



unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Química

Câmpus de Araraquara

***FONTES E COMPOSIÇÃO DAS
PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS NA ÁREA
URBANA E RURAL DA REGIÃO CENTRAL
DO ESTADO DE SÃO PAULO***

WILLIAN CÉSAR PATERLINI

Tese apresentada ao Instituto de
Química de Araraquara, Universidade
Estadual Paulista, para obtenção do
Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO

ARARAQUARA - SP

NOV/2007

DADOS CURRICULARES

WILLIAN CÉSAR PATERLINI

1. DADOS PESSOAIS:

NACIONALIDADE: Brasileira
NATURALIDADE: São José do Rio Preto – SP
FILIAÇÃO: PAI: Edgar Marino Paterlini
MÃE: Wanda de Lourdes Lisi Paterlini
PROFISSÃO: Químico
ENDEREÇO ELETRÔNICO: will_pater@yahoo.com.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA:

GRADUAÇÃO: Bacharel em química tecnológica
CONCLUSÃO: dezembro de 1999
INSTITUIÇÃO: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
(UNESP)

TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO: Variação da temperatura de cura da reação entre polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isofoirona (IPDI), através de proporções variadas de catalisador acetilacetato férrico.
CONCLUSÃO: dezembro de 1999
INSTITUIÇÃO: Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA)
ORIENTADORES: Prof. Dr. Nilso Barelli (UNESP) e Prof^a. Dr^a. Mirabel Cerqueira Resende (ITA).

INICIAÇÃO CIENTÍFICA: Calibração linear em análise de resíduos de pesticidas organoclorados.
CONCLUSÃO: dezembro de 1999
INSTITUIÇÃO: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
(UNESP)
ORIENTADOR: Prof. Dr. Romeu Magnani

MESTRADO: Fotodegradação de herbicidas utilizando processo foto-Fenton
CONCLUSÃO: setembro de 2002
INSTITUIÇÃO: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
(UNESP)
ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

3. ARTIGOS CIENTÍFICOS:

SERUDO, R. L.; OLIVEIRA, L. C.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; PATERLINI, W. C.; SILVA, H. C.; BOTERO, W. G. Reduction capability of soil humic substances from Rio Negro basin - Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, v. 567, p. 152.-159, 2007.

TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1577-1582, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, p. 1107-1116, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 195-200, 2004.

OPPENHEIMER, C.; TSANEV, V. I.; ALLEN, A. G.; MCGONIGLE, A.J.S.; CARDOSO, A.A.; PATERLINI, W. C.; WIATR, A.; DIAS, C. M. NO₂ emission from agricultural in São Paulo, Brazil. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 4557-4561, 2004.

PATERLINI, W. C.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, L. C.; LOURENCO, V. L.; REZENDE, M. C. Efeito da concentração do catalisador acetilacetato férrico na cura de poliuretano à base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isoforona (IPDI). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 221-225, 2002.

AGRADEÇO:

AOS MEUS PAIS: Por tudo. Por terem sido as pessoas que sempre estiveram ao meu lado durante esses anos fora de casa, me mostrando que apesar de toda a SAUDADE de um colo, nós temos e devemos lutar por nossos sonhos. Um agradecimento todo especial para a minha **MÃE**, que de uma maneira única, foi tanto mãe, quanto pai, e com certeza, a melhor mãe e o melhor pai do mundo. Muito do que sou hoje agradeço a senhora. Gostaria que a senhora soubesse que eu a considero uma grande HEROÍNA, por tudo. Um agradecimento todo especial também ao meu **PAI** que mesmo inconscientemente foi um exemplo de honestidade, sinceridade, garra e muita força de vontade para superar todos os obstáculos por maior que fossem. Eu não estaria aqui hoje se não fossem vocês, meu muito obrigado por, de certa forma, terem me escolhido como filho. **EU AMO MUITO VOCÊS.**

AO MEU IRMÃO: Por ser além de maior conselheiro, melhor irmão, melhor amigo, maior ídolo e além de tudo isso, meu segundo pai. Fica difícil falar de **VOCÊ**, pois te admiro demais e pra sempre **VOCÊ** será o grande exemplo pra eu continuar crescendo. **OBRIGADO POR SER MEU IRMÃO. AMO VOCÊ. A MINHA CUNHADA ANA:** Por ter sempre ótimos conselhos e me mostrar como é fácil transformar problemas complicados em soluções, de um jeito muito tranquilo e sereno.

AOS MEUS AVÓS: A minha vó Cida, por de uma maneira toda especial ter sido minha segunda mãe e ter me ensinado a enfrentar todos os medos, angústias e dificuldades com uma fé, uma força que mais ninguém possui, meu muito obrigado. E ao meu vô Mário por ter sido um excelente pai, estando sempre presente em todos os momentos e me ensinando com o seu jeito "durão" tudo que um futuro homem, deve aprender. Muito obrigado a vocês por serem os responsáveis por uma família tão especial. **AMO VOCÊS.**

A MINHA NAMORADA ADRIANA: Por ter aparecido na minha vida de uma forma tão linda e inesperada. Me lembro que desde o começo eu já achava **VOCÊ** diferente, e saiba que o diferente se transformou em **ESPECIAL**, em **TUDO** aquilo que eu sempre sonhei. **VOCÊ** é a responsável pela realização do meu maior **SONHO**, ou melhor, **VOCÊ** é o meu maior sonho. **TE AMO MUITO.**

Meu agradecimento especial ao **NONO**, que apesar de não estar mais aqui esteve sempre muito presente em todos esses anos. Onde você estiver sempre será o grande exemplo de um homem apaixonado.

AOS MEUS TIOS E TIAS: Saibam que sempre foi muito bom ter vocês sempre por perto, incentivando, ajudando, aconselhando, conversando, ouvindo. Muito obrigado a todos vocês.

AOS MEUS PRIMOS, PRIMAS: Por todos os grandes momentos que passamos juntos nesses anos todos, e pela grande amizade que sempre teremos.

AOS NOVOS FAMILIARES: S. René e D. Celina, Zê, Andréa e William, Aislan e Andréia pelos grandes momentos que tivemos nesses anos.

AO MEU ORIENTADOR ARNALDO: Pela orientação, pela paciência, pelos ensinamentos, pelos conselhos. Um agradecimento especial por todas aquelas conversas incentivadoras nos momentos em que parecia que o projeto jamais acabaria. Pelo estágio docência, que foi simplesmente maravilhoso, você pode ter despertado ali uma paixão pela docência. Um agradecimento especial **AO AMIGO ARNALDO**, pois nesses anos todos, você mostrou ser **UM GRANDE AMIGO** em todos os momentos. Por tudo isso e por mais um montão de coisa meu **MUITO OBRIGADO**.

A "MINHA ORIENTADORA" RAQUEL: Tudo bem que já passou o mestrado, mas talvez só hoje eu consiga enxergar o quanto cresci neste período e o quanto gostei do nosso mestrado e o quanto aprendi com você, sobre eu mesmo. E também pela colaboração na qualificação. **MUITO OBRIGADO**.

AO "MEU ORIENTADOR" ROMEU: Pela orientação na iniciação científica e por ter me guiado nos primeiros passos rumo a estatística que eu tanto adoro. E também pela colaboração na qualificação. **MUITO OBRIGADO**.

A todos os professores do Instituto de Química de Araraquara, por terem colaborado e muito, com esse convívio de vários anos nesse lugar que realmente se transformou na minha segunda casa. Mas nesse longo convívio alguns nomes jamais serão esquecidos, pois foram além de ensinamentos

meramente científicos, por isso meu **MUITO OBRIGADO** aos professores **MAURO, NILSO BARELLI, MIGUEL RUIZ, JULIÃO, OSSAMU, MARIA HELENA, OSWALDO** e a todos os outros também.

AO PROFESSOR ROY BRUNS por ter me ensinado tanto sobre quimiometria nesses últimos anos e por ter sido o grande responsável por me apresentar à minha grande paixão na área da química.

AO ANDREW: Pela força nos momentos em que o Arnaldo não podia me ajudar e por todas as caipirinhas tomadas no Brasil, que sua estadia aqui seja longa, ganhamos com sua presença. **OBRIGADO.**

AOS PROFESSORES WILLIAM ZAMBONI E WILSON JARDIM: pela presença na banca examinadora e pelas contribuições oferecidas.

Ao **GASPAR** pela nossa grande amizade nesses anos de Araraquara, ao "insuportável" santista **ADEMIR**, pela nossa amizade e por adorar o cromatógrafo de íons, ao **ROBSON** pela nossa amizade, aos **VIGIAS** pelas longas conversas durante a madrugada e pelos cafezinhos, e à **PÓS GRADUAÇÃO**, por toda a paciência com meus esquecimentos e por guardar meu diploma de mestre.

AOS AMIGOS DE INFÂNCIA: **ADRIANO, RICARDÃO E RODRIGO** (está em ordem alfabética viu!!!!) saibam que lá atrás quando eu estava vindo pra Araraquara cheguei a temer que nossa amizade diminuiria, mas me enganei e profundamente, pois acho que por tudo que aconteceu nesses anos ela apenas aumentou. **VALEU POR ESSA AMIZADE.**

AOS AMIGOS DA TURMA DE 96 que mesmo distante sempre participaram ativamente nesses anos de doutorado. **MARX**, pelas conversas, pelos conselhos, pela serenidade, pelo título do 3º campeonato de aniversário, pela amizade, pela criação da maior república que Araraquara já viu em todos os tempos. **VITÃO E NAUVA** pelo convívio bem próximo, pela amizade, pelas horas de distração, pelas picanhas que ele comia sozinho. **MOFO, ABREU, NETO, SÉRGIO E BUSSUNDA** pelos anos morando junto e pelas longas conversas e inúmeras histórias. **PATRÍCIA, DANI, GISELE, LU** e todos os outros, que essa amizade continue por muito tempo.

AOS AMIGOS DINOSSAUROS: Pelo nosso sagrado futebol as sextas e por todos os campeonatos já vencidos com muita garra, raça e técnica.

AO COMPANHEIRO DE AMOSTRAGENS ANTONY: Quando ele chegou da Inglaterra, parecia impossível aquilo virar uma parceria produtiva (um não entendia o português e o outro não entendia o inglês, mas ambos eram ótimos na mímica), mas no final além de parceria produtiva, se tornou uma grande amizade. Agradeço pelo convívio e por todos os momentos felizes que tivemos nos nossos mais de 500 dias de amostragens, fossem no telhado da química, no canavial, na terra, no asfalto. VALEU.

AOS AMIGOS QUE SURGIRAM NO LABORATÓRIO: Karina, Marcelo, Alessandra, Beth, Érika, Márcio, Gabriel, João, Thiago, Adriana, Lu, Andrezinho, Wander, Cris e Tomate.

Ao **ROSSI, PEQUENA, TINA, SHEEVA, HERÓI, POPÓ, PIG, NANINHA, BANZÉ, PRISCILLA** e todos os outros cachorros que a cada gesto mostram que realmente são, senão os melhores, uns dos melhores amigos do homem.

À FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa concedida.

AO INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA de uma maneira geral, por ter se tornado a minha segunda casa durante esses 11 anos. **MUITO OBRIGADO.** Aos funcionários por estarem sempre nos ajudando mesmo que indiretamente, fazendo com que nosso ambiente de trabalho estivesse sempre impecável.

AO CORINTHIANS E CORINTIANOS: Por terem me possibilitado momentos de alegria inesquecíveis. E também meus parabéns a todos os legítimos **CAMPEÕES DO MUNDO** e **FUTUROS CAMPEÕES DA AMÉRICA.** Tenho a certeza que sempre estaremos na primeira divisão.

À DEUS.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos específicos a caracterização física e química do material particulado (MP) da região central do estado de São Paulo, visando avaliar a contribuição das diferentes fontes nas diferentes faixas de tamanhos analisadas e além disso, verificar qualquer variabilidade sazonal que pudesse ser causada pela queima da cana-de-açúcar, já que a economia regional é basicamente caracterizada por agroindústrias com uma tendência de crescimento industrial a médio e longo prazo. Essa caracterização do MP torna-se de suma importância uma vez que o aumento do mesmo está relacionado intensamente com o aumento do número de doenças pulmonares e cardiovasculares.

A concentração média anual foi de 18,4; 50,1 e 53,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ para $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais em suspensão (PTS), respectivamente, com respectivas concentrações máximas em 24 horas de 52,8; 146,6 e 145,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações médias anuais de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} excedem em 84,0 e 150,5% respectivamente os valores estipulados como padrões pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Além disso, a média padrão de 24 horas estipulada pela OMS que pode ser ultrapassada apenas três vezes ao ano, é ultrapassada 42 vezes para $\text{MP}_{2,5}$ e 95 vezes para MP_{10} , o que significa um sinal de alerta para a situação atmosférica da região estudada.

Para verificar a influência da queima da cana-de-açúcar na atmosfera regional comparou-se a contribuição no material particulado nos períodos da safra (junho a outubro) e entressafra (dezembro a abril) e constatou-se que a média de $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e PTS foi cerca de 131, 75 e 162% respectivamente maior na época da safra. Observou-se também uma elevação na concentração do íon K^+ de cerca de 592%, 620% e 627% nas faixas de tamanho $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente. Deve ser salientado que o K^+ tem sido freqüentemente utilizado como um importante marcador da queima de biomassa de origem vegetal, como a cana-de-açúcar.

Para comprovar a contribuição da queima da cana foram feitas coletas de 12 horas na safra e na entressafra e a variação da massa do material particulado existente ao longo do dia e da noite foi avaliada. Comparando-se o

mês de abril (antes do período da safra), com o mês de agosto (na safra) observou-se que a emissão de MP e a concentração das principais espécies iônicas durante a noite é significativamente maior do que a diurna durante a safra, fato que não ocorre tão significativamente na entressafra. Como as atividades humanas são minimizadas à noite, com exceção da queima de cana, esta é a mais provável fonte, já que ela é iniciada a partir das 18:00 horas e ocorre no mês de agosto e não ocorre no mês de abril.

Com o auxílio da análise de componentes principais (ACP) foi possível definir algumas das principais fontes de emissão para cada fração de tamanho. Para a fração $MP_{2,5}$ as emissões principais foram associadas com reações secundárias na atmosfera (25%), queima de biomassa (22%), ressuspensão de poeira (19%), oxidação de gases reativos (18%) e possível transporte de aerossóis marinhos (12%). Para a fração $MP_{>2,5}$ as emissões principais foram associadas com reações secundárias na atmosfera (30%), ressuspensão de poeira (21%), possível transporte de aerossol marinho (17%) e queima de biomassa (17%). Para a fração MP_{10} as emissões principais foram associadas com ressuspensão de poeira (36%), reações secundárias na atmosfera (28%), possível transporte de aerossol marinho (13%) e queima de biomassa (11%).

ABSTRACT

The specific objective of this work was the physical and chemical characterization of airborne particulate matter (PM) of the central region of Sao Paulo State, evaluating the main sources contributing to each size fraction analyzed and in addition verifying any seasonal variability that could be caused by pre-harvest burning of sugar cane, since the regional economy is heavily influenced by agro-industry, with an increasing trend of industrial growth in the medium and long term. Characterization of PM is of great importance since increase of PM is directly related to increased occurrence of respiratory and cardiovascular diseases.

Annual average PM concentrations were 18.4, 50.1 and 53.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ for $\text{MP}_{2.5}$, MP_{10} and total suspended particulates (TSP), respectively, with respective maximum 24-hour mean concentrations of 52.8, 146.6 and 145.0 $\mu\text{g m}^{-3}$. Annual average concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} exceeded, by 84.0 and 150.5%, respectively, the values considered as standards by the World Health Organisation (WHO). In addition, WHO maximum 24-hour mean concentrations, not to be exceeded more than three times per year, were exceeded 42 times for $\text{MP}_{2.5}$ and 95 times for MP_{10} , which is indicative of a signal of alert for atmospheric quality in the study region.

To verify the influence of the burning of sugar cane on the regional atmosphere concentrations of particulate matter were compared for the harvest period (June to October) and the non-burning period (December to April), and it was found that average $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and TSP levels were about 131, 75 and 162% higher, respectively, during the harvest period for the years 2003 and 2004. Increases in concentrations of the K^+ ion of 592%, 620% and 627% for $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{>2.5}$ and PM_{10} , respectively, were also observed. K^+ is an important marker for burning of vegetation, including sugar cane.

To further investigate the contribution of the burning of sugar cane, 12-hour sample collections were undertaken during the daytime and nighttime for harvest and non-harvest periods. Comparing data for the month of April (the period prior to the harvest), with the month of August (during the harvest) it was observed that the concentrations of PM and the main ionic species during the

night were significantly greater than during the day for the harvest period, with smaller differences for the pre-harvest period. As human activities are minimized at night, with exception of the burning of sugar cane, this is the most likely source, since it is initiated from 18:00 hours and occurs in the month of August but not the month of April.

With the aid of principal components analysis (PCA) it was possible to identify the main sources contributing to each size fraction. For the $PM_{2.5}$ fraction, the main sources were long-range transport (25%), biomass burning (22%), re-suspended material (19%), scavenging of reactive gases (18%) and possible marine aerosols transport (12%). For the $PM_{>2.5}$ fraction, the main sources were long-range transport (30%), re-suspended material (21%), possible marine aerosols transport (17%) and biomass burning (17%). For the PM_{10} fraction, the main sources were re-suspended material (36%), long-range transport (28%), possible marine aerosols transport (13%) and biomass burning (11%).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da distribuição do aerossol em diferentes tamanhos (fonte: Finlayson-Pitts e Pitts 2000).	6
Figura 2. Queima da cana-de açúcar	12
Figura 3. Temperatura durante a queima da cana (Fonte: Ripoli e Ripoli, 2001)	12
Figura 4. Evolução das vendas de veículos a álcool no Brasil (Fonte: Carvalho, 2000)	14
Figura 5. Representação esquemática do sistema respiratório.	26
Figura 6. Localização de Araraquara.	36
Figura 7. Densidade de área ocupada por cana-de-açúcar nas cidades de São Paulo, com destaque para Araraquara.	37
Figura 8. Filter pack para MP ₁₀ (à esquerda); para MP _{2,5} (à direita).....	39
Figura 9. Filter packs posicionados no telhado do Instituto de Química de Araraquara.....	40
Figura 10. Impactador de cascata (tipo MOUDI) para especiação por tamanho do material particulado.	42
Figura 11. Esquemas utilizados para amostragens com filter packs (A) montagem (B) amostragem.....	43
Figura 12. Esquemas utilizados para amostragens de ressuspensão de poeira com filter packs (A) e MOUDI (B)	436
Figura 13. Mini-estação meteorológica, ambas localizadas no Instituto de Química-UNESP ..	47
Figura 14. Micro-balança Mettler AX26.....	48
Figura 15. Exemplos de cromatogramas obtidos mostrando os tempos de retenção relativos de cada íon de interesse para: a) cátions e b) ânions.	53
Figura 16. Concentração atmosférica com amostragem de 24 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$) de MP _{2,5} coletado na região central do Estado de São Paulo entre junho de 2003 a maio de 2004	58
Figura 17. Concentração atmosférica com amostragem de 24 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$) de MP ₁₀ coletado na região central do Estado de São Paulo entre junho de 2003 a maio de 2004.	58
Figura 18. Concentração atmosférica com amostragem de 24 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$) de partículas totais coletadas na região central do Estado de São Paulo entre junho de 2003 a maio de 2004.....	59
Figura 19. Concentração de MP _{2,5} , MP ₁₀ e partículas totais na região central do Estado de São Paulo amostrados durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.....	60
Figura 20. Variação diurna e noturna da concentração de MP _{2,5} na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.	62
Figura 21. Variação diurna e noturna da concentração de MP ₁₀ na região central do estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar	63
Figura 22. Variação diurna e noturna da concentração de partículas totais na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar. 63	

Figura 23. Efeito sazonal na concentração média de MP _{2,5} , MP ₁₀ e PTS na região central do Estado de São Paulo.....	64
Figura 24. Estudo da variação mensal na concentração média de MP _{2,5} , MP ₁₀ , PTS, Precipitação Total, Umidade Relativa Ar e Número de Queimadas na cidade de Araraquara ..	66
Figura 25. Estudo da variação diária na concentração de PTS e número de internações diárias causadas por problemas respiratórios no período da SAFRA, na rede pública de hospitais da cidade de Araraquara.....	689
Figura 26. Estudo da variação diária na concentração de PTS e número de internações diárias causadas por problemas respiratórios no período da ENTRESSAFRA, na rede pública de hospitais da cidade de Araraquara	68
Figura 27. Dendrograma com as concentrações mensais do MP e com a média mensal de internações (asma e hipertensão) na cidade de Araraquara.....	70
Figura 28. Dendrograma com o agrupamento dos meses do ano em função das concentrações mensais do MP e da média mensal de internações (asma e hipertensão) na cidade de Araraquara.....	71
Figura 29. Gráfico de pesos entre as concentrações médias do MP (MP _{2,5} ; MP ₁₀ e PTS) e internações causadas por asma e hipertensão	73
Figura 30. Gráfico de escores dos meses do ano.....	74
Figura 31. Concentração de MP _{2,0} , MP _{11,5} e partículas totais na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar	81
Figura 32. Distribuição do tamanho médio das partículas no material particulado da região central do estado de São Paulo	82
Figura 33. Distribuição mensal do tamanho médio das partículas no material particulado da região central do estado de São Paulo	83
Figura 34. Somatória de todas as concentrações das espécies iônicas presentes nos MP _{2,5} , MP _{>2,5} e MP ₁₀ durante a época da safra (queimada) (n=88) e entressafra (n=37) da cana-de-açúcar	92
Figura 35. Concentrações (ng m ⁻³) das espécies iônicas presentes nos MP _{2,5} , MP _{>2,5} e MP ₁₀ durante a época da safra (queimada) (n=88), entressafra (n=37) da cana-de-açúcar e um período intermediário (n=26). (a) Na ⁺ ; (b) NH ₄ ⁺ ; (c) K ⁺ ; (d) Mg ²⁺ ; (e) Ca ²⁺ ; (f) Cl ⁻ ; (g) Br ⁻ ; (h) NO ₃ ⁻ ; (i) PO ₄ ³⁻ ; (j) SO ₄ ²⁻ ; (k) C ₂ O ₄ ²⁻	95
Figura 36. Composição das espécies de acordo com as estações do ano para MP _{2,5}	110
Figura 37. Composição das espécies de acordo com as estações do ano para MP ₁₀	111
Figura 38. Composição das espécies de acordo com as estações do ano para MP _{>2,5}	112
Figura 39. Distribuição de tamanho das partículas coletadas no IQ da UNESP durante o ano de 2005 no período da safra e da entressafra. (a) Na ⁺ ; (b) NH ₄ ⁺ ; (c) K ⁺ ; (d) Mg ²⁺ ; (e) Ca ²⁺ ; (f) Cl ⁻ ; (g) NO ₃ ⁻ ; (h) PO ₄ ³⁻ ; (i) SO ₄ ²⁻ ; (j) C ₂ O ₄ ²⁻	136
Figura 40. Composição das espécies de acordo com diferentes faixas de tamanho.....	143
Figura 41. Distribuição das espécies de acordo com o tamanho da fração	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de padrão de qualidade do ar e valores encontrados na região central do Estado de São Paulo.....	57
Tabela 2. Valores calculados dos desvios padrões relativos da concentração de MP durante o ano e nos períodos da safra e da entressafra.....	59
Tabela 3. Correlação de Pearson entre os vários tamanhos de MP e dados meteorológicos...67	
Tabela 4. Concentração de MP _{2,5} , MP ₁₀ e PTS, coletados diretamente no local da queima da cana-de-açúcar.....	75
Tabela 5. Concentração de MP _{2,5} , MP ₁₀ e PTS, coletados a partir de ressuspensão de poeira.....	76
Tabela 6. Distribuição de faixas de tamanhos e cores no MP amostrado com o MOUDI.....	78
Tabela 7. Valores de padrão de qualidade do ar e valores encontrados na região central do Estado de São Paulo nos anos de 2003, 2004 e 2005.....	80
Tabela 8. Concentração e porcentagem do total do MP para amostras coletadas diretamente no local da queima da cana-de-açúcar em setembro de 2003 e no IQ da UNESP em setembro de 2005.....	85
Tabela 9. Concentração e porcentagem do total do MP para amostras coletadas diretamente na ressuspensão de poeira em novembro de 2003 e no IQ da UNESP em novembro de 2005.....	86
Tabela 10. Condições utilizadas nas determinações dos ions por CI. LD= limite de detecção.....	88
Tabela 11. Sumário estatístico para as partículas finas e grossas (concentração: ng m ⁻³) para as amostras do IQ da UNESP no período de junho de 2003 a maio de 2004 (n=151).....	90
Tabela 12. Balanço iônico (neq m ⁻³) (n=151).....	91
Tabela 13. Concentrações médias (ng m ⁻³) e contribuições relativas (%) das espécies contidas nas frações MP _{2,5} , MP _{>2,5} e MP ₁₀ na época da safra e da entressafra.....	103
Tabela 14. Concentrações médias (ng m ⁻³) durante o dia e a noite das espécies iônicas solúveis nas frações MP _{2,5} , MP _{>2,5} e MP ₁₀ na época da safra e da entressafra.....	105
Tabela 15. Concentrações médias (ng m ⁻³) e contribuições relativas (%) das espécies contidas na fração MP _{2,5} , MP _{>2,5} e MP ₁₀ de acordo com as estações do ano.....	108
Tabela 16. Concentrações médias (ng m ⁻³) e contribuição relativa (%) das espécies iônicas no IQ da UNESP e diretamente na fonte de queima de cana-de-açúcar.....	114
Tabela 17. Fatores de enriquecimento das espécies iônicas calculados para as amostras coletadas diretamente na fonte de queima de cana-de-açúcar.....	116
Tabela 18. Concentrações médias (ng m ⁻³) e contribuição relativa (%) das espécies iônicas no IQ da UNESP e diretamente na poeira ressuspensa.....	118
Tabela 19. Fatores de enriquecimento das espécies iônicas calculados para as amostras coletadas diretamente na ressuspensão de poeira.....	120

