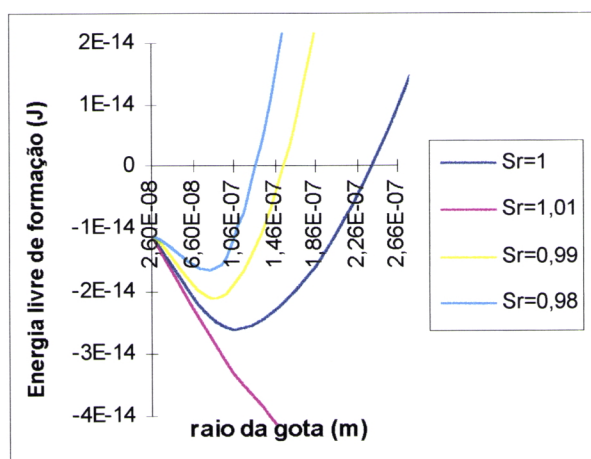
b

Figura 5.31.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \times 10^{-19} \text{ kg} ; T = 303,15 \text{ K}$$



a



b

Figura 5.32.A - a) Variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota. **b)** Mudança de escala (ampliação) do gráfico anterior para menor r , mostrando a variação da energia livre de formação da gota com o raio da gota para quatro razões de saturação, e evidenciando o valor mínimo da energia livre de formação no ponto de equilíbrio.

Hora (h)		3		6		12		18	
Mês	Dia	U (%)	C	U (%)	C	U (%)	C	U (%)	C
Jan	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fev	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mar	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abr	1	98,0	10,0	98,0	10,0	-	-	-	-
Mai	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jun	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jul	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ago	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Set	19 20	-	-	98,1 98,0	10,0 10,0	-	-	-	-
Out	31	-	-	99,0	10,0	-	-	-	-
Nov	8	99,0	10,0	98,1	10,0	-	-	-	-
Dez	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Quadro 6.1.A - Ocorrência de nevoeiro/neblina, a horas sinópticas para diferentes meses do ano de 1990, na cidade de Faro (dados cedidos pelo Instituto de Meteorologia). U é a humidade relativa e C é a situação da existência de neblina ou de nevoeiro (10 significa neblina, entre 40 a 49 significa nevoeiro, correspondendo 40 a nevoeiro leve e 49 a nevoeiro cerrado).

Hora (h)		3		6		9		12	
Mês	Dia	U (%)	C	U (%)	C	U (%)	C	U (%)	C
Jan	2	-	-	100,0	40,0	-	-	-	-
	3	100,0	47,0	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	100,0	43,0
	5	-	-	-	-	100,0	47,0	-	-
	6	100,0	41,0	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	100,0	47,0	100,0	43,0
	11	-	-	-	-	100,0	41,0	-	-
	12	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	43,0	100,0	45,0
	14	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0
	15	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	43,0
	16	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0
	17	100,0	43,0	-	-	-	-	-	-
	18	100,0	45,0	100,0	43,0	100,0	45,0	100,0	45,0
	20	-	-	100,0	10,0	100,0	40,0	-	-
	21	-	-	98,0	10,0	-	-	-	-
	23	100,0	47,0	100,0	45,0	-	-	-	-
Fev	8	-	-	-	-	100,0	45,0	-	-
	20	-	-	98,6	10,0	100,0	47,0	-	-
	21	-	-	100,0	47,0	100,0	43,0	-	-
Mar	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mai	27	-	-	100,0	47,0	-	-	-	-
Jun	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jul	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ago	24	-	-	100,0	47,0	-	-	-	-
Set	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Out	1	-	-	-	-	100,0	42,0	-	-
	4	100,0	43,0	100,0	41,0	-	-	-	-
	19	-	-	100,0	42,0	-	-	-	-
Nov	9	100,0	45,0	-	-	-	-	-	-
	12	-	-	100,0	42,0	100,0	47,0	-	-
	13	100,0	47,0	100,0	45,0	100,0	45,0	-	-
	15	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	43,0	100,0	45,0
	16	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0	-	-
	18	100,0	46,0	-	-	-	-	-	-
	19	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0	100,0	45,0
	20	100,0	45,0	-	-	-	-	-	-
Dez	25	-	-	-	-	100,0	47,0	-	-

Quadro 6.2.A - Ocorrência de nevoeiro/neblina, a horas sinópticas para diferentes meses do ano de 1990, na cidade de Bragança (dados cedidos pelo Instituto de Meteorologia). U é a humidade relativa e C é a situação da existência de neblina ou de nevoeiro (10 significa neblina, entre 40 a 49 significa nevoeiro, correspondendo 40 a nevoeiro leve e 49 a nevoeiro cerrado).

