

ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE UMA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO SUDESTE DO BRASIL

Patrícia Lopes de Oliveira* e Bernardino Ribeiro Figueiredo

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, R. João Pandiá Calógeras, 51, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Arnaldo Alves Cardoso

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Prof. Francisco Degni, 55, 14800-900 Araraquara – SP, Brasil

Rômulo Simões Angélica

Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, 1, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Recebido em 11/7/12; aceito em 7/11/12; publicado na web em 28/2/13

TRACE ELEMENTS IN ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER FROM AN AGRO-INDUSTRIAL REGION IN SOUTHEASTERN BRAZIL. Trace element concentrations were measured in atmospheric particulate matter collected in 2009 and 2010, in a Brazilian region influenced by pre-harvest burning of sugar cane crops. For coarse particles, high concentrations of Al, Fe, K and Ca suggested that re-suspended soil dust was the main source of aerosol trace elements, subsequently confirmed by XRD analysis. High levels of K, Zn, As, Cd and Pb were found in fine particles, confirming the contribution of biomass burning and vehicle emissions, whereas Na, Al, K, Fe and Zn were the representative elements in ultrafine particles, influenced by a diversity of sources.

Keywords: trace elements; atmospheric particulate matter; biomass burning.

INTRODUÇÃO

A atmosfera é majoritariamente composta de nitrogênio e oxigênio que, juntos, correspondem a aproximadamente 99% da sua composição. Os componentes minoritários são gases, como o argônio e o dióxido de carbono, e material particulado atmosférico (MPA).¹ Mesmo como componentes minoritários, possuem um papel importante na modificação das propriedades químicas e físicas da atmosfera. O MPA, por exemplo, pode afetar a visibilidade,¹ a saúde humana,^{2,3} mobilizar macronutrientes em larga escala⁴ e é capaz de atuar como núcleo de condensação de nuvens na presença de supersaturação de vapor d'água.¹

Os diferentes tamanhos de MPA geralmente estão relacionados com fontes distintas e apresentam uma composição química diversificada.⁵⁻⁷ Processos químicos que ocorrem na atmosfera e processos de combustão favorecem a formação de particulados mais finos do MPA. Processos físicos, como a ressuspensão de poeiras de solos, transferem principalmente partículas grossas para a atmosfera.^{8,9} Desta forma, a determinação da composição de MPA em diferentes faixas de tamanho é importante para se conhecer o tipo e a intensidade das fontes de emissão que atuam em uma determinada região.

Estudos realizados sobre a composição química dos componentes minoritários da atmosfera da região agroindustrial no interior do Estado de São Paulo apontaram a queima da palha da cana-de-açúcar como uma das principais fontes de contaminantes durante o período de safra, além da ressuspensão de poeiras do solo causada pela ação dos ventos e pelos maquinários agrícolas. O Estado de São Paulo é responsável por cerca de 60% da produção de cana-de-açúcar do Brasil.¹⁰ O Governo do Estado de São Paulo, em 2002, através do Decreto nº 47.700 estabeleceu a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar, devendo a eliminação da queima da palha ocorrer até 2021 em áreas mecanizáveis e até 2031 em áreas não mecanizáveis, com declividade superior a 12% e/ou menor que 150 ha. Posteriormente, a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), representando a indústria paulista produtora de açúcar e etanol, e o

Governo do Estado de São Paulo assinaram, em 2007, o protocolo no qual a eliminação da queima é antecipada em áreas mecanizáveis para 2014 e em 2017 para outras áreas.

No momento, a atmosfera da região está em um processo de mudanças, tanto na qualidade, quanto na quantidade das emissões que ocorrem, devido ao processo de colheita da cana-de-açúcar. Com o intuito de avaliar tais mudanças, a caracterização do MPA tem sido realizada para determinar a sua composição quanto a fons solúveis,¹¹ carbono orgânico solúvel em água¹² e gases precursores de partículas finas.¹³

Apesar do volume de informação disponível, ainda são escassos os dados sobre composição de elementos traço presentes no MPA do interior do Estado de São Paulo. Como alguns destes elementos podem ser provenientes de fontes específicas, o conhecimento da distribuição do MPA juntamente com a concentração destes elementos nas diferentes faixas de tamanho é importante devido à possibilidade de indicar fontes e o tempo de permanência na atmosfera,¹⁴ além de possibilitar prever efeitos devido à sua toxicidade.

O presente trabalho apresenta a composição de elementos traço presentes no MPA de uma importante região agroindustrial do interior do Estado de São Paulo, a distribuição desses elementos em função do tamanho das partículas e da sazonalidade (períodos de safra e entressafra), bem como a indicação das prováveis fontes de emissão desses elementos.

PARTE EXPERIMENTAL

O presente estudo foi realizado na cidade de Araraquara (Figura 1S, material suplementar), localizada na região central do Estado de São Paulo. A amostragem de material particulado foi realizada no topo do prédio do Instituto de Química da UNESP (21°47'31" de latitude e 48°10'52" de longitude), localizado na borda oeste da cidade de Araraquara, à margem da Rodovia Washington Luís, por onde trafegam aproximadamente 12000 veículos por dia. A temperatura média da cidade é de 16 °C no inverno e de 30 °C no verão,¹⁵ com uma velocidade média dos ventos de 3 m s⁻¹.¹¹ A área destinada ao cultivo da cana-de-açúcar corresponde a aproximadamente 50%