Tabela 20. Matriz das componentes principais com rotação varimax para a fração MP _{2,5}	125
Tabela 21. Matriz das componentes principais com rotação varimax para a fração MP _{>2,5}	127
Tabela 22. Matriz das componentes principais com rotação varimax para a fração MP ₁₀	129
Tabela 23. Concentrações médias, máximas e mínimas (ng m ⁻³) e desvio padrão (SD) para os cátions determinadas em cada um dos filtros para o período de janeiro a dezembro de 2005	
.....	Erro!
Indicador não definido.	
Tabela 24 Concentrações médias, máximas e mínimas (ng m ⁻³) e desvio padrão (SD) para os ânions determinadas em cada um dos filtros para o período de janeiro a dezembro de 2005.....	Err
o! Indicador não definido.	
Tabela 25. Balanço iônico (neq m ⁻³) das doze frações do material particulado atmosférico da região de Araraquara.....	142

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACP	Análise de componentes principais
ACPA	Análise de componentes principais absolutos
AHA	Análise hierárquica de agrupamentos
BQM	Balanço químico de massa
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Cromatografia iônica
COV	Compostos orgânicos voláteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componente principal
CPRN	Coordenadoria de Proteção de Recursos Naturais
CTA	Companhia de Tróleibus de Araraquara
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IQ	Instituto de Química de Araraquara
LD	Limite de detecção
MOUDI	Micro-Orifice Uniform Deposit Impactador
MP	Material particulado
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAN	Peroxiacetilnitrato
PET	Politereftalato de etila
PPN	Peroxipropionil
PTFE	Politetrafluoretileno
PTS	Particulado total em suspensão
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
SD	Desvio padrão
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO (MP).....	4
1.2. ORIGENS DO MATERIAL PARTICULADO	6
1.2.1. <i>Partículas primárias</i>	6
1.2.2 <i>Partículas secundárias</i>	8
1.3 FONTES E PROPRIEDADES DO MATERIAL PARTICULADO	9
1.3.1. <i>Fontes de Material Particulado para Atmosfera</i>	9
1.3.1.1. Queima da biomassa.....	10
1.3.1.1.1. A queima da Cana-de-açúcar	11
1.3.1.1.2. A Cana-de-açúcar no Brasil	12
1.3.1.1.3. A Cana-de-açúcar na região central do estado de São Paulo	15
1.3.1.1.4. Caracterização do material particulado gerado pela queima da biomassa ...	17
1.3.1.2 Emissão veicular.....	19
1.3.1.2.1. Caracterização do material particulado gerado pela emissão veicular	20
1.3.1.3 Fontes industriais.....	22
1.3.1.3.1. Caracterização do material particulado gerado pelas indústrias	22
1.3.1.4 Ressuspensão de poeira do solo	22
1.3.1.4.1. Caracterização do material particulado gerado pela ressuspensão de poeira do solo	22
1.4 MATERIAL PARTICULADO E SAÚDE HUMANA	25
1.5 MATERIAL PARTICULADO E METEOROLOGIA	33
2. OBJETIVOS.....	35
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
3.1. AMOSTRAGENS	36
3.1.1. <i>Localização da área de estudo</i>	36
3.1.2. <i>Localização do sítio de amostragem</i>	37
3.1.3. <i>Procedimentos de amostragem</i>	38
3.1.3.1. Instituto de Química de Araraquara.....	38
3.1.3.2. Amostragem direta no local da queima da palha da cana-de-açúcar.....	42
3.1.3.3. Emissão veicular.....	44
3.1.3.4. Ressuspensão de poeira do solo	45
3.2. DADOS METEOROLÓGICOS.....	46
3.3. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	47
3.4. DADOS DE INTERNAÇÕES	50
3.4.1. <i>Análise exploratória dos dados</i>	50
3.4.1.1. Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA).....	50
3.4.1.2. Análise de Componentes Principais (ACP).....	51
3.5. CROMATOGRAFIA IÔNICA (CI)	52
3.6. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FONTES.....	54

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA DO MP_{2,5}, MP₁₀ e PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO (PTS)	56
4.1.1. <i>Varição do material particulado entre os períodos de safra e entressafra.....</i>	59
4.1.2. <i>Varição diurna e noturna.....</i>	61
4.1.3. <i>Efeito da sazonalidade no material particulado atmosférico</i>	64
4.1.4. <i>Varição Mensal do Material Particulado</i>	65
4.1.5. <i>Correlação entre a concentração de MP_{2,5}, MP₁₀ e Partículas Totais em Suspensão com internações hospitalares na cidade de Araraquara</i>	67
4.1.5.1. <i>Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA).....</i>	69
4.1.5.2. <i>Análise de Componentes Principais (ACP).....</i>	72
4.1.6. <i>Varição do MP_{2,5}, MP₁₀ e Partículas Totais em Suspensão diretamente nas fontes de emissões.....</i>	75
4.1.6.1. <i>Coleta de MP proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar.....</i>	75
4.1.6.2. <i>Coleta do MP proveniente da ressuspensão de Poeira.....</i>	76
4.1.6.3. <i>Coleta de MP proveniente da emissão veicular (diesel)</i>	77
4.2. CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO SEPARADO EM DOZE FAIXAS DE TAMANHO.....	77
4.2.1. <i>Varição entre os períodos de safra e entressafra.....</i>	80
4.2.2. <i>Varição mensal do material particulado.....</i>	83
4.2.3. <i>Distribuição de tamanho do material particulado atmosférico emitido diretamente pelas fontes de emissões</i>	84
4.2.3.1. <i>Queima da palha da cana-de-açúcar</i>	84
4.2.3.2. <i>Ressuspensão de Poeira</i>	85
4.2.3.3. <i>Emissão Veicular</i>	86
4.3. CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DAS ESPÉCIES IÔNICAS SOLÚVEIS NO MP_{2,5}, MP₁₀ E MP_{>2,5}.....	86
4.3.1. <i>Espécies iônicas majoritárias presentes na fase particulada</i>	89
4.3.2. <i>Varição da composição das espécies iônicas do MP entre os períodos da safra e da entressafra</i>	92
4.3.3. <i>Varição diurna e noturna das espécies iônicas</i>	104
4.3.4. <i>Efeito da sazonalidade.....</i>	107
4.3.5. <i>Avaliação das espécies iônicas emitidas diretamente pelas fontes de emissões.....</i>	112
4.3.5.1. <i>Queima da palha da cana-de-açúcar</i>	112
4.3.5.2. <i>Ressuspensão de Poeira</i>	116
4.3.6. <i>Comportamento entre as espécies iônicas nas frações MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀.....</i>	120
4.3.7. <i>Análise de componentes principais</i>	123
4.3.7.1. <i>Análise de componente principal da fração MP_{2,5}.....</i>	124
4.3.7.2. <i>Análise de componente principal da fração MP_{>2,5}</i>	127
4.3.7.3. <i>Análise de componente principal da fração MP₁₀</i>	128
4.4. CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DAS ESPÉCIES IÔNICAS EM DOZE FAIXAS DE TAMANHO DIFERENTES	130
4.4.1. <i>Varição das espécies iônicas entre os períodos da safra e da entressafra</i>	134
4.4.2. <i>Balanco iônico e composição das partículas.....</i>	141
5. CONCLUSÕES.....	145
6. PROPOSTAS FUTURAS.....	149
7. REFERÊNCIAS.....	150

1. INTRODUÇÃO

“POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA MATA TRÊS VEZES MAIS QUE O TRÂNSITO” (Fischlowitz-Roberts, 2003). Atualmente quantas vezes quando ligamos a televisão ou abrimos o jornal nos deparamos com notícias similares a essa? Infelizmente a resposta é: muitas.

No final do século XVI, com o início da revolução industrial e também o início dos primeiros episódios relacionando poluição atmosférica com problemas de saúde humana, ninguém imaginasse que chegaríamos no atual momento. Porém, no século XX com o crescimento dos centros urbanos, os episódios críticos de poluição do ar tornaram-se muito mais intensos, apresentando como resultado final inúmeras vítimas.

O primeiro caso de elevada concentração de poluentes que resultou em vítimas, despertando assim o interesse do meio científico ocorreu na década de 30 na Bélgica, no vale do Rio Meuse, quando uma espessa névoa cobriu a região industrial e a população foi acometida por sintomas como tosse, dores no peito, dificuldades de respirar e irritação na mucosa nasal e nos olhos, além de cerca de 60 mortes decorrentes de intensa poluição em apenas 5 dias (Nemery et. al., 2001).

Depois disso, em 1948 na Pensilvânia (Estados Unidos) a presença de um anticiclone, seguido de uma inversão térmica juntamente com a ausência de ventos, acarretou a formação de uma névoa escura sobre o Estado durante cerca de 4 dias, tendo sido registradas nesse período 20 mortes e cerca de 6 mil internações entre os 14 mil habitantes da cidade na época (Snyder, 1994, 2003).

No ano de 1952, em Londres, provavelmente tenha ocorrido o maior e mais dramático episódio já registrado de poluição ambiental, no qual o efeito de uma “névoa negra” começou a se manifestar pela proliferação de diversas moléstias contraídas principalmente pelos habitantes que sofriam de problemas pulmonares e circulatórios. Dados epidemiológicos sugeriram que na semana seguinte ao episódio, ocorreram 4 mil mortes a mais do que o esperado. A curva de mortalidade somente se normalizou dois meses depois, quando havia se acumulado um total estimado de 8 mil mortes além das expectativas

médias. Concluiu-se que cerca de 90% no aumento das mortes esperadas foi devido a problemas respiratórios e cardiovasculares (Ministry of Health., 1954).

Nos dias atuais, com o crescimento das metrópoles em todos os continentes, em paralelo com a ampliação dos centros industriais, aumenta-se a demanda por bens industriais e alimentos e como consequência a emissão de compostos para atmosfera se intensifica, provocando resultados negativos na qualidade de vida das pessoas e a intensificação de episódios de poluição ambiental. A atmosfera recebe grande parte deste material que pode ser modificado quimicamente e transportado para pontos distantes do local de emissão, tendo como consequência ambiental a poluição em escala regional e até global.

Fatores fundamentais que também contribuem com a poluição do ar são a topografia da região e as consequentes condições meteorológicas, pois existem localizações onde a dispersão é limitada, conduzindo a uma pequena dispersão dos poluentes, fazendo com que os mesmos acabem se concentrando, como é o caso de Santiago no Chile devido à presença dos Andes que não permitem uma boa circulação do ar (Cifuentes et al., 2000).

Uma das espécies principais que contribuem para a poluição ambiental é o material particulado presente no ar. Esse material particulado é composto por uma mistura de partículas e de gotas líquidas (aerossóis) suspensos no ar.

As partículas são encontradas na atmosfera com diferentes tamanhos e composição química. Partículas atmosféricas são produzidas de uma variedade de fontes, que inclui combustões incompletas, indústrias, construções e também são resultantes de ressuspensão de material da superfície do solo, aerossol marinho, atividades vulcânicas e queima de biomassa. Algumas partículas são formadas diretamente na atmosfera como resultado de reações de condensação de precursores voláteis. Emissões de combustão incluem o material carbonáceo gerado diretamente, metais traços, óxidos de nitrogênio e enxofre, hidrocarbonetos e compostos orgânicos. Espécies como SO_2 e NO_x são produzidos a partir de fontes naturais e antropogênicas e são oxidados na atmosfera formando produtos que podem nuclear novas partículas, ou serem removidos para superfícies de aerossóis pré-existentes na atmosfera.

Esse material particulado é reconhecidamente importante devido à sua notável capacidade de provocar efeitos na saúde humana (Ostro et al., 1996; Bilos et al., 2001; Rojas-Bracho et al., 2002) alterações climáticas (Botkin e Keller, 1995; Yamasoe et al., 2000; Miranda et al., 2001), alterações na agricultura (Lara et al., 2001), corrosão de materiais elétricos (Allen e Miguel, 1995C), e em algumas regiões transtorno à população devido à presença de fuligem, fazendo com que a utilização de água seja elevada para limpeza de materiais, causadas por essa fuligem (Brannstrom, 2000).

Por esses motivos a preocupação com o ambiente é um fato que pode ser comprovado com as diversas notícias sobre poluição ambiental que surgem no dia a dia dos meios de comunicação. Nesse sentido é importante destacar que essas notícias em grande parte das vezes apenas buscam o lado sensacionalista, sem a preocupação de formar um senso crítico na população.

O problema é agravado quando a parte da população responsável por formular políticas de controle sobre poluição, ficam distantes do conhecimento adquirido pelos organismos responsáveis de produzir ciência. Como consequência, leis são colocadas em vigor, porém, ou são impossíveis de serem cumpridas ou não resultam no objetivo almejado. Um exemplo disso foram as medidas governamentais tomadas principalmente na Europa e na América do Norte para acabar ou reduzir os poluentes que causam a chamada chuva ácida.

Após esses programas governamentais de controles rígidos, sobre a emissão de gases e material particulado (MP), o que se observou inicialmente foi uma redução de aproximadamente 40% nas concentrações de substâncias ácidas na atmosfera, como dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x), que são responsáveis pela chuva ácida, porém para surpresa dos envolvidos na elaboração do programa essa redução não resultou na esperada diminuição da acidez das chuvas, e o que é pior, em alguns ecossistemas, como as florestas, observou-se um aumento na acidez das chuvas (Hedin e Likens, 1996).

O efeito negativo na acidez das chuvas, mesmo com a redução da emissão de compostos que aumentam a acidez da atmosfera, pode ser explicado devido ao fato que as emissões de partículas básicas sofreram uma

redução de até 70%; em alguns países da Europa. A consequência direta da menor quantidade de partículas básicas na atmosfera, é que o potencial de neutralização da atmosfera foi minimizado, assim mesmo com uma menor quantidade de compostos ácidos emitidos para a atmosfera, o balanço final foi um resultado que não atingiu o objetivo geral do programa de minimizar a acidez da atmosfera e conseqüentemente minimizar a formação de chuva ácida (Hedin e Likens, 1996). Usando um modelo simplificado, podemos considerar que a acidez da chuva é resultado da diferença entre as concentrações das espécies ácidas (negativas) e as partículas básicas (positivas), sendo assim, se ambas diminuem proporcionalmente o resultado final não é alterado e conseqüentemente as águas das chuvas continuam ácidas.

O exemplo citado mostra dois aspectos importantes do problema ambiental. É importante a pesquisa básica, isto é, conhecer o ambiente e criar modelos de emissão, transporte, transformação e deposição. Porém, também é importante a divulgação dos resultados em revistas científicas importantes da área e se possível divulgar os resultados para a imprensa geral, mas buscando sempre mostrar o aspecto relevante do problema. Certamente se os grupos responsáveis por elaborar uma política ambiental para o estado ou o país estiverem preocupados em alcançar resultados significativos, é no conhecimento científico que devem buscar sustentação para elaborar leis que cumpram o objetivo para qual foram propostas.

O projeto aqui em desenvolvimento tem por objetivo quantificar e identificar as principais fontes de emissão para a atmosfera da região de Araraquara. Porém, é nossa expectativa que ele sirva também para acompanhar as mudanças ambientais esperadas para a região que está mudando seu perfil econômico, compartilhando indústrias com o agronegócio.

1.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO (MP)

É importante destacar que as partículas atmosféricas são classificadas pelo seu tamanho, pois este é de grande importância para a química e a física atmosférica, já que muito dos efeitos sobre a atmosfera podem estar

correlacionados com o tamanho e a distribuição das partículas (Finlayson-Pitts e Pitts 2000).

Estudos têm mostrado que existem alguns grupos importantes de partículas que contribuem para a quantidade de partículas totais em suspensão (PTS), ou seja, todas as partículas com diâmetro inferior a 100 μm . As partículas que possuem diâmetros maiores que 2,5 μm são identificadas como partículas grossas e as partículas com diâmetros menores que 2,5 μm são chamadas de partículas finas. As partículas ultra-finas são aquelas com diâmetros menores que 0,01 μm . A Figura 01 mostra os vários modos de distribuição das partículas (Finlayson-Pitts e Pitts 2000).

Os termos $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} definem a fração de partículas que são coletadas e medidas usando equipamento tendo eficiência de corte de 50% para diâmetros aerodinâmicos menores que 2,5 μm e 10 μm , respectivamente.

Partículas finas são geralmente formadas por processos de condensação de vapores de baixa volatilidade (como a combustão, por exemplo) e a coagulação de partículas menores. A coagulação de partículas entre a faixa de nucleação e as partículas da faixa de acumulação ocorrem mais freqüentemente do que a auto-coagulação de pequenas partículas. Isto ocorre por causa da alta mobilidade das partículas pequenas combinadas com a baixa mobilidade das partículas maiores (Finlayson-Pitts e Pitts 2000).

Por outro lado, as partículas grossas são usualmente produzidas por processos mecânicos como o vento ou a erosão. Estas são relativamente grandes e são removidas da atmosfera por sedimentação, exceto em dias com muito vento, em que a remoção é minimizada pela ressuspensão das partículas na atmosfera. Essas partículas podem ser removidas pela chuva. Na atmosfera, o transporte de partículas grossas por longas distâncias pode ocorrer por processos convectivos. Pelo fato das fontes e dos processos de remoção das partículas grossas serem diferentes das partículas finas, as ocorrências das partículas grossas possuem fraca correlação com as partículas finas (Finlayson-Pitts e Pitts 2000).

Figura 1. Representação esquemática da distribuição do aerossol em diferentes tamanhos (fonte: Finlayson-Pitts e Pitts 2000).

1.2. ORIGENS DO MATERIAL PARTICULADO

O aerossol presente na atmosfera pode também ser classificado segundo sua origem como primário ou secundário.

1.2.1. Partículas primárias

Partículas primárias são aquelas emitidas diretamente pela fonte, incluindo as provenientes de processos físicos e as resultantes diretas de processos de combustão, elas estão presentes através de todo espectro de partículas do aerossol. Processos de combustão produzem partículas primárias por vaporização seguida de condensação. Importantes fontes incluem emissão de exaustão de veículos, particularmente de veículos a diesel (que emitem cerca de 30 a 70 vezes mais partículas primárias carbonáceas que os veículos movidos a gasolina e equipados com conversores catalíticos) e emissões de combustão de biomassa, assim como fontes industriais, atividades domésticas de cozinha e atividades comerciais. As partículas produzidas contêm carbono elementar, hidrocarbonetos incluindo HPAs, compostos oxigenados e espécies inorgânicas como sulfatos, nitratos e muitos outros elementos traços.

Entre os processos físicos são importantes as emissões provenientes de estradas de rodagem (não considerando os gases de exaustão) como uso de pneus, freios, embreagem, uso de superfície de estrada, corrosão de veículos e estruturas de auto-estradas e ressuspensão de poeira pela passagem de veículos sobre a estrada. A fração ressuspensa pode conter material de origem natural e antropogênica que se depositou ao longo do tempo de uso da estrada e proveniente de outras regiões.

As partículas grossas primárias apresentam na sua composição uma ampla variedade de componentes, tanto de origem natural como antrópica. Partículas produzidas quando o vento sopra o solo, são formadas por uma mistura heterogênea de materiais, resultantes do processo de suspensão e

ressuspensão. Estas partículas são caracterizadas pela maior concentração dos elementos cálcio, silício, alumínio e ferro, os quais crescem em proporção com o aumento do tamanho da partícula, especialmente acima de 2,5 μm , com os componentes de silício e alumínio estando associados na forma de minerais silicatos, como moscovita, caolinita e quartzo. Durante períodos de estiagem, o processo de formação de partículas grossas provenientes de auto-estradas fica favorecido, resultado de turbulências de movimento de veículos e a falta de umidade do solo. As condições ambientais também afetam a concentração de partículas na atmosfera, enquanto as concentrações de partículas finas ($\text{MP}_{2.5}$) usualmente decrescem rapidamente com o aumento da velocidade do vento, resultado de efeito da diluição, os níveis de partículas grossas do aerossol permanecem estáveis ou aumentam, resultado da influência de efeitos compensatórios entre diluição e ressuspensão. Na ausência de diluição e em momentos de grande ressuspensão, a concentração de partículas grossas aumenta exponencialmente com a velocidade do vento. A concentração de partículas grossas resultantes de atividades industriais e processos de construção civil (antropogênicas) é diluída com o aumento da velocidade do vento.

Partículas biológicas primárias variam amplamente de tamanho e morfologia, e incluem pólen, esporos, bactérias e vírus, bem como fragmentos de vários organismos. A maioria dos grãos de pólen são maiores que 10 μm , entretanto desintegrações mecânicas de grãos podem produzir partículas menores que 1 μm . Esporos de fungos têm usualmente 5 μm ou mais, portanto eles podem contribuir com a fração de partícula grossa. Bactérias possuem diâmetro de cerca de 1 μm , e vírus possuem ao redor de poucas dezenas de nanômetros, e assim podem contribuir com a fração $\text{MP}_{2.5}$.

Emissões provenientes de agricultura ocorrem durante o manejo da terra, como aragem, aplicação de fertilizante e colheita, assim como a queima de resíduos e biomassa durante a limpeza da terra. O material particulado proveniente de processos de combustão da matéria biológica tem alta emissão durante os períodos secos do ano, assim como durante os períodos de colheita e estações de queima de biomassa.

1.2.2 Partículas secundárias

Partículas secundárias são formadas dentro da atmosfera como resultado da nucleação de moléculas de gases, condensação de gases em partículas preexistentes e/ou reações envolvendo gases absorvidos dentro de gotas líquidas (Guimarães et al, 2000; Rocha et al, 2003).

Nucleação homogênea resulta de reação em fase gasosa enquanto que nucleação heterogênea ocorre quando já existe um aerossol que participa ativamente do processo de formação da nova partícula. Somente os processos de nucleação homogênea aumentam a concentração do número de aerossóis da atmosfera, enquanto que os processos heterogêneos atuam para aumentar o tamanho e/ou modificar quimicamente as partículas preexistentes de aerossóis. Desta forma o gás SO_2 é convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4), e o H_2SO_4 formado pode reagir com amônia gasosa (NH_3) formando o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Partículas de nitrato de amônio (NH_4NO_3) são formadas depois da oxidação do dióxido de nitrogênio a ácido nítrico (HNO_3) e subsequente reação com amônia. A proporção relativa de sulfatos e nitratos depende das fontes regionais e do movimento das massas de ar sobre e através das regiões onde ocorrem as emissões, assim como da química atmosférica, que tem lugar durante o transporte desses materiais, e das condições climáticas.

Aerossóis orgânicos secundários são produzidos por oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos por fontes naturais ou antropogênicas (Forstner et al., 1997; Hoffmann et al., 1997). Uma ampla variedade de COVs é emitida pela vegetação, que inclui isopreno, terpeno, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, álcoois, alquenos e alcanos (Hewitt e Davison, 1998). Uma vez na atmosfera, esses compostos sofrem oxidação via uma seqüência de complexas reações que envolvem oxidantes como OH, O_3 , NO_2 , peróxidos, halogênios ou óxidos de halogênio, e a presença de componentes traços na atmosfera, como NO_x , amônia ou espécies halogênicas, que podem atuar como potenciais produtores de partículas.

1.3 FONTES E PROPRIEDADES DO MATERIAL PARTICULADO

Diversas são as fontes de material particulado para atmosfera. Porém, estas fontes produzem o MP por processos físicos ou químicos. Como já foi citado anteriormente, as partículas produzidas por processos químicos e físicos formam o grupo das partículas finas e as partículas grossas têm como origem apenas processos físicos. A composição das partículas pode conferir propriedades ácidas ou básicas. No geral as partículas grossas possuem propriedades básicas.

Essas partículas básicas podem ter como fonte a poeira do solo que é ressuspensa por turbulências naturais como vento e de processos mecânicos, tais como a ação que os pneus dos veículos exercem sobre a superfície de estradas tanto asfaltadas como principalmente estradas de terra. As partículas geradas por este tipo de fonte são caracterizadas na sua maioria por minerais, tais como carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3), que agem como base quando dissolvidas em água (Hedin e Likens, 1996).

Observa-se que a caracterização de PTS na atmosfera é muito importante para identificar as fontes e a variabilidade do material particulado, sendo assim, torna-se necessário monitorar o aerossol atmosférico para avaliar qual a contribuição aproximada das diversas fontes na composição desse material particulado. Serão discutidas a seguir as principais fontes antropogênicas que contribuem para a concentração atmosférica do material particulado em diversas partes do planeta e que serão detalhadamente estudadas e caracterizadas no projeto em estudo.

1.3.1. Fontes de Material Particulado para Atmosfera

Em geral nos grandes centros urbanos os aerossóis atmosféricos são sistemas complexos, compostos de muitos materiais provenientes de fontes estacionárias e móveis que acabam liberando grande quantidade de poluentes na atmosfera (Bilos et al., 2001). Castanho e Artaxo (2001) fizeram um estudo do material particulado na região metropolitana de São Paulo (RMSP) e

encontraram que a maior composição das partículas grossas é decorrente de ressuspensão de poeira do solo, ou seja, cerca de 75%, os 25% restantes são compartilhados entre emissões industriais e aerossol marinho, o que se explica pela proximidade da cidade de São Paulo do litoral. Por outro lado, nas partículas finas observou-se uma maior divisão entre fontes diferenciadas, já que aproximadamente 25% originou-se de emissão veicular, 25% de ressuspensão de poeira do solo, 25% dos sulfatos, 20% do uso de óleo combustível e 5% de emissões industriais. É importante destacar que essa composição foi basicamente a mesma no inverno e no verão, porém valores significativamente mais altos são encontrados no inverno, resultados de condições atmosféricas menos favoráveis para dispersão dos poluentes.