Referências bibliográficas

- [1] Twohy, C. H. and Hudson, J. G.: *Measurements of Cloud Condensation Nuclei Spectra within Maritime Cumulus Cloud Droplets: Implications for Mixing Processes*, Journal of Applied Meteorology **34**, p. 815 (1995).
- [2] Ref. 1, p. 815.
- [3] Ref. 1, pp. 815-818.
- [4] Baechmann, K.; Ebert, P.; Haag, I. and Prokop, T.: *The Chemical Content of Raindrops as a Function of Drop Radius - I. Field Measurements at the Cloud Base and Below the Cloud*, Atmospheric Environment **30**, pp. 1019-1025 (1996).
- [5] Chen, J.: *Theory of Deliquescence and Modified Köhler Curves*, Journal of the Atmospheric Sciences **51**, p. 3505 (1994).
- [6] Pruppacher, H. R. and Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation* (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997), p. 3.
- [7] Ref. 6, p. 3.
- [8] Ref. 6, p. 3.
- [9] Ref. 6, p. 3.
- [10] Ref. 6, p. 3.
- [11] Ref. 6, p. 3.
- [12] Ref. 6, p. 3.
- [13] Ref. 6, p. 3.
- [14] Ref. 6, p. 3.
- [15] Ref. 6, p. 4.
- [16] Ref. 6, p. 4.
- [17] Ref. 4.

- [18] Ebert, P.; Baechmann, K.; Frank, G. and Tschiersch, J.: *The Chemical Content of Raindrops as a Function of Drop Radius, Part III: A New Method to Measure the Mean Aerosol Particle Size of Different Inorganic Species in the Atmosphere*, Atmospheric Environment **31**, pp. 247- 251 (1997).
- [19] Ref. 6, p. 6.
- [20] Ref. 6, p. 6.
- [21] Ref. 6, p. 6.
- [22] Ref. 6, p. 6.
- [23] Ref. 6, p. 6.
- [24] Ref. 6, p. 594 - 596.
- [25] Young, K. C. and Warren, A. J.: *A Reexamination of the Derivation of the Equilibrium Supersaturation Curve for Soluble Particles*, Journal of the Atmospheric Sciences **49**, p. 1138 (1992).
- [26] Ref. 25, p. 1138.
- [27] Ref. 25, pp. 1138 - 1143.
- [28] Konopka, P.: *A Reexamination of the Derivation of the Equilibrium Supersaturation Curve for Soluble Particles*, Journal of the Atmospheric Sciences **53**, p. 3157 (1996).
- [29] Ref. 28, p. 3157.
- [30] Ref. 28, pp. 3157 - 3162.
- [31] Callen, H. B.: *Termodinamica*, (AC, Madrid, 1981), pp. 36 - 38.
- [32] Ref. 31, pp. 30 - 38.
- [33] Ref. 31, pp. 128 - 133.
- [34] Ref. 31, pp. 30.
- [35] Waldram, J. R.: *The Theory of Thermodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985), p. 154.
- [36] Fletcher, N. H.: *Van der Waals' equation and Nucleation Theory*, Eur. J.

Physics **14**, pp. 29 - 35, (1993).

[37] Ref. 36, p. 29.

[38] Ref. 36, p. 29.

[39] Fermi, E.: *Termodinâmica* (Almedina, Coimbra, 1973), p. 64.

[40] Ref. 31, p. 144.

[41] Reis, H.: *Textos de Termodinâmica*, Universidade de Évora, 1995 , p. 31.

[42] Ref. 41, p. 32.

[43] Ref. 6, p. 128.

[44] Ref. 6, p. 130.

[45] Ref. 6, p. 130.