*e-mail: patricia_lopes13@yahoo.com.br

dos 1.312 km² da área territorial do município,¹⁶ e as plantações mais próximas estão localizadas aproximadamente a 2 km de distância do local de amostragem. O material particulado foi coletado em filtros de policarbonato (GTTP04700, Millipore), usando-se um *Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor* – MOUDI (MSP Corporation, EUA), que segrega os particulados em 12 estágios (50% de eficiência de corte), de acordo com o tamanho aerodinâmico (μm): >18,6; 18,6-10,2; 10,2-6,4; 6,4-3,2; 3,2-1,9; 1,9-1,0; 1,0- 0,58; 0,58-0,33; 0,33-0,19; 0,19-0,1; 0,1-0,063 e <0,063. Foram realizadas 5 coletas no período de agosto a setembro de 2009 (período de safra) e 5 coletas entre janeiro e fevereiro de 2010 (período de entressafra). Cada coleta se estendeu por um período contínuo de 7 dias, com fluxo de ar de 28 L min⁻¹. Para o controle de contaminação de amostras, foram utilizados filtros para branco de coleta. Estes filtros foram transportados até o local de coleta, juntamente com os filtros a serem amostrados e ficavam expostos no ambiente durante a troca dos filtros.¹⁷

Para a determinação da massa do material particulado coletado, os filtros foram pesados antes e depois da coleta da amostra, usando-se uma balança Mettler Toledo AX26, com sensibilidade de 1 μg , de acordo com o protocolo internacional ISO/CD 15767.⁴

Amostras de MPA coletado para testes foram utilizadas para a otimização dos procedimentos de extração e digestão do material particulado. Para a extração dos elementos traço presentes no MPA, foram utilizados reagentes purificados por subebulição. Cada um dos filtros de policarbonato foi colocado individualmente num tubo de centrífuga, ao qual foram adicionados 5 mL de solução acetona (Synth, 99,5%) e HNO₃ (Merck, 65%), numa proporção de 3:1. Os tubos de centrífuga seguiram para um sistema de ultrassom por um período que variou entre 1 e 3 h, sem aquecimento, até a extração completa do MPA solúvel neste meio. A solução foi transferida para um frasco digestor (Saville[®]) e permaneceu em chapa aquecedora até a redução do volume da solução para aproximadamente 1 mL. Em seguida, foram adicionados 2,25 mL de HNO₃ (Merck, 65%) e 0,75 mL de HCl (Merck, 37%) e o frasco digestor permaneceu fechado por 48 h, em chapa elétrica a 120 °C. Após esfriar, o frasco digestor foi aberto e a solução de digestão foi evaporada. O resíduo foi dissolvido com 200 μL de HNO₃ e 2 mL de água deionizada e, posteriormente, a solução de digestão foi ajustada para 10 g com água deionizada. Com o objetivo de verificar a qualidade deste procedimento, um branco de digestão do filtro e um branco de reagentes seguiam as mesmas etapas de extração e digestão que as amostras.

A determinação de 47 elementos traço presentes no MPA foi realizada utilizando-se a técnica da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) XseriesII (Thermo) equipado com célula de colisão (*Collision Cell Technology* - CCT). A otimização e calibração do instrumento, bem como os isótopos medidos foram descritos por Cotta e Enzweiler.¹⁸ O limite de detecção (LD) do método foi estimado como a média (\bar{x}) mais 3 vezes o desvio padrão (s) de 10 medidas do branco de reagentes ($\text{LD} = \bar{x} + 3s$). O LD para os elementos analisados variou entre 0,002 ppb (Zr) e 36 ppb (K). Após as medidas dos elementos traço no MPA, foram escolhidos os elementos Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sn, Sr, V, Zn e Zr para serem tratados e discutidos neste trabalho por apresentarem, no mínimo, concentrações 15% acima do LD. O controle da qualidade analítica foi feito com o uso de material de referência NIST SRM 1648 (material particulado urbano), com recuperação que variou entre 82% (Sr) e 100% (Ca e Pb). As concentrações dos elementos traço das análises dos brancos de coleta, digestão do filtro e reagentes ficaram abaixo ou próximas do LD.

Em paralelo, foi realizada a caracterização mineral do material particulado dos períodos de safra e entressafra (material particulado > 10,2 μm), utilizando um difratômetro de raios-X (DRX) (X PERT PRO MPD - PW 3040/60, PANalytical). As amostras foram

depositadas em porta-amostra de Si (antirreflexivo), apropriado para pequenas quantidades de amostras. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore*, versão 2.1b (PANalytical).

As trajetórias retroativas das massas de ar foram calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory),¹⁹ para cada uma das 10 coletas, para 7 dias antes do último dia de coleta e altitudes de 100, 500 e 1000 m. Os resultados mostraram que 50% das massas de ar foram de origem oceânica, atingindo a cidade de Araraquara pelo norte. As demais massas de ar que atingiram o ponto de coleta foram: oceânica, chegando pelo sul ou leste e continental, chegando pelo norte ou sul. Exemplos de trajetórias retroativas das massas de ar, com origem continental e oceânica, podem ser observados na Figura 2Sa, material suplementar. Neste trabalho, as concentrações dos elementos traço dos estágios 3-4-5, 6-7-8-9 e 10-11-12 do coletor de partículas foram denominados como material particulado (MP) grosso ($1,9 \mu\text{m} < \text{MP} < 10,2 \mu\text{m}$), fino ($0,19 \mu\text{m} < \text{MP} < 1,9 \mu\text{m}$) e ultrafino ($\text{MP} < 0,19 \mu\text{m}$), respectivamente. Para avaliar as variações sazonais entre os períodos de safra e entressafra, foi utilizado o teste t-Student ($p < 0,03$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise gravimétrica