Em áreas rurais específicas observa-se uma composição completamente diferente do material particulado, pois a principal fonte nestas áreas é a queima de biomassa, em particular a queima da cana-de-açúcar (Artaxo et al., 1993A). A queima da cana é uma prática comum na época da safra (maio a novembro) e é responsável por aumento nas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos em uma escala regional (Rocha et al., 2003). Durante a época da safra a queima da biomassa pode contribuir com cerca de 60 a 100% do material particulado (incluindo concentrações entre 15 à 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ em uma média diária de 24 horas), porém durante o restante do ano a contribuição da queima torna-se completamente insignificante (Maenhaut et al., 2002).

1.3.1.1. Queima da biomassa

A queima da biomassa pode ser considerada a maior fonte de emissão não natural de material particulado do mundo (Zamperlini et al., 1997) consumindo por ano 8680 Tg de material seco, sendo que deste total 1540 Tg são atribuídos à queima de florestas, com a América do Sul contribuindo com a maior parte (Allen e Miguel, 1995B). O rápido desenvolvimento observado nas últimas três décadas levou à um desflorestamento de cerca de 500 mil km^2 somente no Brasil (Maenhaut et al., 2002), sendo que a maior parte desta área acabou sendo queimada. Juntamente com isto temos a queima anual da palha

da cana-de-açúcar que também é uma fonte significativa de material particulado em algumas regiões, porém, pouco contabilizada.

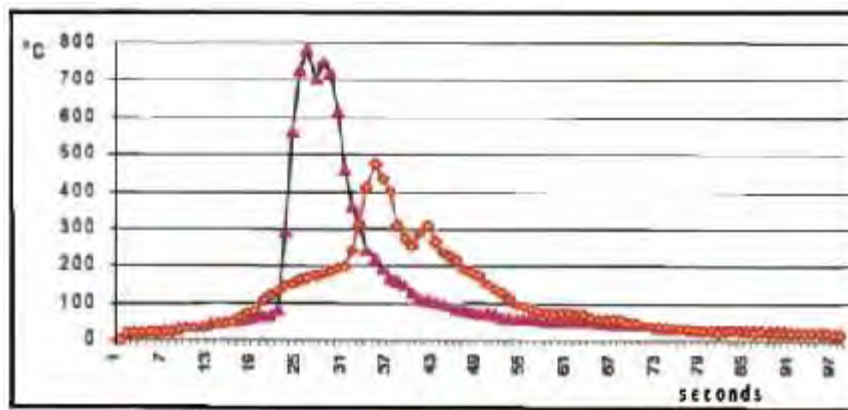
1.3.1.1.1. A queima da Cana-de-açúcar

A queima prévia da palha da cana-de-açúcar que ocorre durante a época da colheita é uma prática comum desde o século 16 (Brannstrom, 2000) (figura 2). Vale a pena destacar que o Brasil é o único país que tem dois períodos anuais de colheita: um no norte-nordeste que vai de dezembro a maio e o outro na região centro-sul que se dá de maio a novembro (Marinho e Kirchoff, 1991). Esta queima é realizada, pois reduz as folhas verdes em 80 a 90% evitando acidente aos trabalhadores, elimina a presença de cobras e animais peçonhentos (Arbex et al., 2000), além de eliminar insetos que são prejudiciais a plantação como é o caso da “cigarrinha” das raízes da cana-de-açúcar (*Mahanarva fimbriolata*) (Galbiatti et al., 2002). Outro fator muito importante é que a queima também pode aumentar o índice de açúcar, devido à evaporação de água (Zamperlini et al., 1997). Vale a pena ressaltar que o processo de colheita da cana-de-açúcar no Brasil é feito na sua maioria manualmente (75% da área plantada) e o restante por máquinas colheitadeiras, o que nos leva a concluir que praticamente 75% da área plantada com cana é queimada, já que o corte manual sem a queima é praticamente inviável.

O processo de queima da palha da cana é muito rápido. A Figura 3 ilustra como a temperatura varia durante um processo de queima. A temperatura no canavial varia da temperatura ambiente para aproximadamente 800°C e decresce novamente para temperatura ambiente em apenas 20 segundos. (Ripoli e Ripoli, 2001).



Figura 2. Queima da cana-de açúcar.



Temperatura no canavial

Temperatura no caule da planta

Figura 3. Temperatura durante a queima da cana (Fonte: Ripoli e Ripoli, 2001).

1.3.1.1.2. A Cana-de-açúcar no Brasil

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com cerca de 25% da produção mundial, chegando a uma produção de 426 milhões de toneladas na safra 2006-2007 (ÚNICA, 2007). Para se ter idéia da grandeza da participação do estado de São Paulo apenas na safra de 2006-2007 produziu-se em São Paulo 264 milhões de toneladas de matéria-prima (ÚNICA, 2007), o que corresponde a aproximadamente 62% da produção nacional, 19,5 milhões de toneladas de açúcar, correspondendo a cerca de 69% da produção nacional e 11 milhões de metros cúbicos de álcool, o correspondente a 65% da produção nacional (ÚNICA, 2007). Atualmente o Brasil possui cerca de 19,5

milhões de hectares plantados, sendo o estado de São Paulo responsável por cerca de dois terços dessa totalidade (Brannstrom, 2000).

Esse destaque brasileiro deve-se em parte ao Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL, criado devido à crise mundial do petróleo nos anos 70 e também à produção insuficiente de combustível no país, visando a produção de um combustível alternativo e renovável. Inicialmente o PROÁLCOOL concentrou-se na produção do álcool anidro para ser misturado com a gasolina, mistura essa que chegou a uma taxa de 22% de álcool em 1991 em todo o país, combustível este que ficou conhecido como gasool. Com a segunda grande crise do petróleo no final da década de 70 começaram a surgir os primeiros veículos movidos somente a álcool, sendo que esse número cresceu espantosamente em apenas meia década, chegando a cerca de 95% a venda de veículos movidos exclusivamente a álcool nos meados dos anos 80, como mostra a figura 4 (Arbex, 2001).

A consequência imediata dessa elevada frota de carros movidos a álcool foi o crescimento da plantação de cana-de-açúcar que chegou a cerca de 200% no Brasil e 400% no estado de São Paulo no período de 1972 a 2000 (ministério da agricultura, 2003). Conseqüentemente aumentou-se a prática da queima da palha da cana, aumentando-se significativamente a quantidade de material particulado e outros compostos (CO, O₃ e NO_x) emitidos para a atmosfera, particularmente em regiões rurais (Rocha et al., 2003 e 2005; Allen et al., 2004A; Godoi et al., 2004 e 2004; Oppenheimer et al., 2004; Lara et al., 2005).

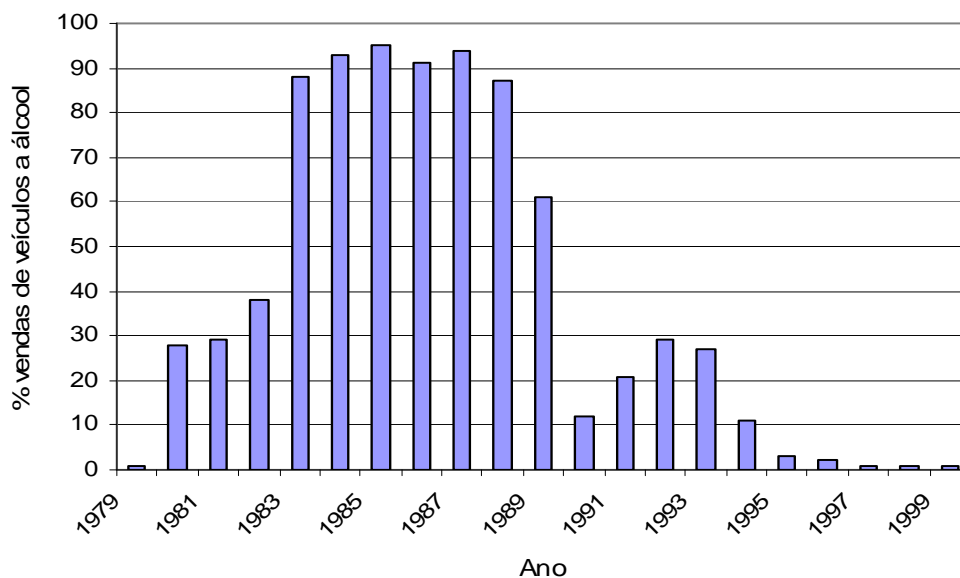


Figura 4. Evolução das vendas de veículos a álcool no Brasil (Fonte: Carvalho, 2000).

Atualmente fato semelhante ao incentivo ao PROÁLCOOL vem acontecendo com o grande incentivo do governo federal e da mídia em geral a utilização do biocombustível, o que acarreta uma elevada produção de etanol e conseqüentemente em um aumento na área plantada de cana-de-açúcar. Porém, vale ressaltar aqui que o etanol e o biodiesel ainda estão longe de serem considerados combustíveis limpos e usar estes combustíveis significa que continuamos emitindo poluentes para atmosfera e poluindo nossas cidades, campos, rios e florestas. Além disso, o fato de nos tornarmos um grande produtor de biocombustível para melhorar a qualidade de vida do planeta, pode resultar em grandes prejuízos para o país (Cardoso et al., 2007).

Sob o aspecto ambiental, podemos dizer que o uso do biocombustível pouco interfere no ciclo biogeoquímico do carbono, já que o carbono emitido durante a queima do biocombustível na forma de dióxido de carbono volta a se fixar novamente no vegetal durante o seu crescimento pelo processo da fotossíntese. Entretanto, um fato que deve ser lembrado é que outros elementos estão envolvidos no processo do crescimento de um vegetal que irá ser usado como matéria prima do biocombustível, como o enxofre, nitrogênio, fósforo e potássio. Dentre estes elementos, o que merece maior atenção é o nitrogênio, pois este tem atividade química e biológica e possui potencial para

modificar o ambiente, provocando problemas ambientais locais e regionais como a chuva ácida, a contaminação de águas e ainda tem grande potencial para afetar a biodiversidade vegetal de florestas naturais (Cardoso et al., 2007).

Outro fator prejudicial da produção do biocombustível é a queima da palha da cana-de-açúcar que acaba emitindo para atmosfera, além de NO, outros gases e uma quantidade muito elevada de material particulado.

Por essas razões, órgãos de controle ambiental unem-se cada vez mais para minimizar o problema ambiental provocado pela queima dos canaviais. Nesse sentido, a conscientização da necessidade de nova legislação no país vem crescendo, com destaque para o Estado de São Paulo onde já existem leis para eliminar a queima da cana, como, por exemplo, a redução de 25% da área queimada a cada cinco anos, chegando assim a 100% no ano de 2020 (ÚNICA, 2003). Além disso, as queimadas são permitidas apenas entre as 18:00 e 00:00 horas, reduzindo o risco do fogo escapar do controle dos trabalhadores, já que durante a noite as temperaturas são amenas e com pouco vento. As queimadas têm que ser comunicadas à Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) 96 horas antes da sua execução. Algumas leis como a proibição de queimadas em um raio de 1 km de áreas urbanas pode ser considerada inútil, já que fatores como velocidade do vento e tempo de residência de alguns compostos no ambiente podem conduzir alguns poluentes por distâncias superiores a 1 km.

1.3.1.1.3. A Cana-de-açúcar na região central do estado de São Paulo

Com certa freqüência regiões produtoras de cana-de-açúcar possuem uma grande densidade demográfica, incluindo várias cidades de médio porte, como é o caso da região central do Estado de São Paulo. A economia dessa região é caracterizada principalmente por agroindústrias com uma tendência de crescimento industrial a médio e longo prazo. A produção de açúcar e álcool, na região requer cerca de 270 mil hectares de área plantada com cana-de-açúcar, com destaque para o município de Araraquara com cerca de 179 mil hectares de área plantada (IEA, 2006). Vale a pena ressaltar que na ocasião em que teve início este projeto, no ano de 2003, a área plantada com cana na

região era de 180 mil hectares, ou seja um crescimento de 90 mil hectares em apenas 3 anos. No ano de 2006, observou-se um crescimento de 40 mil hectares de área plantada apenas no município de Araraquara (IEA, 2006). Ao todo a área plantada no estado chega a 3,6 milhões de hectares, com um aumento de cerca de 21% nos últimos 4 anos como noticiado em matéria do Jornal Nacional, da Rede Globo de televisão no dia 23 de abril de 2006.

Mesmo com uma lei em vigência para diminuir progressivamente a porcentagem de área queimada, o aumento da área plantada de cana-de-açúcar resulta conseqüentemente em aumento da área onde ocorre a queima da palha da cana, o que gera um aumento significativo da quantidade de material particulado e outros compostos (gases) emitidos para a atmosfera. Para se agravar a situação ambiental a prática da queima da palha é realizada entre o meio do outono e o meio da primavera, ou seja, período em que a umidade relativa do ar é menor devido à freqüência com que massas de ar seca ficam estacionadas sobre a região, e que também resultam num período no qual a velocidade dos ventos é relativamente baixa, o que dificulta a dispersão do material particulado favorecendo o acúmulo do mesmo na atmosfera.

Como resultado da grande emissão de material coincidindo com condições atmosféricas adversas, a população da região central do estado de São Paulo sofre com as conseqüências da presença de MP na atmosfera. Em especial os problemas de saúde relacionados com o sistema respiratório aumentam no período, fato esse que provocou a suspensão das queimadas em algumas cidades da região central e oeste do Estado de São Paulo, que chegaram a decretar estado de emergência devido à baixa umidade relativa do ar, como noticiado em matéria do Jornal Bom Dia São Paulo, da Rede Globo de televisão no dia 20 de agosto de 2007.

A prática da queima da palha da cana tem sido apontada como responsável pelo aumento do MP atmosférico nos meses mais secos e contribuído para o aumento da incidência de casos de afecções respiratórias na população da região. A presença de material particulado na atmosfera, e principalmente as espécies com tamanho suficientemente pequeno (MP_{10} – $MP_{2.5}$) podem atingir as partes profundas do trato respiratório e são

freqüentemente sugeridas como responsáveis por problemas de saúde ligados ao aparelho respiratório. Espera-se com este projeto contribuir para melhorar o entendimento do problema relacionado com o MP atmosférico da região.

1.3.1.1.4. Caracterização do material particulado gerado pela queima da biomassa

A composição principal das partículas produzidas neste tipo de processo é material particulado e hidrocarbonetos, juntamente com uma mistura complexa de vários compostos entre eles vários gases, espécies iônicas e muitos outros (Maenhaut et al., 1999 e 2002).

Três mecanismos para a produção de material particulado durante a combustão da biomassa foram propostos por Allen e Miguel (1995B): *i*) condensação e coagulação dentro da zona de combustão a altas temperaturas, produzindo os aerossóis mais finos, com predominância de íons potássio e cloreto; *ii*) descarga dos tecidos das plantas (pólen, resina e detritos microbiais (Didyk et al., 2000)) sendo rica em compostos orgânicos e *iii*) mecanismos físicos resultando na suspensão de partículas do solo.

Outro fator importante que se deve destacar sobre a queima da biomassa é que a mesma é capaz de aumentar o poder oxidante da atmosfera, devido ao aumento de reações secundárias na atmosfera que favorecem a formação de oxidantes (Rocha et al., 2003). Basicamente, no Brasil existem três formas predominantes de queima de biomassa que são a queima das florestas tropicais, do cerrado brasileiro e da cana-de-açúcar.

Allen e Miguel (1995B) investigaram a composição iônica do aerossol gerado da queima da biomassa para material particulado menor que 2,0 µm e entre 2,0 e 15,0 µm em uma floresta tropical e no cerrado brasileiro. Observaram que para o material particulado mais fino houve uma predominância dos íons potássio, cloreto e sulfato, enquanto cálcio e acetato predominaram na fração mais grossa, para ambas as vegetações. Yamasoe e colaboradores (2000) fizeram um trabalho semelhante e encontraram uma elevada concentração de nitrato, zinco e cloreto na queima de biomassa de um terreno de cerrado.

Além disso, na queima de biomassa a concentração iônica nas partículas menores que 2,0 μm é maior na vegetação de cerrado (5,6%) do que na floresta tropical (2,2%), sendo que para partículas entre 2,0 e 15,0 μm a concentração iônica é maior na queima da floresta tropical (13,7%) do que no cerrado (8,3%) (Allen e Miguel, 1995B).

Nos anos de 1997 e 1998 a CETESB (2000) efetuou algumas medidas na cidade de Araraquara de alguns poluentes como: material particulado, partículas finas (<2,5 μm), ozônio, dióxido de carbono entre outros. Essas medidas foram feitas em dois períodos distintos, um na safra e outro na entressafra. Os resultados mostraram que o MP_{10} foi cerca de 37% mais elevado no período da safra, além disso, durante o período da safra a concentração de ozônio ultrapassou os padrões de qualidade utilizados pela CETESB por quatro vezes (decreto estadual nº 8468/76 e resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90). Para $\text{MP}_{2,5}$, que representam cerca de 45% das partículas inaláveis totais, chegou-se a uma média de 15 $\mu\text{g m}^{-3}$, ou seja, o mesmo valor anual americano, porém essas medidas para $\text{MP}_{2,5}$ foram feitas apenas no período de entressafra, o que significa dizer que possivelmente no período da safra essa concentração poderia ser maior, já que teríamos como agravante a queima da palha da cana-de-açúcar.

Tratando-se de queima de biomassa é importante destacar o uso de biomarcadores, para caracterizar a fonte de biomassa que está sendo queimada. São exemplos de marcadores o retene para a combustão das coníferas e o levoglucosan identificando a queima da cana-de-açúcar (Simoneit, 2002). Porém, deve-se salientar que as condições de temperatura, duração da chama, e muitos outros fatores determinam a alteração molecular e a transformação de compostos orgânicos, determinando assim os compostos produzidos naturalmente e também aqueles compostos alterados durante a queima. Pode-se dizer então, que esses traçadores nos fornecem uma direção, ou como diz o autor uma “impressão digital química” da fonte que está sendo queimada (Simoneit, 2002).

A presença de levoglucosan que é produzido a partir da despolimerização da celulose em altas temperaturas (Simoneit, 2002), tem sido

muito importante para representar a combustão da cana-de-açúcar (Simoneit et al., 1999; Simoneit e Elias, 2001; Santos et al., 2002). Sendo assim, espera-se que a concentração do mesmo seja mais elevada em épocas de colheita. Levoglucosan é encontrado na fase particulada fina sendo consideravelmente resistente à degradação e assim podendo ser transportado a longas distâncias (Simoneit et al., 1999; Simoneit e Elias, 2001).

O potássio também pode ser considerado um importante marcador da queima de biomassa de origem vegetal, como a cana-de-açúcar. Porém, deve-se tomar cuidado porque há outras fontes que podem emitir este elemento para a atmosfera, como por exemplo, fábricas de fertilizantes, aço, papel e até aerossol marinho (EPA, 2003). Além disso, o uso de fertilizantes à base de potássio nas lavouras, pode contribuir para o enriquecimento deste elemento no solo, sendo passível de ressuspensão durante a queimada. Um estudo realizado pela CETESB (2000) em 1998 na cidade de Araraquara confirmou que o potássio pode ser utilizado como um traçador da queima de cana, pois o teor médio do mesmo no material particulado inalável foi de 2,3% na safra e apenas 1,5% na entressafra, ou seja, um valor cerca de 53,5% maior na safra.

1.3.1.2 Emissão veicular

A emissão veicular é uma fonte significativa na composição do material particulado encontrado na atmosfera. Vale a pena ressaltar, que o Brasil é o único país onde esta contribuição da emissão veicular pode ser considerada diferente de outros países devido à existência dos veículos movidos a combustíveis fósseis e renováveis.

Esta influência pode ser considerada importante já que segundo pesquisa realizada pela CETESB (2005) na RMSP cerca de 13% dos veículos são movidos a etanol hidratado e 68% movidos a gasolina (mistura de 22% de etanol e 78% de gasolina), sendo assim, o álcool corresponde a 44% do combustível consumido na RMSP, segundo dados de consumo (CETESB, 2005). Os veículos do tipo “flex” (bi-combustível), lançados recentemente no mercado correspondem a 3%, e as motocicletas representam 10%. Ainda existem cerca de 5,6% de veículos movidos a diesel CETESB (2005). Por outro

lado, Ulke e Andrade (2001) estudando as fontes de poluição na cidade de São Paulo, concluíram que a frota da RMSP é composta por 17,6% de veículos movidos a álcool, 62,4% a gasolina e cerca de 20% a diesel. A expectativa é que esta matriz energética utilizada por veículos fique ainda mais complexa com a mudança recente no mercado de carros com motor “flex”, que podem utilizar tanto álcool como gasolina. Há também o uso do gás natural.

Outro fator importante quando trata-se da emissão veicular no Brasil é que geralmente a frota de veículos é muito antiga, fato confirmado no estudo da CETESB (2005), no qual concluiu-se que cerca de 46% dos veículos sendo utilizados na RMSP é anterior à 1995. Possivelmente esta quantidade de veículos antigos deve ser aproximadamente a mesma para a cidade de Araraquara e região.

Estudo da CETESB (2005) mostrou que a frota de veículos na RMSP chega a cerca de 7,4 milhões de veículos sendo que as emissões dos mesmos, contribuem com aproximadamente 40% das PTS, embora Castanho e Artaxo (2001) mostraram que a contribuição é menor para $MP_{2,5}$, chegando a 28% no inverno e 24% no verão.

A emissão veicular tem uma forte relação com poluentes primários, como por exemplo, CO, NO_x e MP_{10} (Olcese e Toselli, 2002). Além disso, observa-se que existe um máximo de concentração de PTS nos horários de maior movimento, o que foi comprovado por Olcese e Toselli (2002) na cidade de Córdoba, na Argentina, durante as 8 e 9 horas da manhã e também em torno das 20 horas.

1.3.1.2.1. Caracterização do material particulado gerado pela emissão veicular

O MP emitido pelo tráfego de veículos é predominantemente constituído pela modalidade fina (Miranda et al., 2002), e estudos têm mostrado que esse material geralmente é rico em Bromo, Chumbo, Potássio, Estanho e Carbono Negro (Artaxo et al., 1999B). O chamado Carbono Negro está associado a emissões de veículos a diesel, sendo assim, os ônibus e caminhões são os grandes contribuintes para a sua existência nas áreas urbanas.

Os HPAs também são compostos importantes nas emissões veiculares, já que suas concentrações são consideravelmente mais significativas nas emissões veiculares do que na queima de biomassa, chegando a atingir cerca de $95,5 \text{ ng m}^{-3}$ na cidade de São Paulo como média em 24 horas (Martinis et al., 2002).

Avaliação dos gases presentes na atmosfera de São Paulo encontrou maior concentração de ácido acético do que ácido fórmico. Isso provavelmente ocorreu devido às emissões primárias decorrentes dos veículos movidos a álcool e também à oxidação atmosférica do acetaldeído à ácido acético, já que o acetaldeído é um dos produtos da combustão do álcool (Allen e Miguel, 1995A). Além disso, observa-se que a concentração de acetaldeído é mais elevada em São Paulo do que em outras cidades (Martinis et al., 2002), fato explicado provavelmente devido a grande frota de veículos movidos a álcool existente em São Paulo.

Ainda sobre os veículos movidos a álcool pode-se afirmar que os mesmos provocam uma redução nos níveis atmosféricos de poluentes como SO_2 , CO e hidrocarbonetos, porém são responsáveis por elevar as concentrações de formaldeído e acetaldeído (Rocha et al., 2003).

Os poluentes secundários como peroxiacetilnitrato (PAN) e peroxipropionil (PPN) também são considerados importantes na emissão veicular, já que são formados na atmosfera por oxidações fotoquímicas envolvendo etanol, acetaldeído e hidrocarbonetos que são emitidos diretamente pelos veículos movidos a álcool e gasool (mistura 22% álcool e 78% gasolina) (Grosjean et al., 2002). O PAN tem um papel importante no transporte atmosférico de nitrogênio reativo em escalas regionais e globais, tem efeitos significativos na saúde e é um precursor à formação de formaldeído e radicais livres (Grosjean et al., 2002). Sendo assim, torna-se bastante interessante avaliar a concentração de PAN na atmosfera do Brasil, já que é o único país que utiliza etanol como combustível, além de utilizá-lo também como componente da gasolina (mistura 22% álcool e 78% gasolina) (Grosjean et al., 2002).

1.3.1.3 Fontes industriais

As fontes industriais de emissão de material particulado podem ser consideradas significativas no Estado de São Paulo, já que o mesmo faz parte de uma das regiões mais desenvolvidas e industrializadas da América do Sul, contribuindo com cerca de 18,5% do produto nacional bruto (Castanho e Artaxo, 2001). Porém, esta importância pode ser minimizada quando estuda-se uma região como a de Araraquara, na qual atualmente a base da economia é a agroindústria da cana-de-açúcar.

1.3.1.3.1. Caracterização do material particulado gerado pelas indústrias

A composição do material particulado produzido é dependente do tipo de prática industrial existente na região a ser caracterizada. Sendo assim, vários estudos em regiões diferenciadas acabam apresentando resultados completamente diferentes como é o caso da predominância de Alumínio, Titânio, Zinco e Cobre encontrados na cidade de São Paulo (Miranda et al., 2002); e de Chumbo encontrado em maior concentração em regiões onde é comum a prática da mineração (Maenhaut et al., 2002).

1.3.1.4 Ressuspensão de poeira do solo

A ressuspensão da poeira do solo é um fenômeno causado pela influência de turbulências naturais como vento e de processos mecânicos, tais como a ação que os pneus dos veículos exercem sobre a superfície de estradas tanto asfaltadas como principalmente estradas não pavimentadas.

1.3.1.4.1. Caracterização do material particulado gerado pela ressuspensão de poeira do solo

As partículas geradas por este tipo de fonte são caracterizadas na sua maioria por óxidos de silício e aluminossilicatos (que são partículas com concentrações elevadas de Alumínio, Silício, Potássio, Ferro e Cálcio) (Miranda et al., 2002). Artaxo e colaboradores (1999) concluíram que a poeira

ressuspensão do solo pode ser representada pelos elementos Cálcio, Alumínio, Silício, Titânio, Ferro, Estrôncio e Manganês, sendo que Chumbo, Arsênio, Fósforo e carbono negro também podem estar associados a esta poeira.