[46] Pruppacher, H. R. and Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation* (D. Reidel Publishing Company, Netherlands, 1980), p. 104.

[47] Ref. 6, p. 133.

[48] Ref. 6, p. 133.

[49] Ref. 6, p. 134.

[50] Ref. 6, p. 134.

[51] Ref. 6, p. 134.

[52] Ref. 6, p. 134.

[53] Ref. 6, p. 134.

[54] Young, K. C.: *Microphysical Processes in Clouds* (Oxford University Press, New York, 1993), pp. 50 - 51.

[55] Ref. 25, p. 1140.

[56] Kreidenweis, S. M.: *Atmospheric Aerosol Research in the U. S.: 1991 - 1994*, Reviews of Geophysics, supplement, pp. 775 - 784 (1995).

[57] Ref. 56.

[58] Ref. 25, pp. 1138 - 1143.

[59] Ref. 25, pp. 1138 - 1143.

- [60] Ogren, J. A.; Heintzenberg, J.; Zuber, A.; Noone, K. J. and Charlson, R. J.: *Measurements of the Size-Dependence of Solute Concentration in Cloud Droplets*, *Tellus* **41B**, pp. 24-31 (1989).
- [61] Hudson, J. G.: *Cloud Condensation Nuclei*, *Journal of Applied Meteorology* **32**, pp. 596-607 (1993).
- [62] Ref. 25, pp. 1138 - 1143.

Bibliografia adicional consultada

Baechmann, K.; Ebert, P.; Haag, I.; Prokop, T. and Steigerwald, K.: *The Chemical Content of Raindrops as a Function of Drop Radius - II. Field Experimental Study on the Scavenging of Marked Aerosol Particles by Raindrops Sampled as a Function of Drop Size*, Atmospheric Environment **30**, pp. 1027-1033 (1996).

Bailyn, M.: *A Survey of Thermodynamics* (American Institute of Physics, New York, 1994).

Castellon, G. W.: *Físico-Química - 1* (Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1973).

Easter, R. C. and Peters, L. K.: *Binary Homogeneous Nucleation: Temperature and Relative Humidity Fluctuations, Nonlinearity, and Aspects of New Particle Production in the Atmosphere*, Journal of Applied Meteorology **33**, pp. 775-784 (1994).

Fletcher, N. H.: *Van der Waals' equation and Nucleation Theory*, Eur. J. Phys. **14**, pp. 29-35 (1993).

Fukuta, N. and Wagner, P.: *Nucleation and Atmospheric Aerosols* (A. Deepack Publishing, Virginia, U.S.A, 1992).

Katz, J. L. and Chakanov, J. A.: *Nucleation and Atmospheric Aerosols - The Accuracy of Nucleation Theory* (A. Deepack Publishing, Virginia, U.S.A, (1992).

Moore, W. J.: *Físico-Química - 1* (Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1976).

Novakov, T.; Rivera-Carpio, C.; Penner, J. E. and Rogers, C. F.: *The Effect of Anthropogenic Sulphate Aerosols on Marine Cloud Droplet Concentration*, *Tellus* **46B**, pp. 132-141 (1994).

Oguz, H. N. and Prosperetti, A.: *Surface-Tension Effects in the Contact of Liquid Surfaces*, *J. Fluid. Mech.*, **203**, pp. 149-171 (1989).

Pellicer, J.; Manzanares, J. A. and Mafé, S.: *The Physical Description of Elementary Surface Phenomena: Thermodynamics versus Mechanics*, *Am. J. Phys.*, **63**, pp. 542-547 (1995).

Rosinski, J.; Nagamoto, C. T. and Grandrud, B. W.: *Nature of Atmospheric Condensation Nuclei*, *Meteorol. Rdsch.*, **34**, pp. 47-51 (1981).

Shaw, G. E.: *Aerosol Size - Temperature Relationship*, *Geophysical Research Letters*, **15**, pp. 133-135 (1988).

Van Ness, H. C. and Abbott, M. M.: *Termodinâmica* (Editora McGraw-Hill, Portugal, 1992).

Wayne, R. P.: *Chemistry of Atmospheres* (Oxford Science Publications, Oxford, 1991).