A concentração de MPA está relacionada com a intensidade de emissão do período, como também por mecanismos de deposição que são influenciados pelas condições meteorológicas.¹ A concentração média de MP_{10,2} (soma do material particulado grosso, fino e ultrafino) no período de safra (período seco) foi de 26,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ e no período de entressafra (período úmido) foi de 15,2 $\mu\text{g m}^{-3}$, ou seja, a concentração de MP_{10,2} no primeiro período estudado foi 72% mais elevado do que no segundo período. Para o MP₁₀, a Organização Mundial da Saúde (OMS)²⁰ estipula um padrão médio anual de 20,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. Neste trabalho, a comparação entre as concentrações de MP_{10,2} e a concentração de MP₁₀ estipulado pela OMS deve ser realizada com cautela, uma vez que as coletas de MPA foram realizadas de formas distintas. A intensidade das emissões para a atmosfera e os eventos de chuvas são um dos fatores que afetam a quantidade da massa de MPA. A influência da pluviosidade, medida nos dias de amostragem, na massa total de MPA coletado é apresentada na Figura 1. A menor massa coletada foi de 1,85 mg, que corresponde à 1ª amostragem do período de safra (18/08/09). A pluviosidade registrada durante esta coleta foi de 66 mm e não foi detectada queima de biomassa na

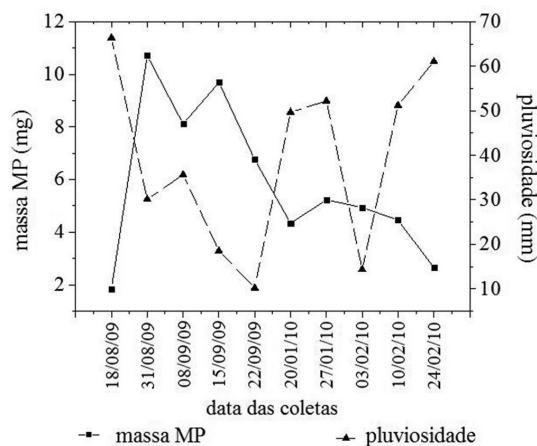


Figura 1. Variação da massa de material particulado em função da pluviosidade. As datas são referentes ao início da coleta

cidade de Araraquara e nas demais cidades da região.¹⁶ A correlação de Pearson entre a pluviosidade com os três tamanhos de MPA (grosso, fino e ultrafino), considerando todas as coletas, foi negativa (nível de significância $p = 0,05$), com valores de -0,73, -0,60 e -0,60, respectivamente, indicando que a baixa pluviosidade, assim como a maior intensidade das emissões, favorecem a concentração de MPA.

A partir da soma das massas do MP grosso ($1,9 \mu\text{m} < \text{MP} < 10,2 \mu\text{m}$), fino ($0,19 \mu\text{m} < \text{MP} < 1,9 \mu\text{m}$) e ultrafino ($\text{MP} < 0,19 \mu\text{m}$) (Figura 2a), observou-se que o MP grosso variou de 35 a 54%, o MP fino de 38 a 60% e o MP ultrafino de 4 a 13% em massa. A maior contribuição relativa do MP ultrafino ocorreu no período de entressafra devido à menor contribuição do MP fino neste período. A diferença entre a contribuição relativa de cada tamanho de MP nos períodos de safra e entressafra deve-se à variação das atividades predominantes de cada período. Verificou-se também que entre 46 e 65% do MP coletado nos dois períodos estudados concentrou-se no MP menor que $1,9 \mu\text{m}$, material potencialmente prejudicial à saúde quando inalado.^{2,3}

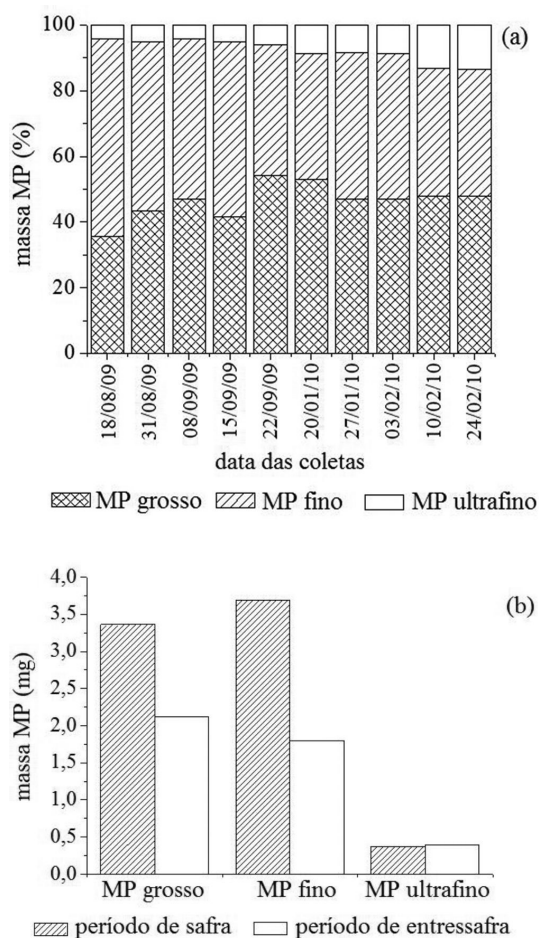


Figura 2. (a) Distribuição percentual da massa por tamanho e por amostra de MP. As datas são referentes ao início da coleta. (b) Distribuição média da massa (mg) nos diferentes tamanhos de MP nos períodos de safra e entressafra

A massa média de MPA coletada em cada faixa de tamanho nos dois períodos estudados é apresentada na Figura 2b. A massa coletada no MP grosso foi de 3,36 mg no período de safra e de 2,12 mg no período de entressafra, e para o MP fino foi de 3,69 mg no período de safra e de 1,79 mg no período de entressafra, ou seja, um aumento de 58,49 e 106,14% da massa coletada no MP grosso e MP fino, respectivamente. Já para o MP ultrafino, a massa coletada no período de safra e de entressafra praticamente não variou (0,37 mg no período de safra e 0,39 mg no período de entressafra) com um aumento de apenas 5,13% da

massa coletada no 2º período do estudo. Para o MP grosso e MP fino, a maior massa coletada no período de safra é justificada pelas emissões que ocorrem durante a intensa atividade agrícola na região. Entretanto, a massa coletada no MP ultrafino permaneceu praticamente constante nos dois períodos estudados. As atividades agrícolas que ocorrem no período de safra possivelmente contribuem com um maior número de partículas ultrafinas, porém devido ao seu pequeno tamanho, estas partículas possuem uma massa muito baixa,¹ resultando em massas de MP ultrafino praticamente constante nos dois períodos estudados.