Estas partículas possuem formas irregulares, texturas diferentes e estão predominantemente presentes na modalidade mais grosseira do material particulado, refletindo assim, o processo de formação deste tipo de partícula (Castanho e Artaxo, 2001).

Em pesquisa realizada pela CETESB (2005) concluiu-se que 25% do MP_{10} na cidade de São Paulo originaram-se deste processo. Ainda sobre isto, Artaxo e Orsini (1987) concluíram que a ressuspensão da poeira do solo contribui com cerca de 60 a 80% de partículas totais em suspensão na bacia Amazônica. Estes valores são significativos e sugerem que se essas partículas básicas forem reduzidas, em ecossistemas como florestas, ou como resultado de programas governamentais de redução de emissão ou por uso e ocupação do solo, podem acarretar um sério problema, pois com o decréscimo desses compostos o solo ficaria exposto diretamente aos compostos ácidos da atmosfera, seja por deposição úmida ou seca, o que poderia gerar um acúmulo de íons hidrogênio e alumínio, que acabam modificando as propriedades do solo e, além disso, as águas que drenam estas florestas acabam carregando ácidos e outros compostos para os rios, lagos e córregos (Hedin e Likens, 1996).

Se a diminuição do material particulado atmosférico pode modificar as propriedades ácidas da atmosfera, o seu aumento também pode modificar a atmosfera, favorecendo as reações entre espécies ácidas e MP. A consequência pode ser a diminuição das partículas finas que se originam como produto de reações de gases ácidos com a amônia. Estas partículas são importantes porque elas servem como núcleos de condensação de água para formação de chuvas. Como consequência pode-se modificar o ciclo de chuvas de uma região e além disso, o aumento do material particulado também tem consequência direta na saúde do homem.

Nesse sentido a atmosfera é uma parte integrante nos estudos que visam reduzir a poluição ambiental. Estudos clássicos mostram a associação de doenças respiratórias com poluentes atmosféricos, principalmente material

particulado (MP_{2,5} e MP₁₀) (Gonçalves et. al., 2005; Wu et. al., 2005a; Wu et. al., 2005b).

É importante que na questão ambiental e em especial em estudos sobre a atmosfera, que cada local apresente a sua particularidade, pois modelos feitos para um determinado ambiente não servem para outro. Esta é outra justificativa para que cada região estude e construa o seu próprio modelo. Uma lei ambiental elaborada sobre um modelo “importado” quase sempre está fadada ao insucesso.

Estudos ambientais atmosféricos são geralmente complexos pela quantidade de variações que devem ser estudadas. A queima da biomassa em grande extensão é um processo difuso que envolve a emissão de um número muito grande de espécies (gases e material particulado) e a emissão de partículas de diversos tamanhos. Entre esses gases emitidos pode-se citar CO₂, CH₄, N₂O e CH₃Cl que contribuem com o efeito estufa (Pillay et. al., 1995; Mukherjee e Viswanathan, 2001), enquanto outros como NO_x, estão diretamente relacionados com a quantidade de ozônio e produção de radicais hidroxila (Oppenheimer et. al., 2004), além do que, em muitas regiões, como já citamos anteriormente a deposição de compostos de nitrogênio acabam afetando a acidez das águas das chuvas e causando um aumento de nutrientes que leva à eutrofização de água de rios, lagos e mares (Galloway, 1995; Graedel et. al., 1995; Pelley, 1998).

Neste contexto de complexidade de composição atmosférica e efeito no ambiente, fica evidente que conhecer e quantificar as fontes principais de material particulado e gases presentes na atmosfera, e criar um modelo local próprio, será essencial para prover informações para um melhor entendimento da interação entre partículas atmosféricas, seus efeitos na saúde pública e sobre o clima. Este modelo é indispensável para a construção de estratégias de controle que visam a redução de emissões de compostos poluentes para a atmosfera com conseqüente ganho ambiental (Harrison et. al., 1997; Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

1.4 MATERIAL PARTICULADO E SAÚDE HUMANA

Estudos epidemiológicos têm mostrado que, em especial, o aumento do material particulado sugere uma boa correlação com mortes e vários problemas de saúde. Isso fez com que a partir do início dos anos 90 surgisse uma nova abordagem de pesquisa epidemiológica que buscava indicadores de poluição atmosférica e suas possíveis conseqüências na saúde pública (Delfino et al., 1994; Saldiva et al., 1994; Walters et al., 1994; Glikson et al., 1995; Katsouyanni et al., 1995).

As frações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ do total de partículas suspensas da atmosfera, podem penetrar no sistema respiratório e causar ou agravar doenças. Um modelo simplificado de deposição dessas partículas no sistema respiratório humano será descrito para o entendimento de como essas partículas chegam nos pulmões.

Inicialmente as partículas inaladas podem ser exaladas posteriormente ou então penetrarem no sistema respiratório e lá se depositarem. A região de deposição pode ser dividida em três regiões principais (figura 5: *i*) via respiratória que inclui a faringe e a laringe ; *ii*) região traqueobronquial e *iii*) região pulmonar.

Partículas inaladas pela via respiratória chegam até a região traqueobronquial, mas são removidas pelo tecido mucoso dessas regiões em questão de horas. A região pulmonar, entretanto, é mais susceptível a essas partículas, devido à ausência de um tecido mucoso, sem o qual os pulmões não conseguem um eficiente mecanismo de troca dessas partículas.

A localização da deposição dessas partículas depende de uma grande variedade de fatores, incluindo variáveis relacionadas às próprias partículas (tamanho, densidade, forma) e variáveis relacionadas ao sistema respiratório humano (idade, maneiras de respiração, doenças respiratórias). Baseando-se nesses vários fatores torna-se muito complexa a predição da localização e da quantidade específica de deposição dessas partículas no sistema respiratório humano.

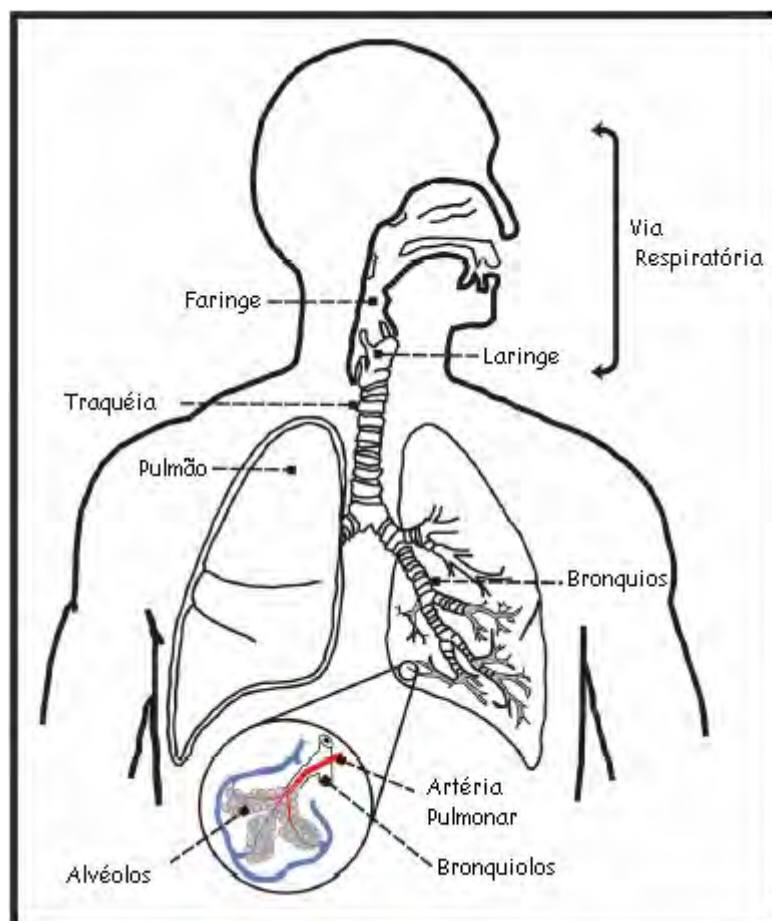


Figura 5 Representação esquemática do sistema respiratório. Reproduzida de Allen et al., 2004.

Sendo assim, é extremamente complexo definir um padrão de emissão dessas partículas, porém muitos órgãos de controle ambiental internacional e nacional, buscam estabelecer limites de concentração dessas partículas para que os problemas respiratórios causados sejam amenizados. Até o momento o US National Ambient Air Quality Standard limita os valores para partículas suspensas (fração MP_{10}) para $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (média aritmética anual) e $150 \mu\text{g m}^{-3}$ (média 24 horas, que não pode ser excedida mais que três vezes no ano), embora existam freqüentes revisões destes valores (USEPA, 1997). Na Europa os valores estipulados para média de 24 horas de concentração de MP_{10} é $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (que não pode exceder mais que 35 vezes ao ano) e para o ano 2005 foi proposta a média anual de $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (CEC, 1999). O Padrão Nacional Brasileiro para partículas inaladas (MP_{10}) é de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (média aritmética

anual) e $150 \mu\text{g m}^{-3}$ (média de 24 horas, que não pode ser excedida mais de uma vez ao ano). Para as partículas totais em suspensão (PTS) o padrão equivalente é $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (média geométrica anual) e $240 \mu\text{g m}^{-3}$ (média de 24 horas, não podendo ser excedida mais de uma vez por ano) (CETESB, 2002).

Em relatório publicado recentemente a Organização Mundial de Saúde (OMS); que até então não definia limites seguros para concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} com a justificativa de que os efeitos na saúde podem existir mesmo a concentrações muito baixas; definiu limites para as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} significativamente menores que os limites citados anteriormente. Para $\text{MP}_{2,5}$ limitou os valores para $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (média aritmética anual) e $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (média 24 horas, que não pode ser excedida mais que três vezes no ano), e para MP_{10} uma concentração limite de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (média aritmética anual) e $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (média 24 horas, que não pode ser excedida mais que três vezes no ano) (WHO, 2006).

Observa-se em todos os casos que os limites padrões para partículas mais finas são sempre bem inferiores aos limites de partículas mais grossas, isso ocorre possivelmente porque o sistema respiratório humano retém a fração de $\text{MP}_{2,5}$ mais fortemente, podendo esta fração ser correlacionada com os efeitos adversos mais fortes na saúde (Wilson e Suh, 1997; Cifuentes et al., 2000;). Hoek e colaboradores. (2000) encontraram que espécies associadas com partículas finas (sulfato, nitrato e fumos negros) foram mais consistentemente associadas com a mortalidade que as partículas MP_{10} , e que existe um alto risco associado com a morte por pneumonia.

Em relação a doenças pré-existentes relacionadas ao trato respiratório, as partículas grossas podem aumentar sintomas como os da asma, entretanto são as partículas finas que podem alcançar os pulmões e causar a maioria das complicações respiratórias. Efeitos na saúde incluem mortalidade prematura, reações alérgicas e uma série de disfunções relacionadas ao pulmão (Arbex, 2001). Estes problemas na saúde humana têm sido identificados tomando-se por base vários estudos epidemiológicos.

O aumento dos níveis de MP_{10} de cerca $10 \mu\text{g m}^{-3}$ tem como resultado um aumento do risco relativo de mortalidade de aproximadamente 1%

(Schwartz, 2001). Aumento dos níveis de MP_{10} tem sido associado com os aumentos de sintomas de problemas respiratórios ou internações hospitalares na Europa (Spix et al., 1993; Walters et al., 1994; Katsouyanni et al., 1995), nos EUA (Schwartz and Dockery, 1992; Pope et al., 1992; USEPA, 1997), Canadá (Delfino et al., 1994), Austrália (Glikson et al., 1995) e Brasil (Saldiva et al., 1994). Em São Paulo, um aumento de 9,4% de internações em hospitais por sintomas respiratórios de crianças entre 0 e 2 anos foi correlacionado com o aumento de partículas MP_{10} , e na mesma ocasião um aumento de 5,1% foi registrado para idades de 14 a 19 anos (Braga et al., 2001). Também em São Paulo um aumento na concentração das partículas MP_{10} foi associado com 9% no aumento das internações hospitalares relacionadas a problemas respiratórios, notadamente pneumonia (Gouveia e Fletcher, 2000), com um aumento de mais de 20% durante os períodos mais poluídos (Lin et al., 1999).

Um dos efeitos do aumento da concentração do material particulado também pode ser o aparecimento de câncer, já que diversos compostos carcinogênicos foram identificados na fração de partículas MP_{10} (Martinis et al., 1999). Sabe-se que a fração orgânica é de maior interesse neste sentido, já que os compostos mais mutagênicos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos se encontram nesta fração (Azevedo et al., 2002; Martinis et al., 2002). Nesta mesma linha pode-se citar os nitro-HPA que são altamente mutagênicos e estão presentes basicamente em emissões de veículos movidos a diesel (Martinis et al., 1999)

Regiões produtoras de cana-de-açúcar são suspeitas de serem críticas sob este aspecto, já que é usual a queima da palha de cana durante a colheita. Desta operação de queima resulta uma fuligem que permanece algum tempo em suspensão no ar e tem sido apontada como responsável pelo aumento da incidência de casos de afecções respiratórias na população da região. Nesta época o clima e a poluição têm sido suspeitos de aumentar em 80 a 124% os problemas respiratórios, pois possivelmente a dispersão da fumaça e da fuligem pode ser dificultada pela ausência de ventos que ocorre no final da tarde e início da noite, momento que usualmente os produtores iniciam a queimada (Arbex et al., 2000).

Além disso, sob condições secas, que ocorrem na maior parte do período de queima da safra, grandes quantidades de poeira são ressuspensas para a atmosfera por tráfego veicular em estradas não asfaltadas. A composição da água de chuva da região tem se mostrado profundamente influenciada por estas fontes (Lara et al., 2001). Emissões de todas estas atividades podem causar degradação da qualidade da atmosfera, com conseqüente efeito na saúde respiratória humana (p.e. *Jornal Folha de São Paulo, Folha Nordeste, SP, 19/04/1992. Caderno 10, p.1; O Imparcial, Araraquara, 22/06/1994. p.3; Folha de São Paulo, Folha Nordeste, SP, 13/06/1996. Caderno 5, p.1; www.secom.mt.gov.br/conteudo, 07/06/2003 http://sna.saude.gov.br, 24/06/2006*). Na região de Araraquara cerca de 60% das internações médicas de crianças abaixo de 12 anos aparentam ser por doenças respiratórias (p.e. *Tribuna, Araraquara, 19/05/2000; Tribuna, 26/05/2000*). Em Araraquara, o risco relativo para doenças respiratórias tem aumentado significativamente com o depósito de partículas provenientes da queima de palha de cana (Arbex et al., 2000) o que tem tornado regiões como a de Araraquara, juntamente com a de Bauru e Limeira críticas quanto a problemas respiratórios (Lopes e Ribeiro, 2006). Adicionalmente a presença de um grande número de espécies higroscópicas nos aerossóis pode exercer um impacto negativo na formação de nuvens geradoras de chuvas, com conseqüente redução no volume regional de chuvas.

Nesse sentido a comunidade científica tem sido cobrada para responder ou ao menos se aproximar de algumas respostas, como por exemplo: qual a contribuição do material particulado externo a exposição pessoal; como fontes de partículas geradas em residências por cigarros, fogões podem contribuir para as partículas totais em exposição; como as fontes, a composição química e as características físicas do MP poderiam interferir nos efeitos a saúde humana (Samet et al., 2006).

Buscando um melhor entendimento do problema a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA – Environmental Protection Agency)) investiu a partir de 1998 cerca de 368 milhões de dólares em um programa que tinha como objetivo investigar e tentar se aproximar das respostas a tantas

indagações que impossibilitavam a criação de programas para regulamentação e controle de emissões de material particulado.

Inicialmente a intenção era de descobrir qual a relação entre a concentração de MP e outros contaminantes atmosféricos (gases) coletados em locais fixos de monitoração e exposições pessoais reais. Nesse sentido, descobriu-se que as concentrações ambientais de MP são determinantes nas variações em exposições pessoais. Ainda sobre o mesmo assunto, Violante e colaboradores (2006) observaram que níveis de exposição pessoal a hidrocarbonetos orgânicos voláteis ou monoaromáticos podem ser muito maiores que as variações das concentrações ambientais medidas em locais fixos de monitoração.

Esse programa de investigação também demonstrou que realmente existem subpopulações mais sensíveis as variações dos poluentes ambientais como é o caso de pessoas com doenças pulmonares crônicas (Samet et al., 2006); diabetes e doenças cardiorespiratórias (Goldberg et al., 2006), pacientes cardiovasculares, crianças asmáticas e pessoas com idade avançada (Delfino et. al., 2003).

Observa-se que as respostas encontradas referem-se a assuntos bem específicos, porém outras questões levantadas continuam necessitando de um maior empenho de pesquisadores no levantamento de informações científicas para que algumas lacunas sobre as reais conseqüências que as elevadas concentrações de material particulado podem causar na saúde da população.

Nesse contexto, faz-se necessário que haja um esforço maior em ampliar as pesquisas científicas para que seja possível conhecer e caracterizar as fontes de emissões e com isso obter informações relevantes que permitam elaborar modelos matemáticos sobre a qualidade do ar. Esse é um fato muito relevante, pois localidades diferentes sempre serão caracterizadas por emissões diferentes e conseqüentemente os modelos gerados serão diferentes. A importação de modelos não é a solução, sendo necessário que cada região suspeita de haver alguma atividade que possa gerar uma concentração diferenciada de material particulado deve ser estudada como um modelo único (Malet et al., 2006).

A especificação dos componentes potencialmente perigosos presentes no material particulado é outro fator que deve ser avaliado, sendo que existe uma lacuna na literatura, muito possivelmente devido à falta de uma maior integração entre pesquisas que envolvam qualidade do ar e saúde (Malet et al., 2006).

Outro fato que deve ser melhor estudado é que geralmente os episódios de elevada poluição atmosférica que geram muitos efeitos adversos à saúde coincidem com épocas do ano em que fatores meteorológicos e condições topográficas favorecem o acúmulo de poluentes, o que com certeza pode agravar os problemas respiratórios.

Nesse sentido Fenger (1999) propõe estudos correlacionando emissões e níveis de poluição com as particularidades do ambiente. Por exemplo, ele sugere que a infraestrutura e o planejamento das cidades determinam as fontes de emissões, enquanto que as condições meteorológicas e topográficas contribuem com a dispersão e transformação do material particulado emitido na atmosfera.

Pode-se confirmar isso quando observa-se o problema em grandes centros urbanos e industriais, como São Paulo onde altas concentrações de poluentes atmosféricos têm sido associados com inúmeros problemas de saúde, como peso abaixo do normal em recém nascidos (Gouveia et al., 2004), grande número de crianças (Lin et al., 1999) e pessoas idosas (Martins et al., 2002) nas emergências dos hospitais por problemas respiratórios e problemas cardiovasculares (Lin et al., 2003) e aumento na mortalidade (Martins et al., 2004) incluindo mortalidade infantil (Conceição et al., 2001).

Aspectos meteorológicos e ambientais se mostraram altamente correlacionados em um estudo na cidade de Utah, nos Estados Unidos, na qual foi observado um dos piores episódios de poluição no país (Malek et al., 2006). O trabalho mostrou que no início do mês de janeiro (primeiros cinco dias) em que foi relatado baixa pressão de superfície, elevada precipitação e uma intensa velocidade do vento, a concentração de $MP_{2,5}$ ficou abaixo dos $10 \mu\text{g m}^{-3}$, porém a partir do dia 6 de janeiro houve um aumento progressivo da pressão de superfície juntamente com a ausência de precipitação e vento, o que ocasionou uma concentração de $132,5 \mu\text{g m}^{-3}$ de $MP_{2,5}$ no dia 15 de

janeiro, que ficou registrado como o quarto maior episódio de poluição dos Estados Unidos (Malek et al., 2006).

Estudo realizado na cidade de Vilnius, capital da Lituânia, comparou por correlação os efeitos de temperatura e velocidade do vento na concentração de MP_{10} (Ovadneite et al., 2006). O resultado mostrou aumento da concentração de MP_{10} durante os meses de agosto e setembro de 2002, porém em 2003, com condições de temperatura e velocidade de vento muito semelhantes a 2002 esse aumento de MP_{10} não foi observado, isso provavelmente ocorreu devido a vários episódios de queima de biomassa na cidade no ano de 2002, o que comprova que apenas as condições meteorológicas não conseguem explicar a variação do material particulado. Além disso, nos meses em que a queima de biomassa foi intensa o número de doenças respiratórias aumentou cerca de 20 vezes em algumas áreas próximas às queimadas e cerca de 3 vezes em toda a cidade (Ovadneite et al., 2006). Sutherland (2004) comprovou que uma exposição crônica à queima de biomassa pode reduzir as funções pulmonares, prejudicar o sistema imunológico do corpo humano aumentando assim o risco de doenças respiratórias.

O efeito da exposição aguda é outra preocupação dos pesquisadores, já que evidências mostram que mesmo se expondo rapidamente a reduzidas concentrações de material particulado observa-se um aumento na mortalidade diária e internações hospitalares, causadas por doenças respiratórias (Schwela, 2000).

A avaliação dos trabalhos acima descritos sugere que é necessário um maior número de trabalhos nessa área, para que essa associação de problemas causados a saúde pelo aumento da concentração de MP fique mais clara. Um corpo de conhecimento mais sólido e amplo tornará possível a elaboração de políticas de controle e monitoramento do MP para que muitos problemas no futuro sejam evitados, com o resultado da redução de emissão do MP que realmente afeta a saúde da população.

Para se ter uma idéia do benefício que estes programas políticos podem trazer a população e a economia, Bell e colaboradores (2006) estimaram que com a implantação de programas reguladores de emissões de poluentes cerca

de 150.000 mortes de adultos e 3.700 mortes de crianças seriam evitadas até o ano de 2020 nas cidades de São Paulo (Brasil), Santiago (Chile) e Cidade do México (México). Além disso, 4 bilhões de ataques por asma devem ser esperados nesse período e mais de 700.000 casos de emergência serão registrados nos hospitais dessas cidades provocados por problemas respiratórios. Economicamente, estima-se que sejam perdidos 8 bilhões de dias trabalhados devido a problemas de saúde, o que pode acarretar uma perda de cerca de 164 bilhões de dólares nessas 3 cidades em menos de 20 anos.

1.5 MATERIAL PARTICULADO E METEOROLOGIA

A poluição atmosférica depende também de variações meteorológicas e topográficas, ou seja, condições favoráveis para a dispersão e deposição do material particulado conduzirão inevitavelmente a baixas concentrações do mesmo. Por outro lado, se as condições de dispersão e deposição forem limitadas, as concentrações dos poluentes possivelmente serão elevadas.

Pode-se destacar como variáveis meteorológicas importantes a velocidade e a direção do vento, a temperatura, a umidade relativa do ar, a pressão atmosférica e a intensidade de radiação solar (Brilhante e Tambellini, 2002; Sanchez-Ccoyllo e Andrade, 2002).

Castanho e Artaxo (2001) estudando as fontes de material particulado em São Paulo observaram tendências sazonais na concentração atmosférica do aerossol, identificando que períodos com baixa concentração de material particulado no inverno (junho a setembro) coincidia com dias nos quais a pressão atmosférica era baixa, a velocidade do vento era alta e a quantidade de chuvas também era elevada, ou seja, todos fatores favoráveis a uma boa dispersão.

Porém, o mais comum nos dias de inverno são pressões atmosféricas altas, tornando a maior parte do dia ensolarado, baixa velocidade do vento e poucas chuvas, o que resultará em elevadas concentrações de MP_{10} devido a pouca dispersão, concentrando assim os poluentes e elevando a ocorrência das reações fotoquímicas (Prendez et al., 1995; Artaxo et al., 1999; Miranda

et al., 2001; Olcese e Toselli, 2002). Ao contrário, no verão (janeiro a março) as condições favoráveis de dispersão como, por exemplo, as chuvas com grande frequência, fazem com que a concentração do material particulado seja bem menor do que no inverno (Martinis et al., 1999; Gonçalves et al., 2003).

Um fator meteorológico bastante importante na determinação das concentrações de material particulado pode ser a camada de mistura da atmosfera. Durante a manhã esta camada é turbulenta e instável mantendo-se em uma altura elevada na atmosfera devido ao aquecimento solar. Porém, durante a noite, sem o aquecimento solar e com a inversão térmica, esta camada de mistura localiza-se mais abaixo o que aumenta a concentração dos poluentes (Castanho e Artaxo, 2001). Isso faz com que as concentrações de material particulado durante a noite sejam superiores às encontradas durante o dia, mesmo que as atividades humanas sejam minimizadas à noite. Este fenômeno meteorológico ocorrendo na cidade de Araraquara, coincidindo com o horário de queima da palha da cana-de-açúcar pode ocasionar picos de concentração de particulado extremamente altos durante a noite no período da safra.

Além dos fenômenos meteorológicos deve-se destacar que a configuração topográfica de uma região também pode influenciar consideravelmente na concentração de material particulado. Como exemplo disso, pode-se citar duas grandes cidades da América do Sul que apresentam graves problemas relacionados a poluição atmosférica e tem uma topografia similar que contribui para esses graves problemas. Uma delas é São Paulo que fica situada em uma região cercada por montanhas que variam de 650 a 1200 metros de altura o que dificulta a dispersão dos poluentes, fazendo com que os mesmos sejam encontrados em altas concentrações (Castanho e Artaxo, 2001; Sanchez-Ccoyllo e Andrade, 2002). Similarmente, Santiago, no Chile, é circundada por picos de até 5000 metros de altura e por inclinações Andinas e litorâneas que impedem a dispersão dos poluentes e aumenta a concentração dos mesmos na atmosfera (O'Ryan, 1996; Didyk et al., 2000; Jorquera, 2002).