Variação sazonal dos elementos traço em MPA

A variação sazonal quanto à composição das emissões atmosféricas na cidade de Araraquara pode ser observada na Tabela 1, a partir das concentrações médias e contribuições relativas dos elementos no MP grosso, fino e ultrafino nos períodos de safra (agosto e setembro de 2009), entressafra (janeiro e fevereiro de 2010). Na Tabela 1 também são apresentados os desvios padrão, mediana, valores máximos e mínimos das concentrações dos elementos traço.

De acordo com o teste t-Student ($p < 0,03$), as concentrações dos elementos Mg, Al, V, Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Zr, Sn e Pb no MP grosso foram estatisticamente mais elevadas no período de safra, enquanto que não houve variação sazonal nas concentrações de Na, K, Ca, As e Cd. No MP fino, constatou-se variação sazonal, com concentrações mais elevadas no período de safra, para os elementos Al, K, V, Fe, Mn, Cu, Zn, Zr, Sn e Pb, enquanto que para os elementos Na, Mg, Ca, As, Sr e Cd essa variação não foi estatisticamente significativa. No caso do MP ultrafino, apenas o Fe apresentou diferença estatisticamente significativa, com concentração mais elevada no período de safra.

Estudo realizado por Lara *et al.*²¹ em Piracicaba (cidade localizada na região agroindustrial do Estado de São Paulo), revelou que o MP fino ($\text{MP}_{2,5}$) e MP grosso ($\text{MP}_{2,5-10}$), coletados entre os meses de abril de 1997 e março de 1998, apresentaram concentrações dos elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Zr e Pb mais elevadas no período de safra. Os autores sugerem que as concentrações dessas espécies foram mais elevadas no período de safra, principalmente devido às atividades inerentes desta época, como queima de biomassa, aumento da ressuspensão de poeiras do solo e das emissões veiculares.

De acordo com os trabalhos realizados na cidade de Araraquara, todas as espécies analisadas, como íons, compostos orgânicos e gases precursores de partículas finas apresentaram concentrações mais elevadas no período de safra. Na literatura são escassos os dados sobre elementos traço nesta região. Enquanto Lara *et al.*²¹ indicaram variações sazonais para Ca, K e Sr no MP fino e grosso, com concentrações mais elevadas no período de safra, neste trabalho a variação das concentrações destes elementos não foi estatisticamente significativa entre os dois períodos estudados para todos os tamanhos de partículas (Ca não apresentou variação sazonal em nenhum dos três tamanhos de particulados; K apresentou concentração mais elevada no período de safra apenas no MP fino; Sr apresentou concentração mais elevada no período de safra apenas no MP grosso). É importante ressaltar que as contribuições das fontes de elementos traço são intermitentes e/ou heterogêneas, principalmente no período de safra, resultando num elevado desvio padrão das concentrações (Tabela 1) que, conseqüentemente, pode influenciar o estudo estatístico da variação sazonal. A queima da palha da cana-de-açúcar pode ser considerada uma fonte intermitente no período de safra, uma vez que está ocorrendo uma redução do número de queimadas na região, devido à legislação estadual vigente. Para verificar a redução das emissões atmosféricas na cidade de Araraquara, as concentrações de Na, K, Mg e Ca deste trabalho foram comparadas aos dados encontrados por Paterlini¹⁷ no $\text{MP} < 2,5 \mu\text{m}$ e $2,5 \mu\text{m} < \text{MP} < 10 \mu\text{m}$ coletados entre

Tabela 1. Concentração média (em ng m⁻³) dos elementos traço (ET) do MP grosso, fino e ultrafino nos períodos de safra (MS) e entressafra (ME), desvio padrão (DP), mediana, concentrações mínimas (Mín.), máximas (Máx.) e contribuição relativa (CR, em %)

ET	MS±DP	Mediana	Mín.	Máx.	CR	ME±DP	Mediana	Mín.	Máx.	CR
MP Grosso										
Na	21,21±18,89	13,92	6,15	76,45	5,31	26,97±16,15	24,30	5,51	61,35	10,75
Mg	21,58±11,17	17,91	3,81	38,10	5,41	16,89±7,79	15,88	6,47	34,57	6,73
Al	124,85±78,26	142,65	30,70	300,58	31,28	60,85±35,27	46,73	16,3	132,25	24,25
K	53,91±25,87	50,39	13,84	106,51	13,51	48,48±24,13	45,65	15,19	97,53	19,32
Ca	57,65±33,42	60,88	15,89	98,23	14,45	42,90±20,53	42,90	16,26	90,14	17,10
V	0,39±0,23	0,38	0,10	0,84	0,10	0,22±0,12	0,18	0,06	0,46	0,09
Fe	113,76±76,37	113,78	36,98	314,21	28,50	50,97±27,58	37,86	14,28	105,47	20,31
Mn	2,42±1,23	2,14	0,62	4,45	0,61	1,49±0,71	1,26	0,57	2,84	0,59
Cu	0,65±0,26	0,56	0,34	1,20	0,16	0,36±0,14	0,31	0,18	0,60	0,14
Zn	1,68±0,64	1,44	0,93	2,94	0,42	1,15±0,40	1,10	0,56	2,00	0,46
As	0,04±0,05	0,03	0,01	0,06	0,01	0,02±0,01	0,02	0,01	0,05	0,01
Sr	0,40±0,19	0,35	0,13	0,75	0,10	0,28±0,13	0,26	0,12	0,55	0,11
Zr	0,18±0,11	0,17	0,03	0,46	0,05	0,09±0,06	0,07	0,02	0,22	0,04
Cd	0,07±0,07	0,03	0,01	0,25	0,02	0,05±0,04	0,04	0,01	0,13	0,02
Sn	0,06±0,02	0,06	0,03	0,10	0,01	0,03±0,01	0,02	0,01	0,04	0,01
Pb	0,25±0,08	0,23	0,16	0,39	0,06	0,18±0,08	0,16	0,10	0,40	0,07
MP Fino										
Na	9,75±7,49	9,16	3,94	34,51	5,68	7,79±6,78	5,83	2,30	25,24	9,20
Mg	2,63±3,98	5,48	1,87	12,28	1,53	2,14±3,23	2,07	1,11	11,45	2,53
Al	17,98±17,16	10,83	1,77	58,49	10,47	8,57±8,86	4,24	1,43	28,13	10,12
K	107,13±78,99	97,23	11,03	323,24	62,38	46,89±34,01	31,15	11,47	127,52	55,40
Ca	12,99±13,78	11,61	5,60	44,39	7,56	8,36±10,33	9,07	4,43	34,36	9,88
V	0,13±0,06	0,14	0,02	0,25	0,08	0,06±0,02	0,05	0,02	0,12	0,07
Fe	15,52±15,61	14,50	7,48	58,72	9,04	7,74±6,19	5,84	1,28	22,14	9,14
Mn	0,77±0,49	0,85	0,06	1,68	0,45	0,55±0,28	0,54	0,12	11,45	0,65
Cu	0,56±0,25	0,55	0,24	1,14	0,33	0,26±0,09	0,23	0,14	0,44	0,30
Zn	3,15±1,73	2,57	0,78	7,10	1,83	1,66±0,61	1,54	0,80	2,62	1,96
As	0,10±0,08	0,07	0,01	0,35	0,06	0,07±0,06	0,06	0,01	0,19	0,09
Sr	0,07±0,10	0,05	0,02	0,37	0,04	0,05±0,05	0,03	0,01	0,18	0,06
Zr	0,03±0,03	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01±0,01	0,01	0,01	0,03	0,01
Cd	0,16±0,17	0,12	0,02	0,70	0,09	0,09±0,09	0,06	0,01	0,32	0,11
Sn	0,15±0,09	0,12	0,04	0,38	0,09	0,07±0,05	0,05	0,01	0,17	0,08
Pb	0,65±0,37	0,57	0,25	1,78	0,38	0,33±0,16	0,26	0,13	0,63	0,39
MP Ultrafino										
Na	1,64±0,94	1,62	1,02	4,02	9,05	1,23±1,48	1,07	0,76	5,21	10,84
Al	4,20±6,84	7,96	0,31	21,66	23,24	2,25±2,96	1,02	0,85	10,71	19,93
K	5,48±9,05	6,32	3,87	30,54	30,32	6,92±10,15	1,57	1,23	28,35	61,18
Ca	5,17±11,07	9,30	4,18	40,76	28,61	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Fe	0,65±0,83	0,43	0,22	2,54	3,59	0,2±0,44	0,02	0,01	1,32	2,08
Mn	0,02±0,02	0,01	0,01	0,07	0,12	0,03±0,02	0,01	0,01	0,07	0,23
Cu	0,06±0,10	0,02	0,01	0,37	0,34	0,08±0,09	0,04	0,02	0,29	0,67
Zn	0,69±0,62	0,57	0,32	2,47	3,84	0,42±0,39	0,24	0,10	1,13	3,69
As	0,02±0,03	0,01	0,01	0,10	0,09	0,02±0,03	0,01	0,01	0,10	0,18
Cd	0,04±0,07	0,06	0,02	0,22	0,22	0,06±0,07	0,03	0,01	0,26	0,50
Sn	0,05±0,07	0,04	0,02	0,28	0,28	0,02±0,03	0,01	0,01	0,08	0,20
Pb	0,06±0,07	0,07	0,03	0,24	0,31	0,06±0,06	0,01	0,01	0,16	0,50

junho de 2003 e maio de 2004 (Tabela 2). A partir da comparação dos dados listados na Tabela 2 é possível observar que as concentrações encontradas neste trabalho são menores durante os períodos de safra e de entressafra. A utilização de diferentes procedimentos de coleta e a análise dos íons solúveis (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺) pelo método de cromatografia líquida¹⁷ tem influência nas diferentes concentrações encontradas nos dois estudos, porém a redução gradativa das queimadas possivelmente também influenciou a redução das concentrações das espécies no período de safra encontradas neste estudo, uma vez que a concentração do K (utilizado como indicador da queima de biomassa) no MP mais fino apresentou concentração 5,4 vezes mais baixa no período de safra, enquanto que a redução da concentração do K no período de entressafra foi de apenas 1,6 vezes.

A variação de sazonalidade também pode ser observada a partir da contribuição relativa dos elementos traço nos períodos de safra e de entressafra.