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi caracterizar os processos de produção de partículas presentes em regiões urbanas e rurais do estado de São Paulo, com relação à fração MP_{10} e à fração de partículas finas $MP_{2,5}$, bem como estimar a importância das principais categorias de fontes. Os objetivos específicos foram:

1. Especificar, com relação ao tamanho de partículas, o material particulado presente na atmosfera de uma região produtora de cana e assim conhecer sua contribuição na modificação da composição do MP da atmosfera durante o período de safra. Para alcançar este objetivo foram utilizados amostradores para especificar tamanhos de partículas durante o período de colheita e fora dela, com posterior determinação gravimétrica dessas partículas.

2. Determinar a composição química dos aerossóis, por cromatografia iônica, com objetivo de se avaliar a contribuição rural e urbana de MP_{10} e $MP_{2,5}$ das seguintes origens: *i)* aerossol primário de combustão antropogênica (queima de biomassa, transporte por rodovia); *ii)* poeira de superfície ressuspensa e partículas industriais primárias; *iii)* aerossóis inorgânicos secundários (sulfatos e nitratos); *iv)* aerossóis orgânicos secundários.

3. Correlacionar informações meteorológicas apropriadas com a composição e distribuição de tamanho de partículas para inferir sobre a contribuição local, regional e fontes a longas distâncias de MP_{10} e $MP_{2,5}$.

4. Determinar qualquer variabilidade sazonal dos itens acima.

5. Determinar a importância relativa para a atmosfera da cidade de Araraquara das frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ que chegam trazidas por massas de ar provenientes de setores urbanos e rurais.

6. Obter via composição química das partículas a ordem de grandeza e a importância relativa das principais categorias de fontes, formulando modelos receptores para a região estudada.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. AMOSTRAGENS

3.1.1. Localização da área de estudo

As amostragens foram realizadas na cidade de Araraquara cidade localizada na região central do estado de São Paulo a aproximadamente 273 km de São Paulo (figura 6). Com uma área de 1.062 km², o município de Araraquara tem uma população de aproximadamente 200.000 pessoas, com uma densidade demográfica de 162,7 habitantes por km² (Prefeitura municipal de Araraquara, 2004).



Figura 6. Localização de Araraquara.

A economia de Araraquara é caracterizada principalmente por agroindústrias com uma tendência de crescimento industrial a médio e longo

prazo. Para se ter uma idéia da força do setor agrícola; principalmente da cana-de-açúcar; na economia da cidade, cerca de 40% dos 1.062 km² de Araraquara são ocupados com plantação de cana-de-açúcar (figura 7-INPE, 2004).

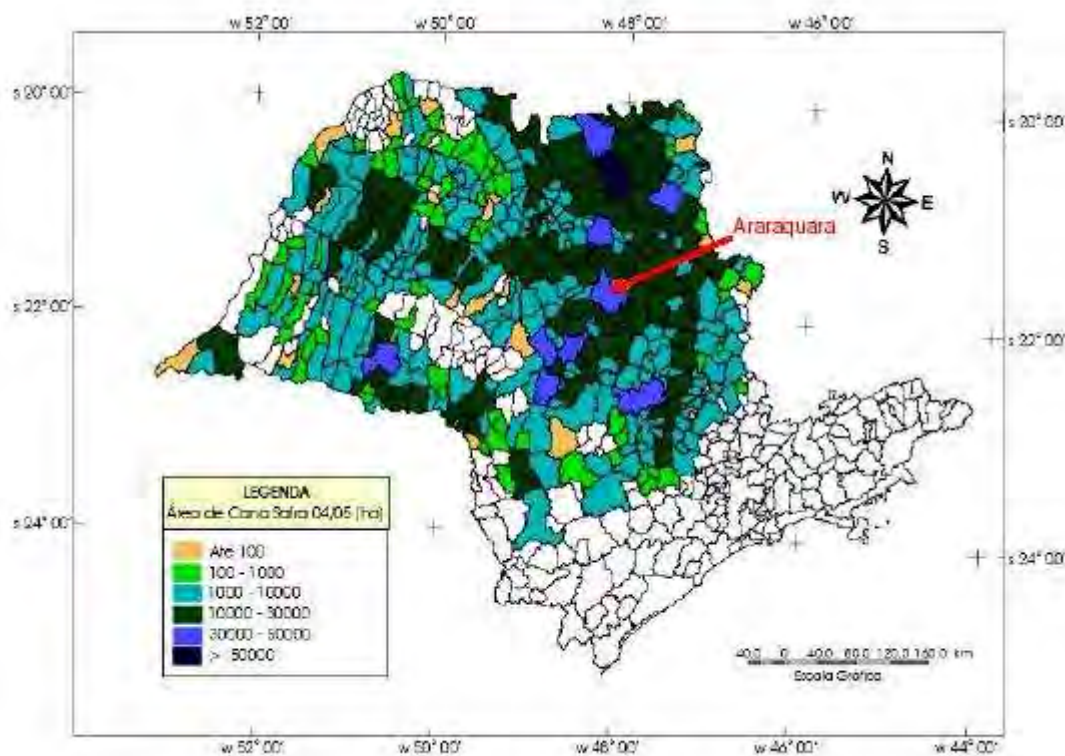


Figura 7. Densidade de área ocupada por cana-de-açúcar nos municípios do estado de São Paulo, com destaque para Araraquara.

3.1.2. Localização do sítio de amostragem

As amostragens durante o período do projeto foram realizadas no topo do prédio do Instituto de Química localizado a Oeste da cidade de Araraquara, no limite entre a área urbana e a área rural. O local é bem ventilado, está situado a uma altura de 25 metros do chão, fica na direção sul, sudoeste da área central da cidade. É uma área residencial da cidade, porém está situada à margem direita da Rodovia Washington Luís.

Além dessa localização principal algumas outras amostragens diretamente nas fontes foram realizadas: (i) em uma semana do mês de setembro de 2003 realizaram-se amostragens diretamente no canavial para observar a

contribuição direta da queima da cana-de-açúcar e o tipo de material particulado emitido pela mesma; (ii) realizou-se algumas amostragens de ressuspensão de poeira do solo em diferentes estradas de terra (não asfaltadas) e também em ruas asfaltadas, para avaliar a composição do material particulado desse tipo de fonte; (iii) finalmente também foram simuladas emissões veiculares para avaliar o tipo de material particulado emitido por essa fonte.

Vale a pena ressaltar que todas essas amostragens diretamente na fonte têm um interesse maior na análise química, já que se espera determinar qual a composição do material particulado emitido por cada fonte de emissão diferente.

3.1.3. Procedimentos de amostragem

3.1.3.1. Instituto de Química de Araraquara

O material particulado ($MP_{2,5}$, MP_{10} , PTS) foi coletado em duas etapas. Na primeira etapa, que foi de junho de 2003 a maio de 2004, utilizou-se amostradores do tipo holder, chamados de “filter packs” (Allen e Miguel, 1995A; Allen e Miguel, 1995B; Rocha et al., 2003). Dois tipos de filter packs foram empregados, um para coletar MP_{10} , e outro para coletar $MP_{2,5}$ e $MP_{>2,5}$ (figura 8). O “filter pack” para MP_{10} tem somente um estágio, com um mecanismo de corte situado antes do filtro para remover as partículas maiores que 10 μm . O “filter pack” para $MP_{2,5}/MP_{>2,5}$ tem quatro estágios, embora somente os dois primeiros estágios estejam sendo utilizados. Os outros estágios podem ser utilizados para uma eventual coleta de gases.

Os “filter packs” para coletar $MP_{2,5}$ utilizam um filtro de teflon (PTFE) (Millipore) de 47,0 mm de diâmetro e com tamanho de poro equivalente a 1,0 μm e um filtro de policarbonato (Millipore) de 12,0 μm de tamanho do poro. O filtro de policarbonato fica situado à frente do filtro de teflon e absorve as partículas mais grossas, sendo assim, as partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm passam e ficam retidas no filtro de teflon. A soma das partículas coletadas nos filtros de teflon e policarbonato fornece as partículas totais em suspensão

(PTS). MP₁₀ utiliza apenas um filtro de teflon e, como já foi citado, um mecanismo de corte que impede a passagem de partículas com diâmetro superior a 10 µm.



Figura 8. Filter pack para MP₁₀ (à esquerda); para MP_{2,5} (à direita).

Os amostradores são posicionados com a localização dos filtros voltados para baixo, mantidas a aproximadamente 1,5 metro acima do chão (figura 9). A possibilidade de infiltração de água de chuva não existe, pois os “filter packs” possuem uma proteção feita com garrafas tipo PET cortadas na extremidade superior, que ficam presas ao redor da tubulação ligada aos amostradores, como mostrado pela figura 9.

Os “filter packs” foram conectados a bombas por meio de tubulações de borracha, a fim de gerar uma corrente de ar que passa pelos amostradores chegando até os filtros. A vazão inicial é de 30,0 e 8,5 L min⁻¹ para MP_{2,5} e MP₁₀ respectivamente. Esta vazão é sempre medida no início e no final de cada amostragem, sendo assim obtém-se a vazão média diária, além do volume de ar que passa no período a ser amostrado (24 horas). Vale a pena ressaltar que a vazão é muito importante, pois influencia no tamanho das partículas a serem amostradas. Estas medidas de vazão foram feitas por um rotâmetro calibrado para ar atmosférico.



Figura 9. Filter packs posicionados no telhado do Instituto de Química de Araraquara

O material particulado foi coletado preferencialmente todos os dias, salvo algum imprevisto, durante aproximadamente 24 horas, sendo que o início e o final das amostragens foi sempre por volta das 10:00 horas. Este horário foi definido para evitar possíveis perdas de compostos semivoláteis com o aumento da temperatura que ocorre no decorrer do dia.

Após a retirada das amostras as mesmas foram levadas para a sala de pesagem com o máximo cuidado, para serem condicionadas e logo a seguir pesadas (ver seção 3.3).

Durante dois períodos de dez dias as amostragens foram realizadas das 07:00 as 18:00 e das 18:00 as 07:00. Isto foi realizado primeiramente com o intuito de avaliar a variação de quantidade de material particulado emitido durante o dia e a noite, e também para verificar a contribuição da queima da cana-de-açúcar, pois um período foi do dia 13/08/2003 a 23/08/2003, ou seja, durante a safra, enquanto que o outro período foi do dia 13/04/2004 a 23/04/2004 na entressafra.

Uma vez por semana era realizado o mesmo procedimento da amostragem com um filtro que considerou-se o branco, pois é possível que o transporte dos filtros e o tempo de troca dos mesmos possa alterar a massa real de material particulado obtida. Estes filtros foram transportados até o local

de amostragem, juntamente com os filtros a serem amostrados dentro de “filter packs”, ficavam expostos no ambiente durante a troca dos filtros e imediatamente retornavam juntamente com o filtro amostrado para a sala de pesagem para passarem pelos mesmos processos antes da pesagem.

Na segunda etapa de amostragem que foi de janeiro de 2005 a dezembro de 2005 a coleta do material particulado foi feita utilizando-se o amostrador do tipo Impactador de Cascata, conhecido por MOUDI (*Micro-Orifice Uniform Deposit Impactador*). O MOUDI (figura 10) contém doze estágios para coleta e separação das partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico (em μm). As partículas são separadas em partículas maiores que 18 μm no primeiro estágio, 10 μm no segundo, 5,6 μm ; 3,2 μm ; 1,8 μm ; 1,0 μm ; 0,56 μm ; 0,32 μm ; 0,18 μm ; 0,1 μm ; 0,056 μm e partículas menores de 0,056 μm no 12^o estágio, subseqüentemente, sendo que esses valores dependem diretamente da vazão média. O período de amostragem foi de 7 dias, sendo que os filtros utilizados em cada estágio do impactador foram de teflon (PTFE), com 47,0mm de diâmetro.

O MOUDI foi conectado à uma bomba de aspiração de ar por meio de tubulações de borracha, a fim de gerar uma vazão de ar que passe por ele chegando até os filtros. A vazão de ar foi sempre medida no início e no final de cada amostragem, sendo assim obtém-se a vazão média diária e semanal além do volume total de ar que passa no período em que o amostrador foi utilizado (7 dias). Vale a pena ressaltar que manter a vazão é muito importante, pois como já foi colocado, ela influencia diretamente no tamanho das partículas a serem amostradas no impactador. Estas medidas de vazão são feitas por um rotâmetro calibrado para ar atmosférico.

A freqüência da coleta foi uma semana por mês (última semana de todo mês), para que se tenha a contribuição mensal de cada faixa de tamanho do material particulado na região central do estado de São Paulo. As amostragens com o MOUDI foram realizadas durante sete dias para que se tivesse quantidades de material particulado suficientes de serem analisadas gravimetricamente e quimicamente em todos os doze estágios.



Figura 10. Impactador de cascata (tipo MOUDI) para especificação por tamanho do material particulado.

Após a retirada das amostras as mesmas foram levadas para a sala de pesagem com o máximo cuidado, para serem condicionadas e logo a seguir pesadas (ver seção 3.3).

3.1.3.2. Amostragem direta no local da queima da palha da cana-de-açúcar

A coleta do material particulado emitido junto ao local da queima da cana e também após o término da mesma foi realizada nos dias 03 e 04 de setembro de 2003 na Fazenda Pedra Branca, por volta das 17:00 horas com autorização prévia da CETESB.

Para realizar tal amostragem utilizaram-se baterias de carro de 12V como fonte de energia para as bombas de aspiração de ar, as quais foram conectadas aos “filter packs”. Os amostradores foram fixados em uma extremidade de um bambu sendo que uma longa tubulação percorria todo o bambu e chegava até a outra extremidade para ser conectada às bombas (figura 11A). No momento da queima o bambu era levantado de maneira que o “filter pack” ficasse a cerca de 4 metros do chão, próximo das chamas (figura 11B). O tempo de amostragem foi de cerca de 3 minutos sobre as chamas devido a rapidez com que ocorre a queima do canavial, após esse tempo as amostragens continuaram por cerca de mais cinco minutos, com os “filter

packs” localizados a uma certa distância da chama. A vazão inicial foi de 29,0 L min⁻¹.

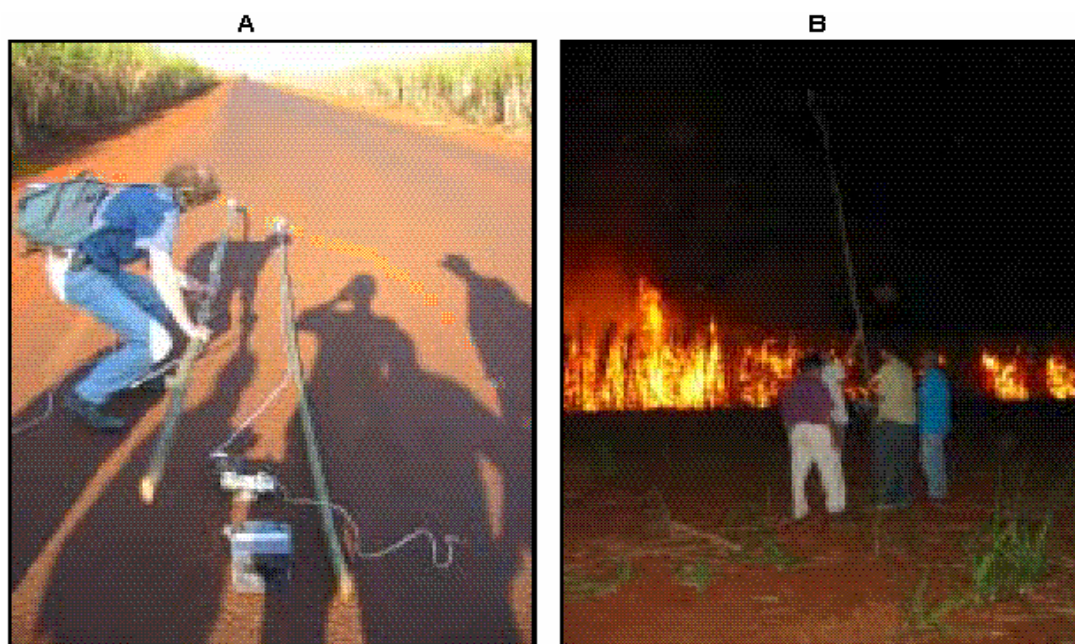


Figura 11. Esquemas utilizados para amostragens com filter packs (A) montagem (B) amostragem.

Para amostragem da queima da cana também foi utilizado o MOUDI (Figura 10). O período de amostragem foi de 25 e 30 minutos, respectivamente nos dias 03 e 04 de setembro. Os filtros utilizados em cada estágio do impactador foram de teflon (PTFE), com 47,0 mm de diâmetro. A vazão do ar amostrado foi mantida entre 20 e 21 L min⁻¹.

Além de amostrar o material particulado, também foram medidos os níveis de NO₂ emitidos no momento da queima da cana-de-açúcar. Esses índices foram medidos em tempo real com auxílio de dois DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) que usam escalas espectrais de 253 a 404 nm e 228 a 379 nm. Esta parte do trabalho foi feita em colaboração com pesquisadores da Universidade de Birmingham e da Universidade de Cambridge (Inglaterra).

3.1.3.3. Emissão veicular

Inicialmente a fim de caracterizar as partículas emitidas pelos diferentes tipos de combustíveis existentes no Brasil, foram selecionados alguns veículos que utilizam combustíveis diferentes, ou seja, gasool (gasolina 78% e álcool 22%), álcool e diesel.

Para tornar possível o experimento, foi montada uma barraca de camping e os gases provenientes do tubo de descarga dos veículos foram lançados diretamente em seu interior. A amostragem foi efetuada com os “filter packs” e com o MOUDI, os mesmos foram inseridos dentro da barraca de camping, fixados a suportes feitos de bambus, similarmente como foi feito na amostragem direta da queima da cana-de-açúcar. O veículo foi colocado com a parte posterior, na qual está localizada a saída do escapamento, dentro da barraca para que o material particulado fosse emitido para dentro da barraca, a fim de criar um ambiente artificial com uma concentração mais elevada das partículas de interesse.

Vale a pena ressaltar aqui que esse tipo de montagem para amostragem de veículos é uma simulação da amostragem veicular em apenas uma condição de funcionamento do motor, porém pode-se ter uma variação considerável do material particulado que é liberado em uma situação real, já que existe uma diferença considerável em aceleração, utilização de freios, pneus e outros fatores que podem influenciar na alteração do material particulado emitido (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

A amostragem descrita acima acabou sendo descartada, pois no momento das análises químicas observou-se que em nenhum dos filtros amostrados atingiu-se o limite de detecção para cátions e ânions, sendo assim as emissões provenientes de veículos de passeio, que são movidos a gasool (gasolina 78% e álcool 22%) e álcool não foram efetuadas.

A fim de caracterizar as partículas emitidas pelos diferentes tipos de combustíveis existentes no Brasil, foram analisadas as emissões provenientes de veículos pesados, que são movidos a diesel. As amostragens foram efetuadas na Companhia de Tróleibus de Araraquara (CTA).

Foram utilizados para amostragens os “filter packs” para coletar partículas menores que 2,5 µm e maiores que 2,5 µm em um dos “filter packs” e partículas menores que 10 µm no outro “filter pack”. O funcionamento desses amostradores já foi descrito anteriormente na seção 3.1.2.1.

Os amostradores foram fixados em uma extremidade de uma haste de bambu sendo que uma longa mangueira de PVC conectava o amostrador a bomba de amostragem. No momento em que o motor do ônibus foi colocado em funcionamento a haste era posicionada de maneira que o “filter pack” ficasse a cerca de 30 centímetros da saída do escapamento. O tempo de amostragem foi de cerca de 30 minutos. A vazão inicial é de 30,0 e 8,5 L min⁻¹ para MP_{2,5} e MP₁₀ respectivamente.

Para amostragem também foi utilizado um amostrador do tipo Impactador de Cascata (MOUDI). O MOUDI foi colocado sobre um andaime de maneira que possibilitasse o posicionamento do MOUDI com a entrada do amostrador aproximadamente 30 centímetros da saída do escapamento. O período de amostragem foi de 60 minutos, sendo que a vazão do ar amostrado foi mantida entre 24 e 25 L min⁻¹.

3.1.3.4. Ressuspensão de poeira do solo

O particulado emitido pela ressuspensão da poeira do solo foi avaliado utilizando os “filter packs” e o MOUDI.

Duas metodologias foram testadas. O primeiro método testado consistia em esperar a passagem de algum veículo e introduzir os “filter packs” e o MOUDI na nuvem de poeira criada pela ação do veículo. O segundo método simulava com uma vassoura ou uma pá (figura 12) a passagem do veículo, formando dessa maneira uma nuvem de poeira para que fosse possível a amostragem com os dois tipos de amostradores. Em ambas as situações os “filter packs” foram fixados na parte posterior de um automóvel parado a cerca de 1 metro do chão e o MOUDI foi mantido no chão como mostra a figura 12A e 12B, respectivamente. Pode-se concluir que ambas possuem suas vantagens, enquanto a primeira se aproxima mais da realidade, a segunda minimiza o risco das amostragens serem contaminadas pela emissão veicular.

Três locais de características diferentes foram amostrados, o primeiro deles era uma estrada de terra com solo de cor vermelha, no segundo o solo tinha um aspecto mais arenoso e no terceiro foi uma via asfaltada.



Figura 12. Esquemas utilizados para amostragens de ressuspensão de poeira com filter packs (A) e MOUDI (B).

3.2. DADOS METEOROLÓGICOS

Para a aquisição dos dados sobre as condições meteorológicas, foi montada uma mini-estação meteorológica (figura 13), utilizando um equipamento com sensores para coleta de informações sobre a temperatura, velocidade do vento, direção do vento e intensidade de radiação solar. O aparelho possui a marca Campbell Scientific Inc., instalado no topo do prédio principal (cerca de 25 m) do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

Os sensores foram programados para coletar os dados meteorológicos a cada segundo e após, guardar um valor médio de cada 10 minutos. Nestas condições, a aparelhagem tem capacidade de armazenar os dados coletados de até 30 dias, sem a perda de dados. Mas por motivo de segurança, a coleta dos dados meteorológicos armazenados, foi feita a cada 25 dias com o auxílio de um computador portátil.

Os dados meteorológicos são importantes para auxiliarem na construção dos modelos receptores e na identificação das fontes de emissões presentes na região central do estado de São Paulo.



Figura 13. Mini-estação meteorológica, localizada no Instituto de Química-UNESP.

3.3. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A análise gravimétrica foi utilizada para obter a massa do material particulado presente na atmosfera (Préndez et al., 1995; Gerab et al., 1998; Colombo et al., 1999; Fagundez et al., 2001; Yamascoe et al., 2000; Miranda et al., 2002; Rojas-Bracho et al., 2002). A massa do MP coletado em filtros foi determinada utilizando-se uma micro-balança Mettler AX26 (figura 14), com exatidão de $\pm 1\mu\text{g}$, e capacidade máxima de 22 g. Resultado da alta sensibilidade da balança a pesagem foi muito lenta e trabalhosa devido a diversos fatores que comprometem as medidas de massa.

Na análise gravimétrica, um dos fatores principais foi a localização da balança, pois a má localização da balança seria refletida nas pesagens dos filtros. Por esse motivo o local de pesagem foi mantido sob condições atmosféricas controladas (temperatura e umidade relativa do ar) para evitar a falta de exatidão e precisão nas medidas.

A temperatura da sala de pesagem foi mantida sempre em torno de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e a umidade relativa em $48 \pm 10\%$. Observa-se que a temperatura utilizada está acima da recomendada que é de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ como média em 24 horas (ISO, 1999), mas isso pode ser explicado devido as altas temperaturas encontradas na cidade de Araraquara em algumas épocas do ano. A umidade

relativa foi mantida com a utilização de um desumidificador. A sala de balança foi mantida sempre fechada para que essas condições não modificassem bruscamente. No sentido de minimizar vibrações, turbulências e efeitos que pudessem causar flutuações nos filtros pesados (Hanninen et al., 2002) a balança foi localizada sobre uma placa de mármore dentro de uma caixa de madeira em cima de uma bancada, fora do fluxo direto de ar e de luz solar.



Figura 14. Micro-balança Mettler AX26.

Depois de amostrados, os filtros foram conduzidos até a sala de pesagem, onde foram condicionados durante aproximadamente 24 horas sobre uma forma de alumínio, coberta por papel alumínio para evitar contaminações. A finalidade do processo de condicionamento dos filtros foi para que, filtros e material particulado coletado entrem em equilíbrio com a temperatura e a umidade relativa da sala de pesagem. Esta foi a melhor solução para minimizar os erros e as flutuações nas massas dos filtros (Koistinen et al., 1999; Lawless e Rodes, 1999; Hanninen et al., 2002).

Um outro problema muito sério encontrado nas pesagens foi a interação eletrostática existente entre as cargas dos compostos aderidos nos filtros e os componentes estacionários da balança (Koistinen et al., 1999) que pode causar

flutuações entre as pesagens. Para minimizar este problema utilizou-se na parte interna da balança um mineral radioativo, que ajuda a ionizar o ar e assim dissipar os íons presentes nos filtros amostrados.

Apesar de todas essas precauções, a estabilização dos filtros de policarbonato ainda foi bastante lenta, chegando em algumas ocasiões a demorar cerca de quinze minutos apenas uma medida. Quando não existe flutuação considerável entre uma pesagem e outra, as pesagens são consideradas satisfatórias.

Na pesagem o filtro foi inserido na região interna da balança e esperou-se que a massa estabilizasse por quinze segundos, sendo assim a massa do filtro era anotada. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada filtro, porém se a diferença entre as três pesagens ultrapassar 10 µg uma quarta pesagem foi realizada (ISO, 1999). Com esses valores calculou-se então a média dos filtros.