Tabela 2. Concentrações médias (ng m⁻³) de Na, K, Mg e Ca no MPA de Araraquara

	Período de safra		Período de entressafra	
	MP <2,5 µm ¹	MP < 1,9 µm ²	MP <2,5 µm ¹	MP < 1,9 µm ²
Na	80,2	11,4	63,3	9,0
K	606,8	112,6	87,7	53,8
Mg	26,6	2,63	14,8	2,1
Ca	155,1	18,16	77,3	8,4
	2,5 < MP < 10 µm ¹	1,9 < MP < 10,2 µm ²	2,5 < MP < 10 µm ¹	1,9 < MP < 10,2 µm ²
Na	163,0	21,2	153,1	27,0
K	697,8	53,9	96,9	48,5
Mg	130,2	21,6	51,4	16,9
Ca	833,5	57,6	434,4	42,9

¹Ref. 17; ²presente trabalho: o MP < 1,9 µm representa a soma do MP fino e ultrafino.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, o Fe e o Al foram os elementos predominantes no MP grosso nos dois períodos estudados, confirmando a importância de elementos provenientes de solo neste tamanho de particulado. As contribuições relativas foram maiores no período de safra, com um aumento de 8,19% (de 20,31 para 28,50%) para o Fe e de 7,03% (de 24,25 para 31,28%) para o Al. Já os elementos K, Na e Ca aumentaram significativamente sua contribuição relativa no período de entressafra, chegando a um aumento de 5,81% (de 13,51 para 19,32%), 5,44% (de 5,31 para 10,75%) e de 2,65% (de 14,45 para 17,10%), respectivamente. No período de entressafra, os elementos K e Ca podem ser provenientes de ressuspensão de poeiras enriquecidas com fertilizantes.¹⁷

A importante influência da queima de cana-de-açúcar na contribuição relativa de K no MP fino foi confirmada com o aumento de aproximadamente 7% em massa no período de safra (de 55,40 para 62,38%). Segundo Paterlini,¹⁷ o MPA coletado em Araraquara entre junho de 2003 a maio de 2004 apresentou um aumento de 10,1% do íon K⁺ no particulado menor que 2,5 µm durante o período de safra. É importante ressaltar que a assinatura da queima de biomassa também pode estar presente no período de entressafra, uma vez que esta prática é utilizada com a finalidade de limpar áreas urbanas e para a manutenção de pastos.²² Na entressafra, o sódio apresentou um aumento de 3,52% (de 5,68 para 9,20%), seguido pelo Ca, com um aumento de 2,32% (de 7,56 para 9,88%). A maior contribuição relativa do Na e Ca no período de entressafra é resultante da diminuição relativa especialmente do potássio. No MP ultrafino, observa-se que o Ca apresentou a maior variação, com uma contribuição relativa de 28,61% no período de safra, enquanto o Ca não foi detectado nestas frações durante o período de entressafra. Esta observação sugere que as partículas ultrafinas contendo o cálcio aumentaram de tamanho com maior rapidez, devido às propriedades higroscópicas, já que a umidade neste período é maior. Já no período de entressafra, o K apresentou um aumento de 30,86% (de 30,32 para 61,18%) no MP ultrafino.

Distribuição de elementos traço no MP grosso, fino e ultrafino

A distribuição percentual dos elementos traço no MP grosso (1,9 µm < MP < 10,2 µm), fino (0,19 µm < MP < 1,9 µm) e ultrafino (MP < 0,19 µm), nos períodos de safra e entressafra, é apresentada na Tabela 3. Os elementos Na, Mg, Al, Ca, V, Fe, Mn, Cu, Sr e

Zr se concentraram principalmente no MP grosso, apresentando percentuais acima de 50% nos dois períodos estudados. Os elementos Na, Mg, Al, Ca e Fe possuem elevadas concentrações na crosta terrestre, portanto acabam sendo os elementos traço mais abundantes na atmosfera.¹ Na região de estudo, o cálcio tem sido utilizado como indicador de ressuspensão de poeiras do solo.²² A correlação de Pearson obtida entre o cálcio e os outros elementos que se concentraram no MP grosso (Na, Mg, Al, V, Fe, Mn, Cu, Sr e Zr) foi superior a 0,73 (nível de significância $p = 0,05$). Com a redução gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e aumento da mecanização nas lavouras, possivelmente a concentração dos elementos presentes no MP grosso irá aumentar, devido ao maior número de veículos e maquinários agrícolas transitando em vias não pavimentadas.⁴

De acordo com a Tabela 3, é possível observar que no período de safra, aproximadamente 65% do K presente no MPA se concentrou no MP fino, enquanto o mesmo tamanho de particulado concentrou aproximadamente 45% do K no período de entressafra. Outros elementos que se concentraram principalmente no MP fino foram o Zn, As, Cd, Sn e Pb, sendo que no período de safra, Cd e Pb tiveram um percentual de 10% a mais em relação ao período de entressafra. O MP fino é reconhecido como sendo a porção que retém as maiores concentrações de espécies provenientes de origem antrópica.¹ A área de estudo desta pesquisa está inserida numa importante região agroindustrial, com forte influência da cultura da cana-de-açúcar. A palha da cana-de-açúcar (bem como as folhas das espécies vegetais em geral), é rica em K e este elemento é liberado para a atmosfera durante as queimadas que antecedem as colheitas,^{21,23} podendo emitir também Pb, Zn e Cu.^{21,24} A correlação de Pearson obtida entre o K e Cu, Pb e Zn foi de 0,65, 0,67 e 0,68 (nível de significância $p = 0,05$), respectivamente, sugerindo que a queima de biomassa também contribui para a emissão desses elementos. Já As e Sn, além de Pb, Zn, V e Cu estão presentes como contaminantes nos combustíveis veiculares como a gasolina,²⁴ diesel e etanol.²⁵ A alta correlação de Pearson (nível de significância $p = 0,05$) entre As-Sn (0,82), As-Pb (0,81), As-Cu (0,66), Sn-Cu (0,79), Sn-Pb (0,92), Pb-Cu (0,83), Pb-Zn (0,86), Cu-Zn (0,87), Cu-V (0,79) e Zn-V (0,81) sugere que estes elementos são provenientes principalmente da emissão da queima de combustíveis veiculares, o que é justificado pelo ponto de amostragem deste trabalho, que está localizado no limite oeste do perímetro urbano e à margem de uma rodovia com tráfego moderado (12.000 veículos/

Tabela 3. Distribuição percentual média (%) da concentração dos elementos por tamanho de material particulado, nos períodos de safra e entressafra

	Safra							
	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Fe	Mn
MP grosso	65,07	89,16	84,91	32,37	76,04	74,05	87,56	75,26
MP fino	29,91	10,84	12,23	64,34	17,13	24,54	11,94	24,05
MP ultrafino	5,02	0	2,86	3,29	6,83	1,41	0,50	0,69
	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Cd	Sn	Pb
MP grosso	50,95	30,42	24,87	84,55	87,15	26,58	22,94	26,66
MP fino	44,24	57,01	64,98	14,53	12,11	58,89	57,57	67,56
MP ultrafino	4,81	12,57	10,15	0,92	0,73	14,53	19,49	5,78
	Entressafra							
	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Fe	Mn
MP grosso	74,95	88,73	84,90	47,40	83,68	76,18	86,47	71,99
MP fino	21,64	11,27	11,95	45,84	16,32	20,95	13,13	26,75
MP ultrafino	3,41	0	3,15	6,76	0	2,87	0,40	1,26
	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Cd	Sn	Pb
MP grosso	51,88	35,52	18,77	85,14	92,66	23,08	23,30	32,23
MP fino	37,22	51,55	63,68	14,86	6,87	48,09	56,91	57,77
MP ultrafino	10,90	12,93	17,55	0	0,47	28,83	19,79	10,00

dia). A alta correlação entre os elementos que indicam a queima de combustíveis veiculares sugere que esta fonte tem uma maior contribuição para os elementos Pb, Zn e Cu em relação à queima de biomassa. A partir da distribuição percentual média da concentração dos elementos (Tabela 3), é possível observar uma importante contribuição de elementos tóxicos, como As, Cd e Pb no MP fino. Apesar de não existir legislação que estabeleça as concentrações máximas desses elementos nos diferentes tamanhos de MP, é preocupante a constatação que As, Cd e Pb se concentraram principalmente no MP fino, pois este tamanho de material particulado é o mais prejudicial à saúde.³ No MP ultrafino, observou-se que elementos como Mg, Sr e Zr não foram detectados ou apresentaram uma contribuição abaixo de 1% em ambos os períodos estudados, enquanto o cálcio teve uma contribuição de 7% no MP ultrafino no período de safra e não foi detectado no período de entressafra, se concentrando apenas no MP grosso e fino. Já Fe, Mn, Al, Na, K, Cu, Pb, Zn, As, Cd e Sn apresentaram variações entre 0,4 e 29% em massa nos períodos de safra e entressafra (Tabela 3). As partículas presentes no MP ultrafino podem permanecer na atmosfera por períodos que variam entre dias a semanas, e podem ser transportadas por centenas a milhares de quilômetros.¹ Entretanto, mesmo para o MP ultrafino não é possível descartar fontes locais e regionais de queima de biomassa, ressuspensão de poeiras e emissões veiculares, pois estas são as que mais contribuem para emissões das espécies para a atmosfera em Araraquara.^{4,11}

Composição mineralógica do MPA

As análises da composição mineralógica do MPA dos períodos de safra e entressafra (material particulado > 10,2 µm) foram realizadas via DRX.

Os difratogramas revelaram intensidades dos picos muito baixas, em função da pequena quantidade de amostra disponível para este tipo de análise. Contudo, algumas fases minerais foram claramente identificadas, entre elas, a caulinita (picos a $d = 7,1$ e $3,52$ Å), quartzo ($3,34$ Å), que são as fases dominantes, e gibbsita ($4,84$ Å). A presença de anfíbólio e mica foi indicada entre as fases minerais mais difíceis de identificar. A associação mineralógica e o tamanho do MPA indicam material com origem na ressuspensão de poeiras do solo na área de coleta. Os resultados das análises químicas do material particulado > 10,2 µm confirmaram a predominância dos elementos que compõem os minerais identificados via DRX. Ferro, Al, Ca, K, Mg e Na contribuíram com 26, 25, 24, 12, 5 e 4%, respectivamente, nas concentrações de elementos traço do material particulado > 10,2 µm. Entretanto, apesar da ocorrência de silicatos, os teores de Si ficaram abaixo do limite de detecção devido à incapacidade da digestão ácida em atacar as fases silicáticas.

Adicionalmente, a pequena elevação do *background* na região entre 7 e $10^\circ 2\theta$ foi relacionada à presença de material amorfo, composto principalmente por fuligem proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar.

Além das amostragens de MPA realizadas na cidade de Araraquara, os eventos de chuva que ocorreram no mesmo período (agosto e setembro de 2009 e janeiro e fevereiro de 2010) também foram coletados e os resultados apresentados na literatura.²⁶ Partículas da fração insolúvel das águas de chuva foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados indicaram a presença dos mesmos minerais descritos neste trabalho. Adicionalmente também foi possível verificar que o material insolúvel nas amostras de águas de chuva continha partículas ricas em carbono, muito provavelmente relacionadas às fuligens da queima de biomassa, uma vez que outras fontes desse material (refinarias de óleo e indústrias siderúrgicas) não são encontradas na região.

CONCLUSÕES

Este estudo foi realizado em Araraquara, cidade localizada em uma região agroindustrial do estado de São Paulo. As coletas de MPA foram realizadas nos meses de agosto e setembro de 2009 (período de safra da cana-de-açúcar) e janeiro e fevereiro de 2010 (período de entressafra).

Durante o período do estudo, verificou-se que houve um aumento de 72% na concentração de $MP_{10,2}$ no período de safra. Esta variação ocorreu principalmente devido ao aumento das atividades agrícolas e ao baixo índice pluviométrico que ocorrem neste período. A partir da análise gravimétrica, constatou-se que entre 46 e 65% do material particulado se concentrou nas partículas menores que 1,9 µm, que são potencialmente as mais prejudiciais à saúde humana.