Este procedimento foi realizado da mesma maneira antes e depois da amostragem. A diferença entre as duas pesagens (antes e depois da amostragem) foi calculada e obteve-se assim o material particulado coletado. O mesmo procedimento foi feito com todos os filtros em branco e uma média dos filtros em branco foi obtida. Finalmente subtraiu-se o valor do material particulado coletado da média dos filtros em branco e obteve-se o valor real do material particulado amostrado (Yanosky e Macintosh, 2001).

Com o objetivo de avaliar se a sala de pesagem não estava influenciando nas pesagens foram escolhidos dois filtros como controle (um de teflon e outro de policarbonato). Estes filtros foram pesados inicialmente no dia 1 de junho de 2003 (primeiro dia de amostragem) e novamente todos os dias em que filtros amostrados foram pesados, até o dia 22 de dezembro de 2005. As massas obtidas foram comparadas com a massa inicial e a variação foi considerada muito pequena, o que mostra que a sala de pesagem não influencia na massa dos filtros.

Durante todo o período do doutorado foram amostrados 884 filtros de teflon e 442 filtros de policarbonato totalizando assim 1326 filtros amostrados que foram divididos em quatro partes iguais para serem submetidos as devidas análises químicas.

3.4. DADOS DE INTERNAÇÕES

Alguns dados de internações, na cidade de Araraquara, provocadas por problemas cardiorespiratórios (asma e hipertensão), foram obtidos no período em que foram feitas as amostragens de material particulado (MP_{2,5} e MP₁₀). Esses dados foram retirados do portal do ministério da saúde onde são listados dados de internação pelo SUS de diversas cidades do Brasil.

Um estudo utilizando técnicas multivariadas como análise hierárquica de agrupamentos (AHA) e análise de componente principal (ACP) foi feito para obter a correlação entre o MP_{2,5}, MP₁₀, PTS e as internações causadas por asma e por hipertensão. Nesse estudo optou-se por utilizar a média mensal das variáveis utilizadas ao invés do valor diário com o objetivo de avaliar possíveis efeitos no organismo humano resultantes de uma resposta física não imediata.

3.4.1. Análise exploratória dos dados

Como foi dito anteriormente para melhor interpretação e visualização dos dados de internações e concentrações médias de material particulado atmosférico foram utilizadas técnicas de análise hierárquica de agrupamento, AHA (em inglês HCA “*Hierarchical Cluster Analysis*”) e análise de componente principal, ACP (em inglês PCA “*Principal Components Analysis*”). Além disso, essas técnicas foram utilizadas com o objetivo de verificar como as variáveis e amostras se relacionam, ou seja, o quanto são semelhantes.

3.4.1.1. Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA)

A análise hierárquica de agrupamento (AHA) consiste no tratamento matemático de cada amostra como um ponto no espaço multidimensional descrito pelas variáveis. Também é possível, nesta técnica, tratar cada variável como um ponto no espaço multidimensional descrito pelas amostras, ou seja, podemos ter agrupamento de amostras ou de variáveis de acordo com o interesse em cada situação. Quando uma determinada amostra é tomada como um ponto no espaço das variáveis, é possível calcular a distância deste ponto a

todos os outros pontos, constituindo-se assim uma matriz que descreve a proximidade entre todas as amostras estudadas (Hair et al., 1995).

Existem várias maneiras de calcular a distância entre dois pontos, a mais conhecida e que foi utilizada neste trabalho foi a distância euclidiana. Baseando-se em uma matriz de proximidade das amostras, constrói-se um diagrama de similaridade denominado dendrograma. Existem várias maneiras de aglomerar matematicamente estes pontos no espaço multidimensional para formar os agrupamentos hierárquicos. Cada um corresponde a um algoritmo específico, que usa as informações da matriz de proximidade para criar um dendrograma de similaridade. A interpretação de um dendrograma de similaridade entre amostras fundamenta-se na hipótese de que quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras, maior a similaridade entre elas. O dendrograma hierarquiza esta similaridade de modo que podemos ter uma visão bidimensional da similaridade ou dissimilaridade de todo o conjunto de amostras utilizado no estudo. Quando o dendrograma construído é das variáveis, a similaridade entre duas variáveis aponta forte correlação entre estas variáveis do conjunto de dados estudado (Hair et al., 1995).

3.4.1.2. Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais é uma técnica estatística poderosa que pode ser utilizada para redução do número de variáveis e para fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados (Hair et al., 1995).

A análise de componentes principais consiste em reescrever as variáveis originais em novas variáveis denominadas componentes principais, através de uma transformação de coordenadas. A transformação de coordenadas é um processo feito utilizando matrizes (Hair et al., 1995).

As componentes principais são as novas variáveis geradas através de uma transformação matemática especial realizada sobre as variáveis originais. Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais. Cada uma destas componentes principais, por sua vez, será escrita como uma combinação linear das variáveis originais. Nestas combinações,

cada variável terá uma importância ou peso diferente. Na ACP os gráficos de pesos e escores trazem informações sobre as variáveis e as amostras, respectivamente, em função da magnitude de seus valores.

3.5. CROMATOGRAFIA IÔNICA (CI)

Para determinação dos íons presentes nas amostras, foi utilizado um Cromatógrafo de Íons (Dionex), modelo DX-120, de duplo canal. O sistema de eluição foi o modo isocrático no caso na análise de cátions e ânions.

As colunas utilizadas foram da marca Dionex, sendo as colunas de guarda a IonPac GS-14 (4mm) e a GS-12 (4mm), respectivamente para cátions e ânions. Já as colunas analíticas utilizadas foram a IonPac AS-14A (4mm) para os ânions e CS-12 (4mm) para os cátions. A diminuição da condutividade do eluente (“background”) foi feita pelo sistema de auto-supressão SRS (*Self Regenerating Suppressor*). A supressão é feita pela passagem do eluente através de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina que efetuam uma reação de oxirredução transformando espécies muito condutoras de corrente elétrica (OH^- e H^+), em espécies neutras, pouco condutoras (H_2O e H_2). A detecção da espécie de interesse é feita utilizando um detector de condutividade elétrica.

A curva analítica para determinação simultânea dos cátions sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{+2}) e cálcio (Ca^{+2}) foi construída utilizando-se como eluente uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 30 mmol L^{-1} . Soluções com concentração de todos os cátions variaram de $0,1$ à 5 mg L^{-1} .

A curva analítica para determinação simultânea dos ânions cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{-3}), sulfato (SO_4^{-2}), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$) foi construída utilizando-se como eluente uma mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) nas concentrações de $5,0$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Soluções com concentração de todos os ânions variaram de $0,1$ à 5 mg L^{-1} .

A figura 15 mostra um exemplo de cromatograma para cátions (figura 15A) e para ânions (figura 15B), ambos na concentração de 1 mg L^{-1} .

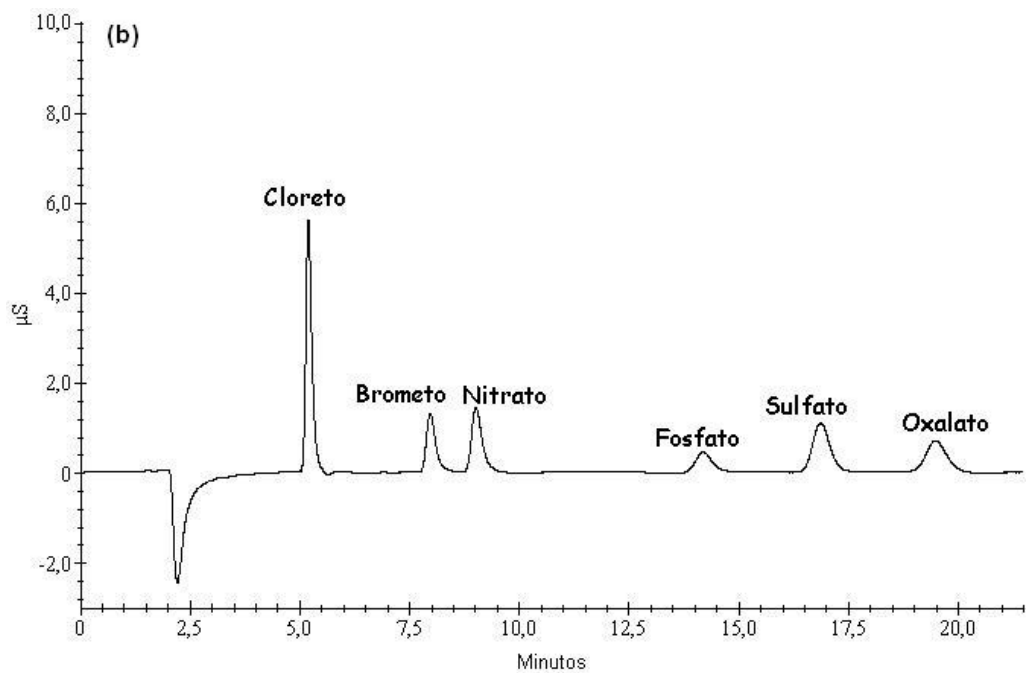
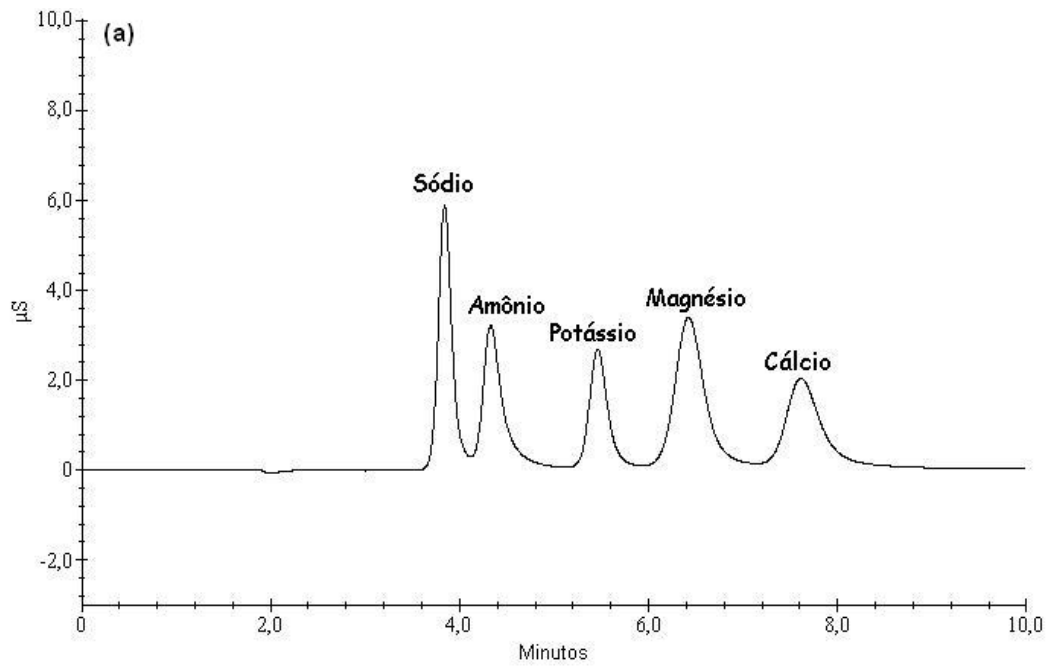


Figura 15. Exemplos de cromatogramas obtidos mostrando os tempos de retenção relativos de cada íon de interesse para: a) cátions e b) ânions.

A extração das amostras de material particulado foi feita utilizando-se 5,0 mL de água desionizada para os filtros de polycarbonato e para os filtros de teflon utilizou-se 5,0 mL de água desionizada e 0,5 mL de isopropanol, este foi utilizado para minimizar o caráter hidrofóbico. Após essas adições os filtros

foram mantidos sob agitação mecânica por 45 minutos, à temperatura ambiente.

Depois de extraídas, as amostras foram injetadas no cromatógrafo, sendo que as análises foram feitas em duplicatas com cada corrida para cátions durando em média cerca de 12 minutos e para ânions em média 22 minutos incluindo o tempo em que as amostras eram recolhidas para a seringa de injeção e o tempo de injeção. Além disso, depois de cinco injeções de amostras do material particulado era injetada uma amostra padrão, para verificar se nenhuma variação estava ocorrendo nos valores observados na construção da curva analítica. Observou-se que nenhuma variação superior a 2 % ocorreu em nenhuma das concentrações utilizadas.

3.6. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FONTES

Tendo em vista o objetivo do projeto que é identificar e quantificar as principais fontes de emissão encontradas na região central do estado de São Paulo, realizou-se uma pesquisa bibliográfica para avaliar algumas técnicas multivariadas que têm sido utilizadas mais especificamente para confirmar ou identificar tipos de fontes não conhecidas (Brumelis et. al., 2000; Roberts et. al., 2001; Poirot et al., 2001).

A análise por componente principal (ACP) (descrita na seção 3.4.1.2) tem sido largamente utilizada, pois estuda a variabilidade obtida entre um conjunto individual de amostras utilizadas para identificar fontes, e somente requer um conhecimento básico das diferentes características das fontes. Já o balanço químico de massa (BQM) é mais útil para quantificação de fontes conhecidas. Procedimentos multivariados são mais efetivamente usados para caracterizar fontes desconhecidas (Hopke, 1985). Refinamento de técnicas multivariadas pode ser obtido: *i*) usando análise de fator para identificar fontes de MP, seguido por análise de regressão múltipla de MP das espécies chave para estabelecer seus impactos; *ii*) por análise de fator de transformação, que combina BQM e procedimentos multivariados, ou *iii*) por análise de componentes principal absoluto (ACPA) que permite determinar a contribuição das massas por análise de regressão de escores de ACPA (Alpert e Hopke,

1980; Henry et al., 1984; Hopke, 1985; Morandi et al., 1987; Baek et al., 1997; Castanho e Artaxo, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA DO $MP_{2,5}$, MP_{10} e PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO (PTS)

As amostragens foram feitas durante doze meses, ou seja, um ano, entre o período de junho de 2003 e maio de 2004, excluindo-se o mês de janeiro. Nesses doze meses foram colhidas amostras em 271 dias o que equivale a uma média de aproximadamente 25 dias por mês, porém, nos meses em que praticou-se a queima da cana a coleta foi mais freqüente. Para obter a concentração média para cada dia de amostragem de $MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS subtraiu-se da massa original dos filtros a média das massas dos filtros em branco (amostrados semanalmente), ou seja, aquela quantidade de MP que é passivamente amostrada no momento de trocar os filtros no local de amostragem.

A concentração média anual para $MP_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais (PTS) foi respectivamente 18,4; 50,1 e 53,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os dados indicam que a fração de $MP_{2,5}$ corresponde a aproximadamente 35% do material particulado da região, o que está abaixo do resultado publicado pela CETESB (2000) em monitoramento feito na cidade de Araraquara que concluiu que 45% do material particulado da região corresponde a partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$). Os resultados também indicam que a parcela de MP superior a 10 μm é muito pequena, devido à pequena diferença entre partículas totais (53,0) e MP_{10} (50,1).

Os valores apresentados na tabela 1 mostram que as concentrações médias anuais de $MP_{2,5}$ e MP_{10} , encontradas na região de Araraquara podem ser consideradas extremamente preocupantes, já que ultrapassam, respectivamente em 84 e 150,5% os valores estipulados como padrões pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006). Além disso, a média padrão de 24 horas estipulada pela OMS que pode ser ultrapassada apenas três vezes ao ano, é ultrapassada 42 vezes para $MP_{2,5}$, sendo que essas 42 vezes foram registradas no período da safra e 95 vezes para MP_{10} , sendo que 80 vezes no período da safra, o que significa um sinal de alerta para a situação atmosférica

não só para a região estudada, mas sim para a atmosfera como um todo. Por outro lado, os valores encontrados para as partículas totais em suspensão (PTS) estão bem abaixo do valor estipulado pelo Padrão Nacional Brasileiro (CETESB, 2002).

Tabela 1. Valores de padrão de qualidade do ar e valores máximos encontrados na região central do Estado de São Paulo.

	Padrão (média anual) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Araraquara (média anual) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Padrão ¹ (média 24 horas) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Araraquara (máximo 24 horas) ($\mu\text{g m}^{-3}$)
MP_{2,5}	10,0 ²	18,4	25,0 ²	52,8
MP₁₀	20,0 ²	50,1	50,0 ²	146,6
PTS	80,0 ³	53,0	240,0 ²	145,0

1 – Padrão que pode ser excedido apenas três vezes ao ano.

2 – Padrão estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO).

3 – Padrão Nacional Brasileiro (CETESB, 2002).

Observa-se nos gráficos apresentados nas figuras 16, 17 e 18 que os dados diários possuem uma flutuação muito grande entre os dias de amostragem, isso resulta em um desvio padrão anual elevado de 50,7; 50,2 e 58,4% respectivamente para MP_{2,5}, MP₁₀ e partículas totais, resultado este que está semelhante com o estudo feito pela CETESB (2000) em 1999 que encontrou desvio padrão de 48,3% relativo as concentrações de MP₁₀. Porém, se um desvio padrão for calculado separadamente para as amostras coletadas durante a safra e outro para as amostras coletadas na entressafra, observa-se que esse desvio tende a diminuir (tabela 2), já que as concentrações são similares dentro de um mesmo período.

Observa-se também nos gráficos apresentados nas figuras 16, 17 e 18 que a concentração de material particulado durante o período da safra é muito maior do que no período da entressafra, isso justifica um estudo comparativo mais detalhado entre os dois períodos.

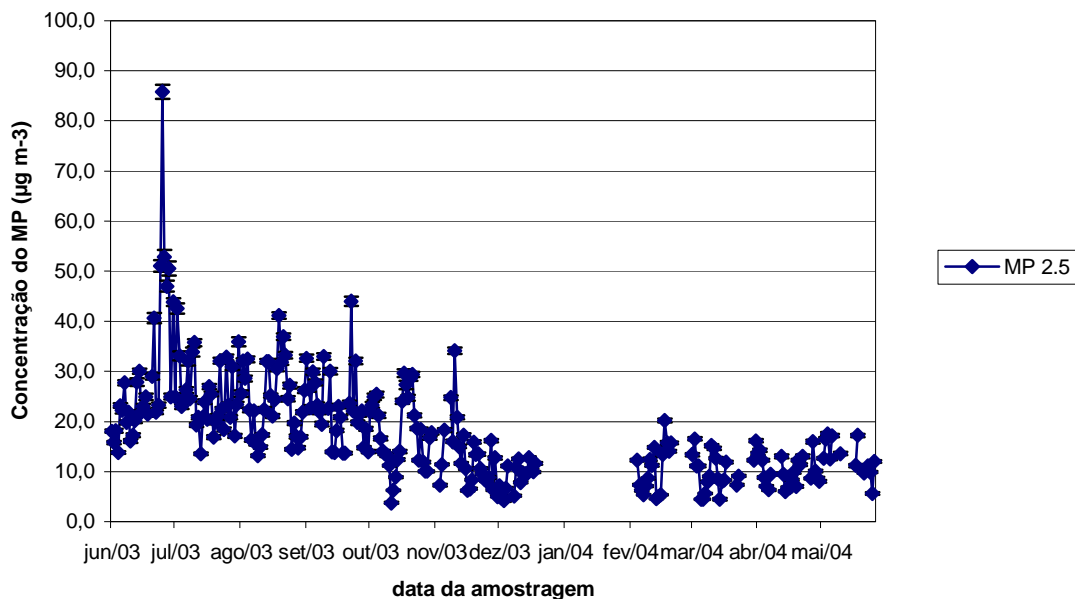


Figura 16. Concentração atmosférica com amostragem de 24 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2,5}$ coletado na região central do Estado de São Paulo entre junho de 2003 a maio de 2004.

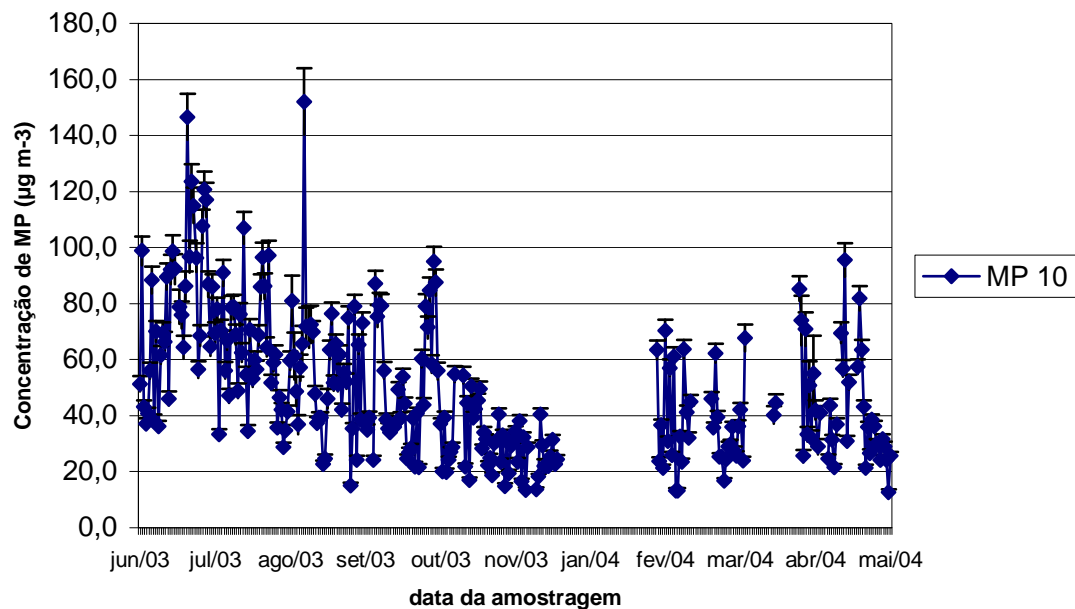


Figura 17. Concentração atmosférica com amostragem de 24 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$) de MP_{10} coletado na região central do Estado de São Paulo entre junho de 2003 a maio de 2004.

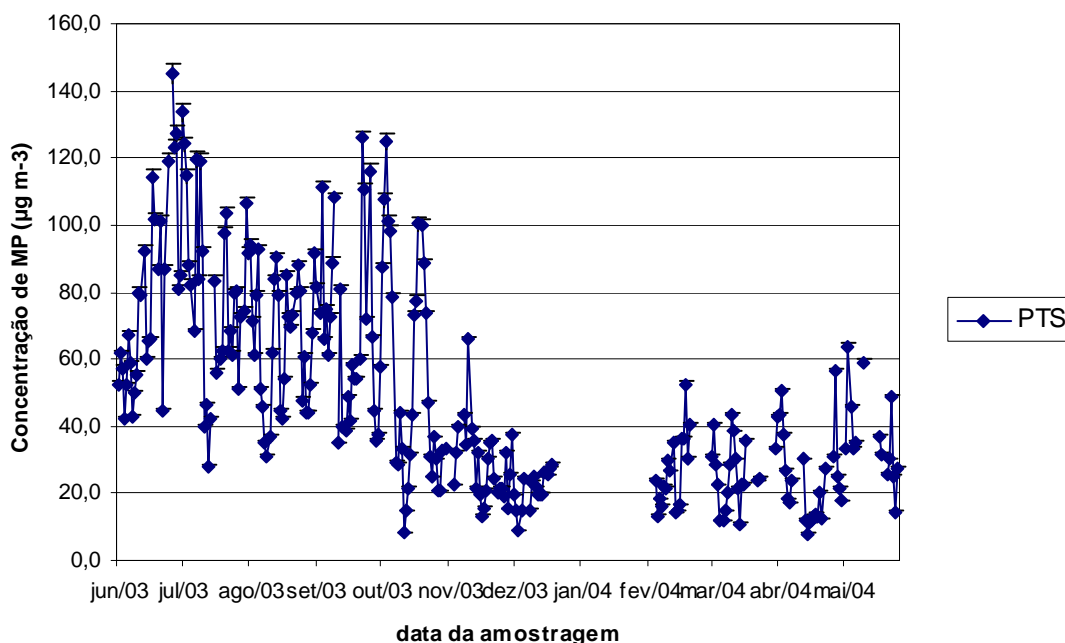


Figura 18. Concentração atmosférica com amostragem de 24 horas ($\mu\text{g m}^{-3}$) de partículas totais coletadas na região central do Estado de São Paulo entre junho de 2003 a maio de 2004.

Tabela 2. Valores calculados dos desvios padrões relativos da concentração de MP durante o ano e nos períodos da safra e da entressafra.

	DESVIO PADRÃO (%)		
	MP _{2,5}	MP ₁₀	Partículas totais
ANUAL	50,7	50,2	58,4
SAFRA	37,7	42,3	42,2
ENTRESSAFRA	38,0	43,5	40,0

4.1.1. Variação do material particulado entre os períodos de safra e entressafra

Esse estudo foi feito separando-se todas as amostragens de junho a outubro de 2003 como safra e de dezembro de 2003 a abril de 2004 como entressafra e assim calculou-se a média para as diferentes frações de material particulado. Vale a pena ressaltar que os meses de maio e novembro de 2003 foram considerados como meses intermediários entre o período da safra e o

período da entressafra, pois nesses dois meses acontecem respectivamente o início e o fim da safra, possuindo assim características intermediárias.

Observando-se os dados sobre concentração apresentados na figura 19 pode-se dizer que no período da safra existe um aumento significativo da concentração do material particulado na região central do Estado de São Paulo. A concentração de $MP_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais é respectivamente 130,8; 74,9 e 161,6% maior na safra do que na entressafra. Vale a pena destacar que foi realizado um teste t e os resultados mostraram que as médias no período da safra e da entressafra são significativamente diferentes com $p < 0,01$, nas três faixas de tamanho estudadas.