A variação da sazonalidade foi observada a partir da contribuição relativa dos elementos nos períodos de safra e entressafra. Os elementos Al e Fe foram predominantes no MP grosso nos dois períodos estudados, com maiores percentuais no período de safra, enquanto que K, Na e Ca aumentaram significativamente sua contribuição relativa no período de entressafra, sendo que K e Ca podem ser provenientes de ressuspensão de poeiras enriquecidas com fertilizantes. No MP fino, foi observada uma maior contribuição relativa do K no período de safra, devido à influência da queima de cana-de-açúcar. Já na entressafra, houve um acréscimo na contribuição relativa do Na e Ca neste tamanho de particulado, devido à diminuição relativa do potássio neste período. No MP ultrafino, observou-se que o cálcio apresentou uma contribuição relativa de 28,61% no período de safra, enquanto o Ca não foi detectado neste tamanho de particulado durante o período de entressafra.

Elevadas concentrações de Al, Fe, K, Ca e a presença de minerais como caulinita, quartzo e gibbsita indicaram que emissões naturais, como ressuspensão de poeiras do solo, são as principais fontes de elementos traço no MP grosso. O MP fino concentrou mais de 50% do K, Zn, As, Cd, Sn e Pb, sendo que na região estes elementos estão principalmente relacionados com a queima de biomassa e emissões veiculares. Já o MP ultrafino concentrou uma baixa porcentagem de elementos provenientes das poeiras (Fe, Mn, Al, Ca e Na) e da queima de biomassa e emissões veiculares (K, Cu, Pb, Zn, As, Cd e Sn).

Os dados aqui apresentados revelam a importância dos elementos traço para a formação dos diferentes tamanhos de material particulado e possíveis fontes de origem. Estes resultados são importantes porque permitem prever qual o efeito das mudanças em curso na região e que podem afetar a intensidade das fontes de emissão de particulados ou de seus precursores para a atmosfera. Por exemplo, a diminuição da queima da palha da cana-de-açúcar e o aumento da movimentação de maquinários nas lavouras poderão afetar a composição e o tamanho do aerossol na região nos próximos anos. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho representam uma base de dados importante que poderá ser relacionada com outras variáveis físicas e químicas do MP da região, que estão sendo investigadas em estudos em andamento.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbg.org.br>, em arquivo pdf e com acesso livre, é apresentada a localização da cidade de Araraquara-SP (Figura 1S), além de exemplos de trajetórias retroativas das massas de ar alcançando a cidade de Araraquara (Figura 2S), calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT: (a) origem continental e (b) origem oceânica.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho é uma contribuição para o projeto em

andamento *Effects of Emissions on Current and Future Rainfall Patterns in Southeast Brazil*, financiado pela FAPESP (processo no. 08/58073-5), e para o *Dust Working Group* da IUGS-GEM (Geociências para o Gerenciamento Ambiental). Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro, aos funcionários dos laboratórios da UNICAMP e UNESP pela assistência durante as amostragens e análises do material particulado.

REFERÊNCIAS

1. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric chemistry and physics – from air pollution to climate change*, 2nd ed., Wiley: New Jersey, 2006.
2. Arbex, M. A.; Böhm, G. M.; Saldiva, P. H. N.; Conceição, G. M. S.; *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2000**, *50*, 1745.
3. Arbex, M. A.; Martins, L. C.; Oliveira, R. C.; Pereira, L. A. A.; Arbex, F. F.; Cançado, J. E. D.; Saldiva, P. H. N.; Braga, A. L. F.; *J. Epidemiol. Community Health* **2007**, *61*, 395.
4. Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; Wiatr, A. G.; Machado, C. M. D.; Paterlini, W. C.; Baker, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 87.
5. Ntziachristos, L.; Ning, Z.; Geller, M. D.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 5684.
6. Cabada, J. C.; Rees, S.; Takahama, S.; Khlystov, A.; Pandis, S. N.; Davidson, C. I.; Robinson, A. L.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 3127.
7. Ynoue, R. Y.; Andrade, M. F.; *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, *38*, 52.
8. Birmili, W.; Allen, A. G.; Bary, F.; Harrison, R. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1144.
9. Teixeira, E. C.; Meira, L.; Santana, E. R. R.; Wiegand, F.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2009**, *199*, 261.
10. <http://unica.com.br/downloads/estatisticas>, acessada em Março 2011.
11. Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; Rocha, G. O.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 5025.
12. Souza, M. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil, 2011.
13. Machado, C. M. D.; Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 381.
14. Allen, A. G.; Nemitz, E.; Shi, J. P.; Harrison, R. M.; Greenwood, J. C.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4581.
15. <http://www.ciiagro.sp.gov.br/climas.html>, acessada em Março 2010.
16. <http://dsr.inpe.br/laf/canasat/colheita.html>, acessada em Maio 2012.
17. Paterlini, W. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil, 2007.
18. Cotta, A. J. B.; Enzweiler, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2009**, *24*, 1406.
19. Draxler, R. R.; Rolph, G. D.; *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model*, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, acessada em Setembro de 2012.
20. OMS (Organização Mundial da Saúde); http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf, acessada em Julho de 2012.
21. Lara, L. L.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Camargo, P. B.; Victoria, R. L.; Ferraz, E. S. B.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 4627.
22. Coelho, C. H.; Allen, A. G.; Fornaro, A.; Orlando, E. A.; Grigoletto, T. L. B.; Campos, M. L. A. M.; *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 5260.
23. Yamasoe, M. A.; Artaxo, P.; Miguel, A. H.; Allen, A. G.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1641.
24. Nriagu, J. O.; *Nature* **1989**, *338*, 47.
25. Bergamini, M. F.; Vital, S. I.; Santos, A. L.; Stradiotto, N. R.; *Ecl. Quím.* **2006**, *31*, 45.
26. Oliveira, P. L.; Figueiredo, B. R.; Cardoso, A. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, no prelo.