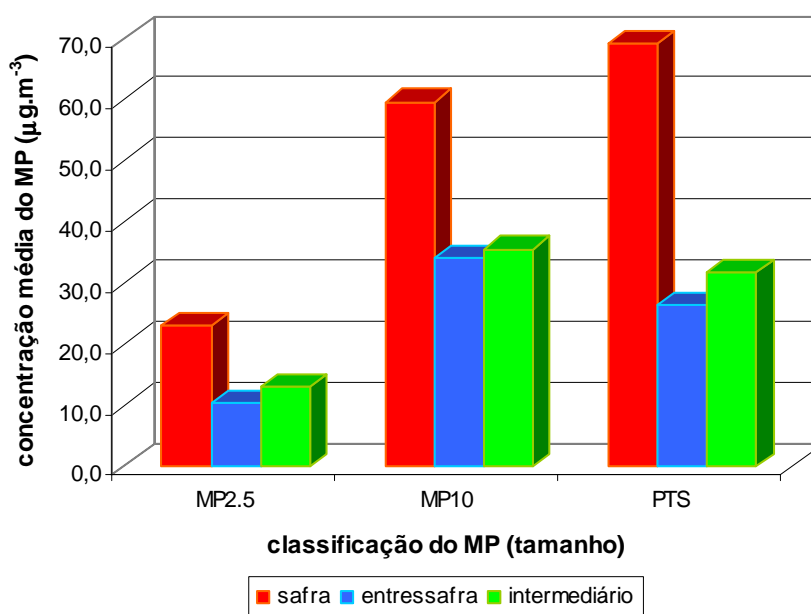


Figura 19. Concentração de $MP_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais na região central do Estado de São Paulo amostrados durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.

Considerando-se que a principal mudança significativa de atividade antrópica que ocorre no período é a queima da palha e mudanças de tempo apenas não são por si só suficientes para explicar mudanças no material particulado, supomos ser esta atividade a principal causa desta variação.

Analisando-se esses dados é também possível inferir que a queima de cana sobre a região central do Estado de São Paulo modifica com maior predominância a fração mais fina do material particulado. Isso pode ser observado nos dados apresentados na figura 19, na qual a influência da safra é bem menos acentuada para concentração de MP_{10} . Sendo assim, pode-se supor que $MP_{2,5}$ é mais afetado por uma fonte principal nesse período, que acreditamos ser a queima de cana-de-açúcar, enquanto que fontes secundárias de emissão podem estar contribuindo mais com partículas de MP_{10} no período da entressafra.

4.1.2. Variação diurna e noturna

Com o intuito de buscar mais evidências para a contribuição da queima da palha da cana no aumento da concentração de material particulado da região central do estado de São Paulo foram feitos experimentos com amostragens ocorrendo entre as 7:00 e 18:00 e entre as 18:00 e 7:00 horas, nos períodos do dia 13 a 23 de agosto de 2003 (safra) e 13 a 23 de abril (entressafra), e os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 20, 21 e 22.

Inicialmente confirma-se o fato de que a fração mais fina do material particulado supostamente tem maior contribuição da queima da cana-de-açúcar, pois a diferença entre as concentrações encontradas entre a safra e a entressafra, tanto durante o dia, mas principalmente durante a noite são muito mais discrepantes como pode ser observado nos dados apresentados nas figuras 20 e 21. Valores de teste t com 1% de significância mostraram que essas diferenças são estatisticamente significantes, com exceção da variação entre a média diurna de MP_{10} durante a safra e a entressafra que mostrou não ser estatisticamente diferente.

Observa-se também nos gráficos apresentados nas figuras 20, 21 e 22 que na época da safra a concentração noturna de material particulado é bem superior à concentração diurna, fato que não ocorre tão acentuadamente na época da entressafra. A pequena variação ocorrida na época da entressafra, na qual a concentração noturna de material particulado é apenas ligeiramente superior a diurna pode ser atribuída ao fenômeno do abaixamento da camada

de mistura que ocorre durante a noite com a diminuição da temperatura e a inversão térmica. Vale a pena destacar que foi realizado um teste t e os resultados mostraram que as diferenças entre as médias diurnas e noturnas no período da safra são significativamente diferentes para 5% de significância, já na entressafra essas diferenças entre as concentrações diurnas e noturnas não são estatisticamente significantes.

Considerando que as atividades humanas são minimizadas durante a noite, com exceção da queima de cana, supõe-se que esta seja a mais provável fonte de tal variação, já que ela é usualmente iniciada a partir das 18:00 horas.

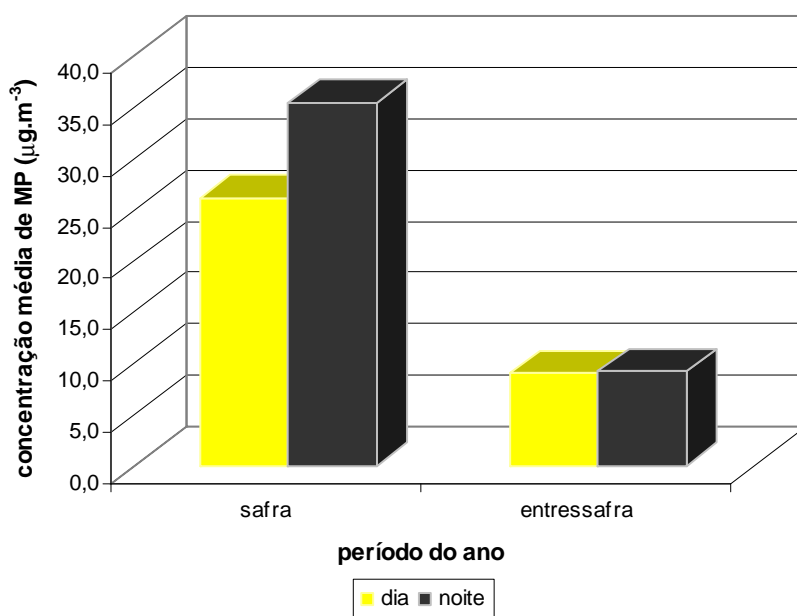


Figura 20. Variação diurna e noturna da concentração de MP_{2,5} na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.

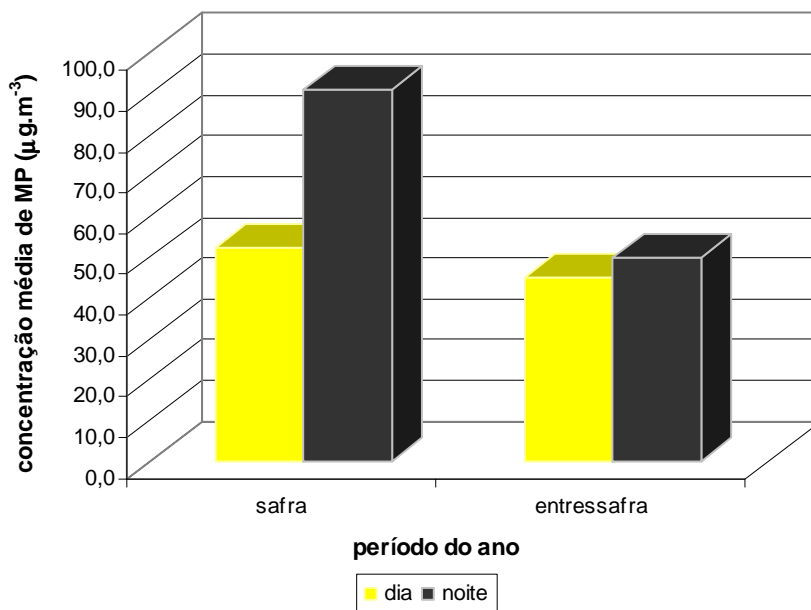


Figura 21. Variação diurna e noturna da concentração de MP₁₀ na região central do estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.

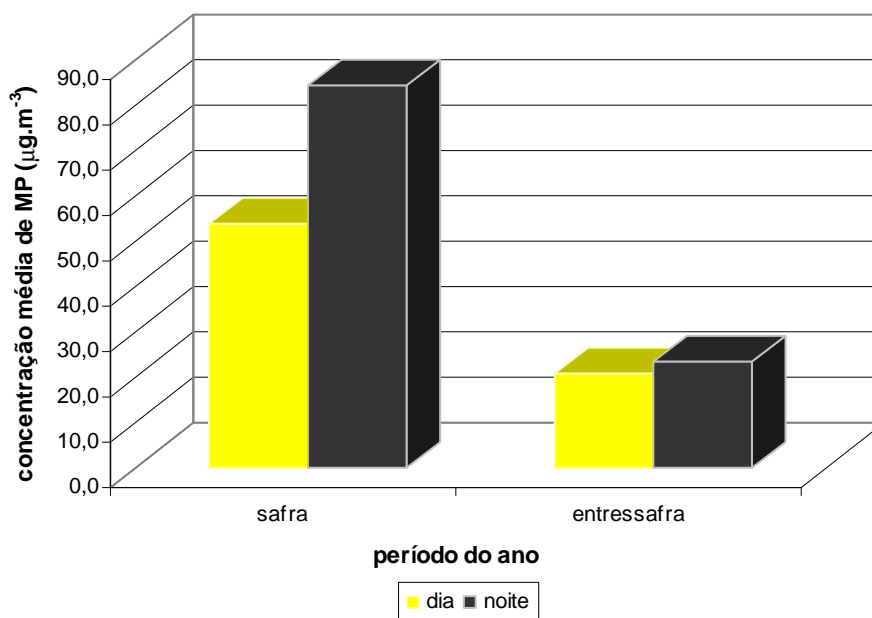


Figura 22. Variação diurna e noturna da concentração de partículas totais na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.

4.1.3. Efeito da sazonalidade no material particulado atmosférico

Os dados obtidos rearranjados possibilitaram um estudo sobre a variação sazonal da concentração do material particulado na região central do estado de São Paulo (figura 23). Observa-se que há uma significativa variação sazonal na concentração do material particulado na região estudada. Além disso, observa-se que tanto para a fração $MP_{2,5}$, quanto para a fração MP_{10} e PTS a concentração no inverno é bem superior, seguida pelo outono, meses em que ocorre a queima da cana e além disso, fenômenos meteorológicos como baixa umidade relativa do ar e baixo índice de precipitação favorecem o acúmulo de material particulado na atmosfera.

A concentração da fração $MP_{2,5}$ e PTS nos meses de verão é significativamente a mais baixa, o que não acontece para a fração MP_{10} , pois a concentração no verão é muito semelhante a da primavera, o que novamente mostra que a queima da cana não tem a mesma influência para as frações mais finas e mais grossas do material particulado. Novamente nos meses de verão, como nos meses da primavera, fenômenos meteorológicos como alto índice de precipitação contribuem para a baixa concentração de material particulado.

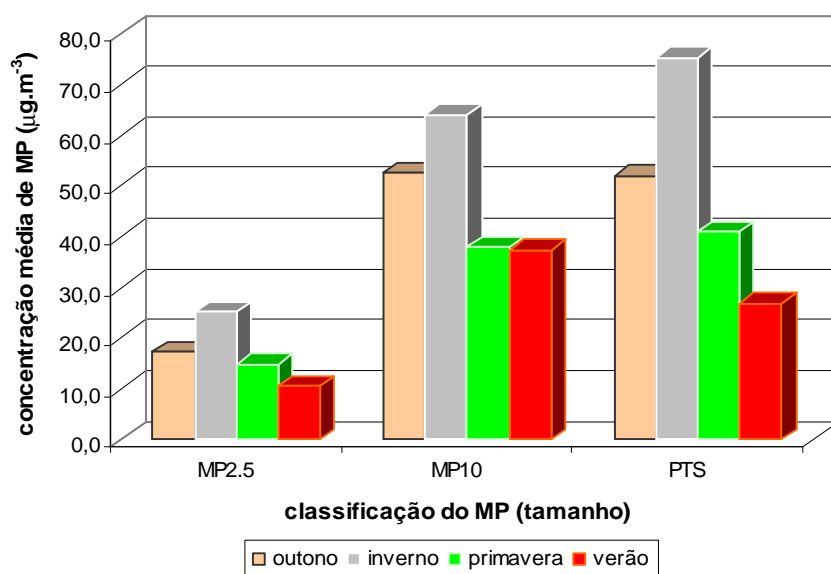


Figura 23. Efeito sazonal na concentração média de $MP_{2,5}$ e MP_{10} na região central do Estado de São Paulo.

4.1.4. Variação Mensal do Material Particulado

Foi feito também um estudo sobre a variação mensal do material particulado na atmosfera da região estudada juntamente com alguns dados meteorológicos, como por exemplo, total de precipitação (mm), umidade relativa (%) e quantidade média de queimadas durante o mês (figura 24). Esses dados meteorológicos foram obtidos pela mini estação meteorológica, localizada no mesmo local onde foram feitas todas as amostragens (Instituto de Química de Araraquara) e os dados da quantidade média de queimadas na cidade de Araraquara foram obtidos da Coordenadoria de Proteção de Recursos Naturais (CPRN) que é um departamento da CETESB. Esses dados puderam ser obtidos porque todas as queimadas realizadas legalmente no Estado de São Paulo têm que ter a permissão prévia da CETESB. Sendo assim, é possível obter todas as queimadas realizadas durante todos os dias por município.

Observando-se os dados apresentados na figura 24 pode se constatar que os meses que possuem uma concentração de $MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS mais elevada, coincidem com os meses em que são realizadas mais queimadas, porém coincide também com os meses em que ocorrem menos chuvas e menor porcentagem de umidade relativa do ar. Acredita-se que todos esses fatores possam contribuir para que as maiores concentrações de MP sejam encontradas nesses meses.

Essa somatória de efeitos de todas as condições para uma maior concentração anual de $MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS pode ser confirmada observando-se os valores calculados de correlação entre quantidade de queimadas, velocidade média do vento, umidade relativa do ar, e total de chuvas com o total de $MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS (tabela 3). Observa-se valores de correlação altamente negativos entre a velocidade média do vento, a umidade relativa do ar e o total de chuvas com os três tamanhos diferentes de MP ($MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS), o que significa que nos meses da queima de cana-de-açúcar quando têm-se ventos fracos, pouca chuva e conseqüentemente pouca umidade, existe um favorecimento a concentração de MP. Por outro lado, são observados valores de correlação positivos entre a quantidade de queimadas e as frações $MP_{2,5}$ e PTS o que sugere que a queima da cana está diretamente relacionada

a essas faixas de tamanho, enquanto que para MP_{10} tal correlação praticamente não existe, o que sugere novamente que $MP_{2,5}$ e PTS são mais afetados por uma fonte principal no período da safra, que acreditamos ser a queima de cana-de-açúcar, enquanto que fontes secundárias de emissão podem estar contribuindo mais com partículas de MP_{10} no período da entressafra.

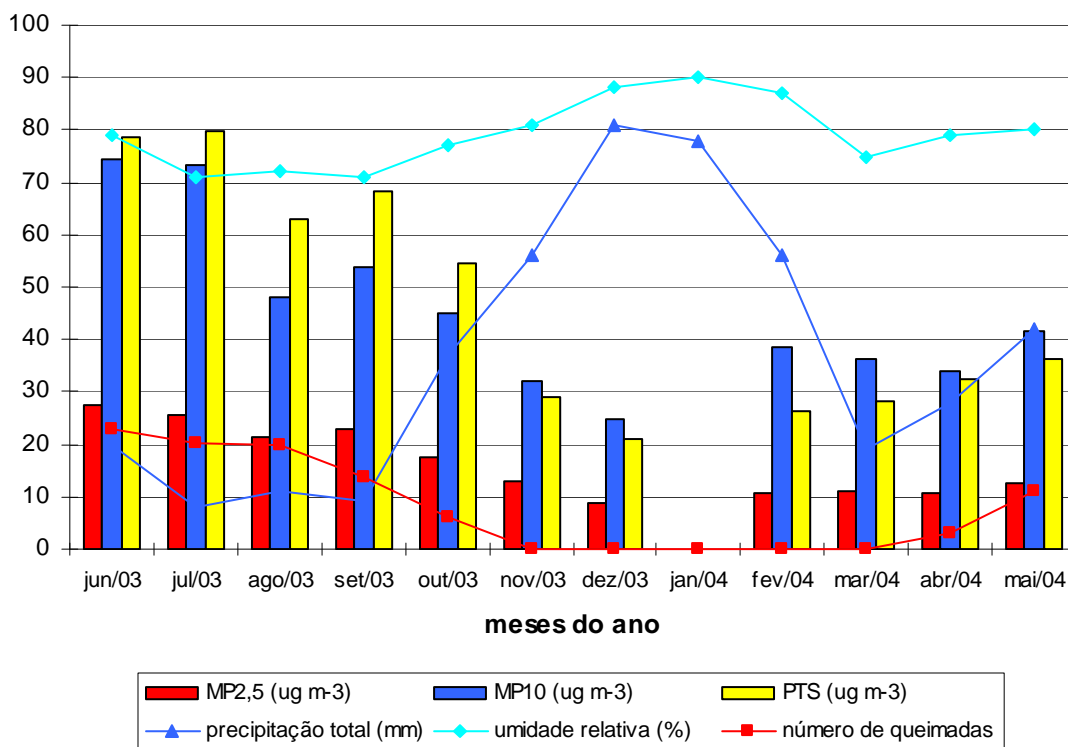


Figura 24. Estudo da variação mensal na concentração média de $MP_{2,5}$, MP_{10} , PTS, Precipitação Total, Umidade Relativa do Ar e Número de Queimadas na cidade de Araraquara.

Além disso, observa-se nos dados apresentados na figura 24 que nos meses de fevereiro, março e abril a concentração média da fração MP_{10} é bastante elevada sendo superior a novembro e muito semelhante à concentração obtida em outubro, meses tipicamente caracterizados pela queima da cana. Esse fato novamente supõe que outras fontes importantes possam estar contribuindo para essa concentração elevada de MP_{10} , além da queima da cana-de-açúcar.

Tabela 3. Correlação de Pearson entre os vários tamanhos de MP e dados meteorológicos.

Tamanho do MP	Queimadas	Veloc. Média do Vento	% de Um. Relat. do Ar	Total de Chuvas
MP _{2,5}	0,369 (*)	-0,807 (***)	-0,844 (***)	-0,694 (**)
MP ₁₀	0,095	-0,760 (***)	-0,682 (**)	-0,762 (***)
PTS	0,421 (*)	-0,737 (***)	-0,873 (***)	-0,730 (**)

(***) Correlação é significativa em um nível de 0,01

(**) Correlação é significativa em um nível de 0,05

(*) Correlação é significativa em um nível de 0,1

4.1.5. Correlação entre a concentração de MP_{2,5}, MP₁₀ e Partículas Totais em Suspensão com internações hospitalares na cidade de Araraquara

Como resultado da mudança significativa da concentração de material atmosférico em algumas épocas do ano e pelo fato do já bastante conhecido efeito negativo que partículas finas inaladas causam sobre a saúde humana, buscamos avaliar um possível efeito sobre a saúde da população que vive na região central do Estado de São Paulo, resultante desta condição de maior quantidade de material particulado na atmosfera. Nesse sentido, foram coletados alguns dados referentes a internações; provocadas por doenças como asma e hipertensão que podem estar intimamente relacionadas com a concentração de MP; que correspondem ao período em que foi realizada a amostragem com os “filter packs”, ou seja, de junho de 2003 a maio de 2004, excluindo-se janeiro de 2004, pois nesse mês não foram realizadas amostragens. Esses dados foram retirados do portal do ministério da saúde onde são listados dados de internação pelo SUS de diversas cidades do Brasil.

Inicialmente para interpretação desses dados construiu-se um gráfico relacionando a quantidade de MP total (PTS) e o total de atendimentos ocasionados por asma e hipertensão nos mesmos dias (figura 25), sendo que esse estudo foi feito no período em que foram feitas as amostragens com os “filter packs”. Observa-se no gráfico apresentado na figura 25 (período da safra) que provavelmente alguns dias após (cerca de 3 a 4 dias) uma elevada concentração de PTS, têm-se um aumento nos atendimentos causados por

problemas cardiorespiratórios (hipertensão e asma). Já na figura 26 (período da entressafra) qualquer aumento no número de atendimentos provocados por doenças cardiorespiratórias não tem nenhuma relação direta com a concentração de PTS. Vale a pena destacar que para a construção desses gráficos utilizou-se apenas os meses em que não ocorreram grandes intervalos de dias sem amostragem de MP.

Esses máximos no número de atendimentos alguns dias após elevadas concentrações de PTS parecem indicar que o seu efeito é de ação não imediata na saúde. Medidas diárias de PTS poderiam auxiliar na organização dos hospitais, já que valores altos de PTS poderiam servir de alerta aos hospitais para um aumento de demanda por médicos e equipamentos de saúde ligados a doenças respiratórias.

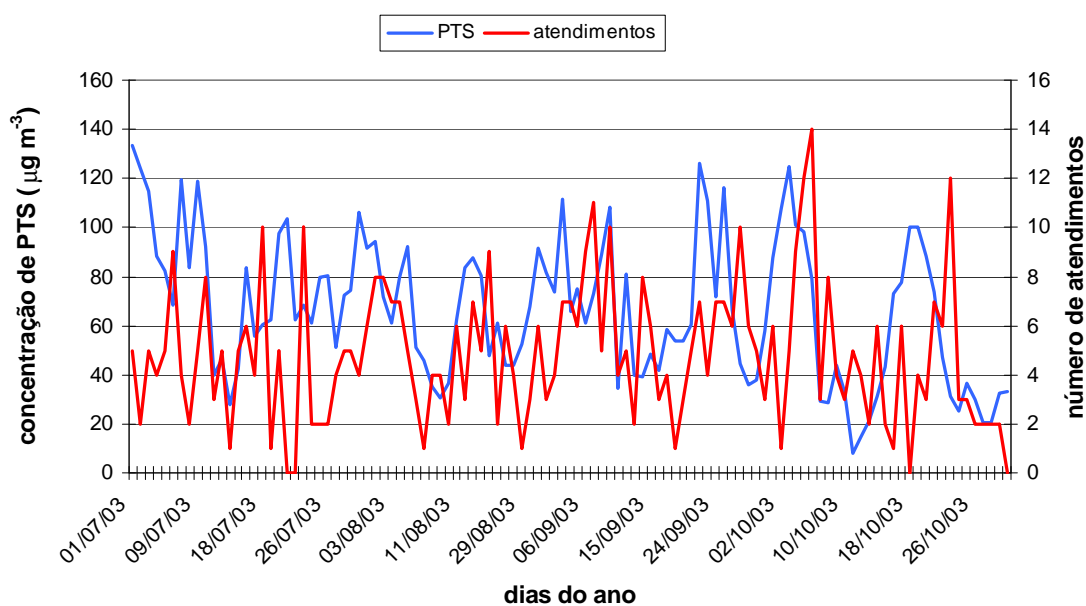


Figura 25. Estudo da variação diária na concentração de PTS e número de internações diárias causadas por problemas respiratórios no período da SAFRA, na rede pública de hospitais da cidade de Araraquara.

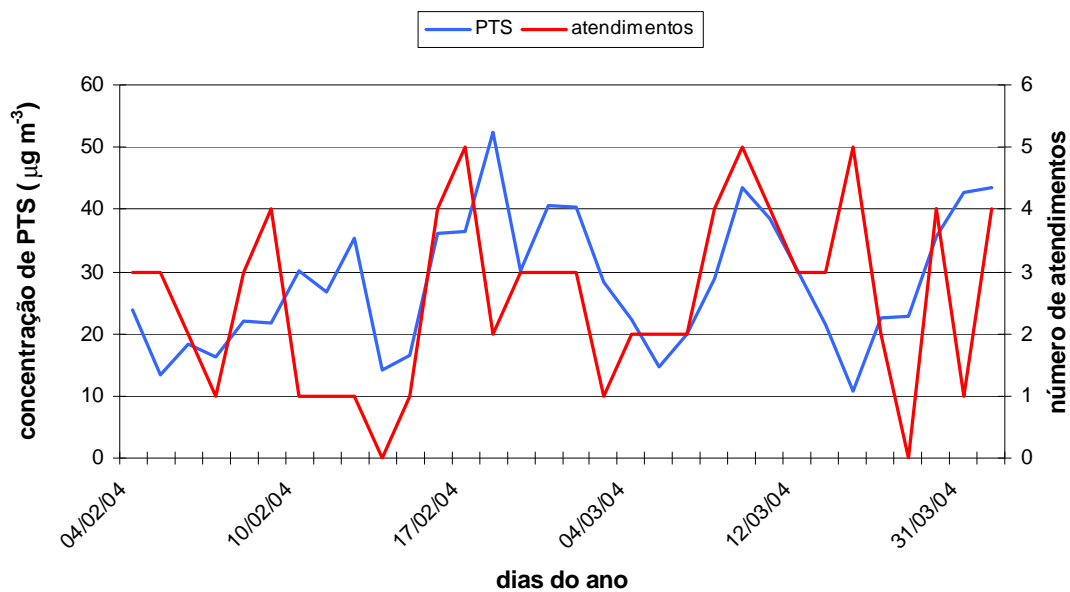


Figura 26. Estudo da variação diária na concentração de PTS e número de internações diárias causadas por problemas respiratórios no período da ENTRESSAFRA, na rede pública de hospitais da cidade de Araraquara.

Vale destacar aqui que esse foi apenas um estudo preliminar e que os resultados nos incentivaram a buscar um melhor entendimento sobre o efeito da concentração do MP na saúde humana. Decidiu-se então utilizar técnicas multivariadas, como a análise hierárquica de agrupamento (AHA) e análise de componente principal (ACP), para verificar como as concentrações de diferentes faixas de tamanho de MP (MP_{2,5}, MP₁₀ e PTS) podem interferir diferentemente nos atendimentos provocados por problemas como asma e hipertensão, separadamente. Nesse estudo foram consideradas as médias mensais das concentrações de MP_{2,5}, MP₁₀ e PTS e também as médias mensais dos números de atendimentos causados por asma e hipertensão.

4.1.5.1. Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA)

A análise hierárquica de dados é uma técnica estatística exploratória que utiliza distâncias de similaridade de ligação para formar grupos de variáveis ou amostras que possuem maior similaridade como já foi explicado na seção 3.4.1.1. No caso em estudo utilizou-se ligação completa e distâncias euclidianas para construir os dendrogramas.

Para construção dos dendrogramas utilizou-se a média mensal das concentrações do MP ($MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS) e a das interações provocadas por asma e hipertensão.

Observa-se no dendrograma apresentado na figura 27 dois grandes agrupamentos. Em um primeiro agrupamento observa-se que PTS e MP_{10} possuem uma grande similaridade, pois estão muito próximos um do outro. Já em um segundo agrupamento observa-se a grande similaridade entre problemas respiratórios (asma) e circulatórios (hipertensão), porém nesse segundo agrupamento o mais interessante e que deve ser destacado é a proximidade do particulado fino ($MP_{2,5}$) ao número de interações provocados por asma e hipertensão, o que nos indica que altas concentrações de $MP_{2,5}$ resultarão em um elevado número de interações provocados por asma ou hipertensão. Vale a pena ressaltar que os meses nos quais a concentração de $MP_{2,5}$ são elevadas, são os mesmos em que há a colheita da cana-de-açúcar que é feita combinada com a queima da palha da cana. Tem-se que destacar aqui que esses meses também são caracterizados por poucas chuvas e baixas velocidades do vento, dificultando assim a dispersão do MP.

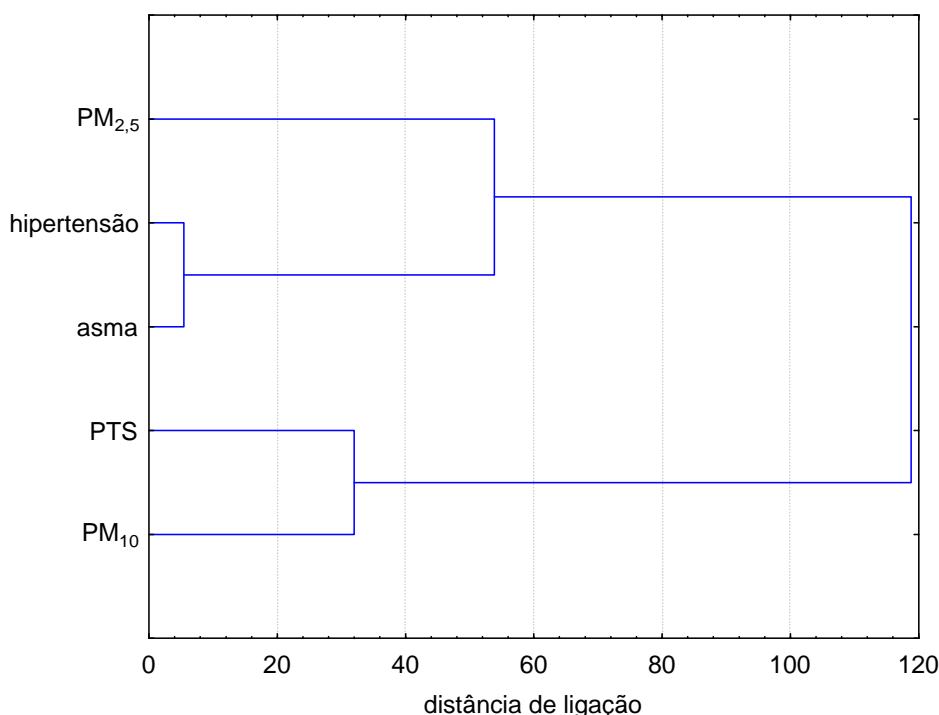


Figura 27. Dendrograma com as concentrações mensais do MP e com a média mensal de interações (asma e hipertensão) na cidade de Araraquara.

Para verificar se realmente os meses caracterizados pela queima da cana-de-açúcar possuem uma grande similaridade entre si, construiu-se um dendrograma com os meses em que foram feitas as coletas dos dados. No dendrograma apresentado na figura 28 observam-se dois grandes grupos.

No primeiro deles observa-se uma similaridade muito grande entre os meses em que não é praticada a queima da cana-de-açúcar, sendo que a similaridade entre todos os meses é muito grande.

Os meses caracterizados pela queima da cana são separados em um segundo grande grupo, sendo que os meses de junho e julho acabam se separando formando um subgrupo nesse segundo agrupamento. Isso pode ser explicado, pois os meses de junho e julho de 2003 foram caracterizados como os meses em que a queima da palha foi mais intensa propiciando assim uma maior concentração de MP o que provavelmente foi a causa principal do grande número de internações.

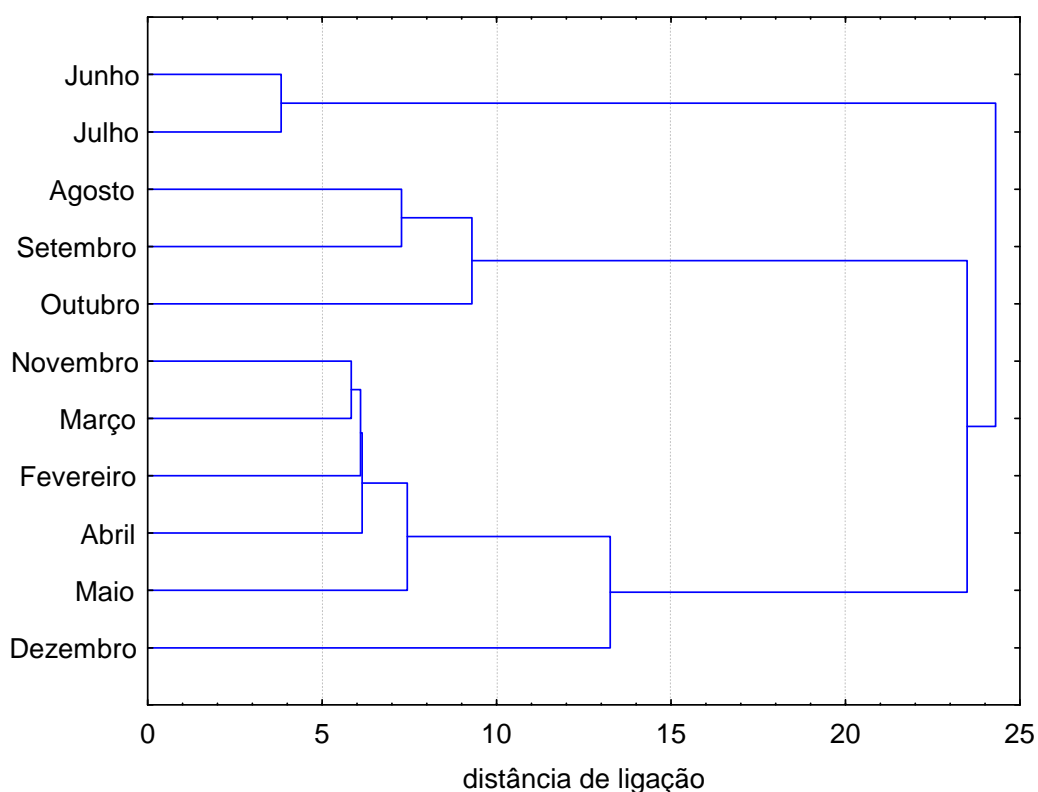


Figura 28. Dendrograma com o agrupamento dos meses do ano em função das concentrações mensais do MP e da média mensal de internações (asma e hipertensão) na cidade de Araraquara.

Considerando-se que a única mudança significativa de atividades antrópicas que ocorreu nos dois períodos foi a queima da palha e mudanças de tempo apenas não são suficientes para explicar essa grande separação entre os meses do ano, acreditamos ser esta atividade a principal causa destes grupos distintos que se formaram.

4.1.5.2. Análise de Componentes Principais (ACP)

Para análise das componentes principais utilizou-se os dados de internações e concentrações de MP de maneira direta sem nenhum tratamento prévio. Para análise de componentes principais das concentrações utilizou-se o programa *Statística 97* (nº de série – SW7127999218G51).

O critério padrão para extração das componentes mais importantes é utilizar os autovalores (força de explicação de cada componente) maiores que 1. Entretanto em algumas aplicações é aconselhável utilizar um valor menor para que componentes principais importantes não sejam perdidas. Nessa etapa do trabalho utilizando-se autovalores acima de 1 conseguiu-se com a extração de apenas duas componentes principais uma explicação do modelo de cerca de 91,5%, o que é plenamente satisfatório para nosso objetivo. Nessa análise o objetivo é verificar pelos gráficos de score e pesos como as variáveis (concentrações mensais de MP e média mensal de internações) e as amostras (meses do ano) se correlacionam.

Sendo assim analisando-se o gráfico de pesos (figura 29) entre os fatores 1 e 2, observa-se valores altamente negativos para as concentrações médias mensais dos três tipos de MP ($MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS) e também para o número médio mensal de internações provocadas por hipertensão na CP1, enquanto para internações provocadas por asma esse valor é próximo de zero. Já na CP2 a variável internações provocadas por asma tem um valor altamente negativo, enquanto as concentrações de $MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS e internações causadas por hipertensão possuem valores próximos de zero. Pode-se concluir que a correlação entre as concentrações de MP e as internações causadas por

hipertensão são extremamente elevadas, o que não acontece para interações provocadas por asma.

Esse fato pode ser explicado devido ao fato que crises de asma podem ser desencadeadas por inúmeros outros fatores, como por exemplo, resfriados, viroses, algum processo alérgico e além disso um dos grandes causadores de problemas como a asma são os ácaros que estão em sua maioria em ambientes internos, podendo se proliferar em condições favoráveis, o que nos leva a suspeitar que talvez a maior correlação entre MP e asma possa estar na concentração do MP interno, ou seja dentro das residências, do meio de trabalho e de outros ambientes freqüentados pela pessoa exposta.

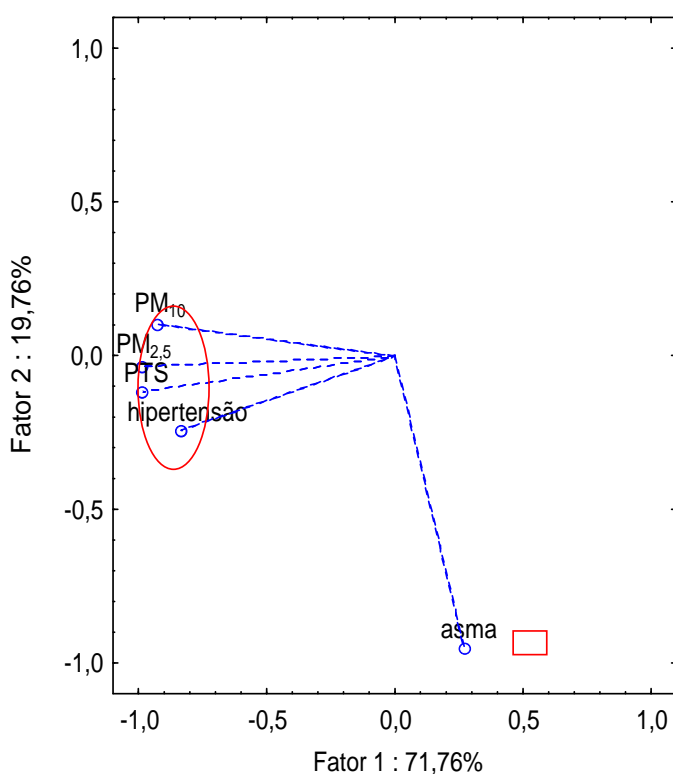


Figura 29. Gráfico de pesos entre as concentrações médias do MP (MP_{2,5}; MP₁₀ e PTS) e interações causadas por asma e hipertensão.

Essa constatação pode ser confirmada quando analisa-se o gráfico de escores (figura 30) o qual mostra a divisão dos meses em três conjuntos bem distintos. Analisando-se esses três conjuntos juntamente com o gráfico de pesos (figura 29) pode-se observar que o conjunto 1 é caracterizado por meses

de safra da cana, os quais possuem elevadas concentrações de MP gerando assim um elevado número de internações hospitalares causadas por hipertensão.

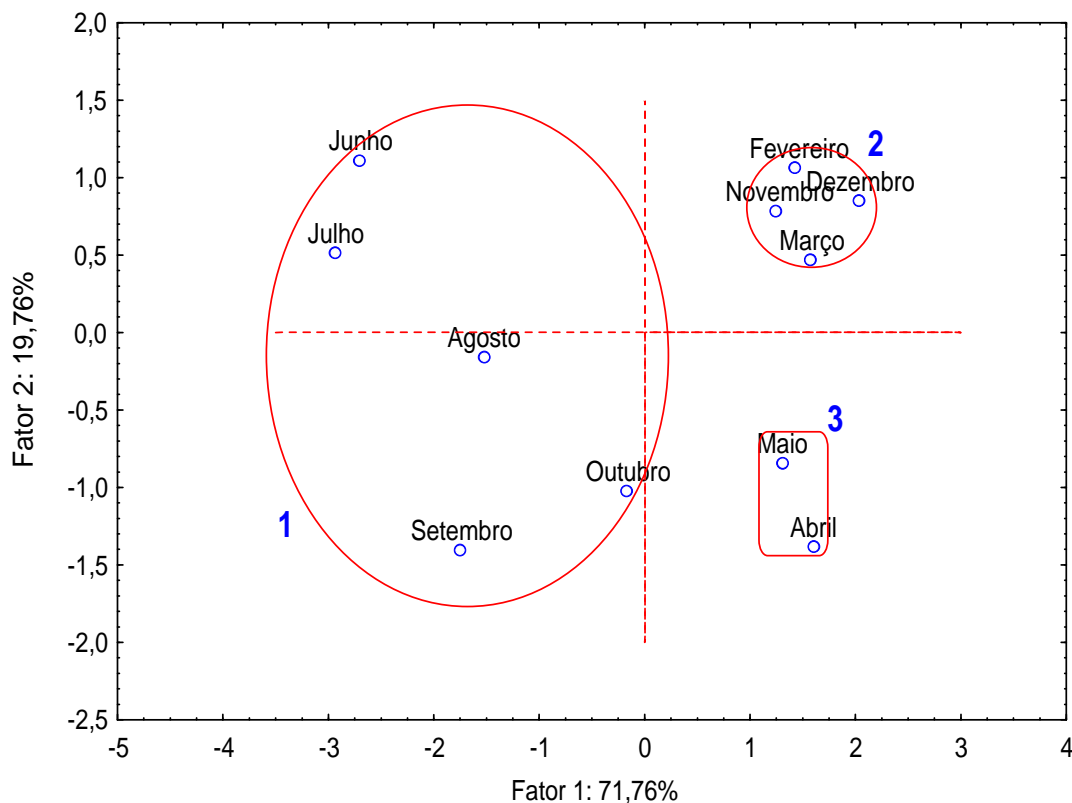


Figura 30. Gráfico de escores dos meses do ano.

O grupo 2 é caracterizado por meses da entressafra, com exceção de novembro, que pode ser considerado um mês com características tanto de safra como de entressafra, porém esses meses inclusive novembro foram caracterizados por um intenso regime de chuvas que pode ter facilitado a dispersão do MP resultando assim em poucos casos de internações provocadas por asma ou hipertensão. Já o grupo 3, constituído pelos meses de abril (entressafra) e maio (intermediário), possuem altos números de internações provocadas por asma como observa-se pelo gráfico dos pesos (figura 29), o que provavelmente não ocorreu devido a concentração do MP, já que essa foi reduzida nesses dois meses. Como já foi ressaltado anteriormente isso pode ter ocorrido possivelmente devido às inúmeras causas que podem provocar uma elevação nas internações oriundas de asma.

4.1.6. Variação do $MP_{2,5}$, MP_{10} e Partículas Totais em Suspensão diretamente nas fontes de emissões

Como mencionado nos itens 3.1.2.2; 3.1.2.3 e 3.1.2.4 o material particulado foi coletado também junto das possíveis fontes de emissão existentes na região de Araraquara, sendo assim foram feitas coletas diretamente no local da queima da palha da cana-de-açúcar, coletas de ressuspensão de poeira e de emissão veiculares.

4.1.6.1. Coleta de MP proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar

A coleta do material particulado emitido diretamente pela queima da cana foi realizada nos dias 03 e 04 de setembro de 2003 na Fazenda Pedra Branca, localizada na cidade de Gavião Peixoto, distante 32 km a oeste do município de Araraquara. Essas amostragens aconteceram por volta das 17:00 horas com autorização prévia da CETESB. A amostragem foi feita diretamente dentro da pluma de fumaça sobre as chamas e logo após ter cessado a chama quando o canavial fica emitindo fumaça proveniente de pequenos braseiros. As concentrações dos $MP_{2,5}$, MP_{10} e PTS obtidas nestas amostragens são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4. Concentração de $MP_{2,5}$, $MP_{>2,5}$ e MP_{10} , coletados diretamente no local da queima da cana-de-açúcar.

Dias de amostragem	$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{>2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
03/09/03	2043,9	880,1	4376,3
03/09/03	5548,6	4513,9	19124,5
04/09/03	1937,5	2339,0	4246,1
05/09/03	1059,8	525,6	4916,3
MÉDIA	2647,5	2064,6	8165,8

Com os dados apresentados na tabela 4 é possível observar que as concentrações de $MP_{2,5}$, MP_{10} e $MP_{>2,5}$ são muito superiores, chegando a aproximadamente 144, 169 e 59 vezes maiores, respectivamente, com os valores encontrados nas amostragens feitas no ambiente. Vale a pena ressaltar

que essas concentrações foram encontradas nas imediações das queimadas do canavial, local onde se encontram trabalhadores responsáveis pela queima e pelo controle do fogo, que ficam expostos a essas condições diariamente.

Outro fator importante que pode ser salientado é que o aumento relativo das concentrações encontradas diretamente na queima de cana-de-açúcar quando comparadas as amostras do ambiente coletadas no Instituto de Química são muito maiores para partículas menores que 2,5 μm do que para partículas maiores, o que nos leva a supor que a maioria das partículas produzidas no processo da queima da cana-de-açúcar são partículas finas. Analisando-se a porcentagem do PTS pode-se concluir que cerca de 56% do material particulado atmosférico emitido na queima da cana-de-açúcar é constituído por partículas menores que 2,5 μm . Esses resultados são muito similares ao trabalho de Maenhaut e colaboradores (1999), que mostraram que cerca de 55-70% do material fino encontrado na atmosfera de Cuibá-MS, pode ser atribuído à queima de biomassa.

4.1.6.2. Coleta do MP proveniente da ressuspensão de Poeira

Para este caso os locais escolhidos foram algumas estradas de terra da região e para simular o trânsito de carros foram usadas vassouras ou pás para levantar o MP. Os resultados encontrados nas amostragens do material particulado originário de ressuspensão de poeira estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Concentração de MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀, coletados a partir de ressuspensão de poeira.

Dias de amostragem	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP _{>2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
10/11/03	279,2	316,7	447,4
11/11/03	489,2	11708,4	1927,5
12/11/03	853,3	5422,9	1968,1
25/11/03	1179,3	1799,1	1845,7
25/11/03	741,8	8845,8	2184,5
MÉDIA	708,6	5618,6	1674,6

Observa-se novamente que as concentrações encontradas diretamente na ressuspensão de poeira são muito superiores as concentrações encontradas no ambiente (IQ-UNESP). Sendo que esses valores são respectivamente 38, 33 e 162 vezes maior do que os valores obtidos no ambiente (IQ-UNESP) para $MP_{2,5}$, MP_{10} e $MP_{>2,5}$. Em contraste ao resultado encontrado na queima da cana-de-açúcar, no processo de ressuspensão tem-se um predomínio muito acentuado de partículas grossas, sendo que a parcela de $MP_{>2,5}$ chega a aproximadamente 90% do PTS.

4.1.6.3. Coleta de MP proveniente da emissão veicular (diesel)

As amostras foram coletadas com o auxílio da Companhia de Tróleibus de Araraquara (CTA). Motores a diesel foram ligados e o MP coletado na saída do cano de escapamento. Essas amostras não foram analisadas gravimetricamente por problemas de estabilização no momento da pesagem, que provavelmente ocorreu devido a elevada volatilização das substâncias contidas no material coletado.

As amostragens foram centradas em motores a diesel, porque aumenta muito o número de veículos com este tipo de combustível durante a safra para executar as diferentes tarefas.

4.2. CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO SEPARADO EM DOZE FAIXAS DE TAMANHO

Nesta etapa do trabalho as amostragens foram feitas utilizando um amostrador tipo impactador de cascata (MOUDI) para especiação por tamanho do material particulado. Essas amostragens iniciaram-se no mês de janeiro de 2005 e se estenderam até dezembro de 2005, totalizando um ano. As amostragens foram feitas durante 7 dias contínuos, sempre na última semana de todos os meses. Como já mencionado anteriormente o MOUDI separa o material particulado atmosférico em 12 diferentes faixas de tamanhos médios de partícula.

Com esse fracionamento do MP foram constatadas, por simples observação visual, diferentes colorações para cada um dos filtros, como pode ser visto na Tabela 6. Este fato sugere uma diferente composição do material particulado para cada faixa dos tamanhos coletados.

Tabela 6. Distribuição de faixas de tamanhos e cores no MP amostrado com o MOUDI.

Faixa de tamanho do MP (μm)	Cores
MP < 0,056	Preto
0,056 < MP < 0,10	Preto
0,10 < MP < 0,18	Preto
0,18 < MP < 0,32	Preto
0,32 < MP < 0,56	Preto
0,56 < MP < 1,0	Preto
1,0 < MP < 1,8	Preto
1,8 < MP < 3,2	Cinza
3,2 < MP < 5,6	Marron
5,6 < MP < 10	Marron
10 < MP < 18	Cinza
MP > 18	Branco

Alguns filtros apresentam partículas com coloração predominantemente preta (estágios 6-12), possivelmente rica em partículas finas, compostas de carbono. Deve-se ressaltar que as partículas menores que 10 μm são potencialmente suspeitas de causar riscos à saúde humana, pois possuem diâmetros suficientemente pequenos para penetrarem no sistema respiratório e, dependendo do diâmetro aerodinâmico, atingir os alvéolos pulmonares.

Inicialmente separou-se os doze estágios do MOUDI em três faixas de tamanho diferentes, ou seja, o particulado total em suspensão foi calculado pela soma da massa encontrada nos doze estágios, os dez últimos estágios correspondem ao MP menor que 11,5 μm , e os últimos sete estágios correspondem ao MP inferior a 2,0 μm . Esses valores diferenciam-se dos mostrados na tabela 6, pois foram calculados utilizando as vazões médias e os

cortes inferiores e superiores de cada estágio. Vale a pena ressaltar que esses valores foram escolhidos (PTS, MP_{11,5} e MP_{2,0}) para que possa ser feita uma comparação dos resultados obtidos nos anos de 2003 e 2004 com as amostragens feitas utilizando-se os “filter packs”.

A concentração média para MP_{2,0}, MP_{11,5} e partículas totais durante o ano foi respectivamente de 17,4; 26,3 e 29,5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Observando-se esses valores na tabela 7 pode-se afirmar que as concentrações encontradas para MP_{2,0} e MP_{11,5} são comprovadamente preocupantes, já que os limites estabelecidos pela OMS (WHO, 2006) são de 10,0 e 20,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ de média anual para MP_{2,5} e MP₁₀, respectivamente; principalmente se considerarmos que essa concentração tem um valor médio bem superior na época de colheita da cana-de-açúcar, provavelmente devido a queima da palha da cana. Por outro lado, os valores encontrados para o PTS estão bem abaixo do valor estipulado pelo Padrão Nacional Brasileiro (CETESB, 2002) e pela US National Ambient Air Quality Standards (USEPA, 1997), respectivamente.

Deve-se salientar aqui a diferença encontrada entre os dados coletados nos anos de 2003 e 2004 utilizando “filter packs” e no ano de 2005 utilizando o MOUDI (tabela 7). Essa diferença foi encontrada apenas para partículas mais grossas, já que para partículas finas (MP_{2,0}) encontrou-se uma concentração média de 18,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando “filter pack” nos anos de 2003 e 2004 e 17,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando o MOUDI no ano de 2005. A diferença pequena mostra que a média de um ano para o outro é similar. A comparação deve considerar que nas amostragens com o MOUDI, devido a vazão utilizada, e os cortes dos estágios resultaram em MP_{2,0} e não MP_{2,5} como nos “filter packs”.

Já para partículas mais grossas a discrepância entre os valores de 50,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ encontrado com os “filter packs” e 26,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ encontrado com o MOUDI deve ser atribuída a algum tipo de emissão ou processo de remoção que provavelmente ocorreu em 2003 e 2004 que esteve ausente ou presente em menor escala no ano de 2005. Outra explicação plausível para essa discrepância é que na última semana do mês de março de 2005 (período de amostragem) observou-se uma elevada precipitação fazendo com que a concentração média desse mês fosse muito inferior à média anual, contribuindo

dessa maneira para diminuir a concentração de MP_{11,5} e PTS. Seguindo o mesmo raciocínio o início do ano de 2005 foi caracterizado por um regime intenso de chuvas, o que não aconteceu no ano anterior, diminuindo assim as queimadas provocadas em terrenos no ano de 2005, o que provavelmente também contribuiu para essa diminuição de MP_{11,5} coletado nesse ano.

Tabela 7. Valores de padrão de qualidade do ar e valores encontrados na região central do Estado de São Paulo nos anos de 2003, 2004 e 2005.

	Padrão (média anual) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Araraquara (média anual- 2003/2004 - "filter packs")	Araraquara (média anual- 2005 - MOUDI)
		($\mu\text{g m}^{-3}$)	($\mu\text{g m}^{-3}$)
MP_{2,5}	10,0 ¹	18,4	17,4 ³
MP₁₀	20,0 ¹	50,1	26,3 ⁴
PTS	80,0 ²	53,0	29,5

1 – Padrão estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO).

2 – Padrão Nacional Brasileiro (CETESB, 2002).

3 – MP_{2,0}

4 – MP_{11,5}

4.2.1. Variação entre os períodos de safra e entressafra

Para se avaliar a contribuição da queima da cana-de-açúcar na região central do estado de São Paulo as coletas realizadas durante o ano foram separadas em três períodos. O período que vai de dezembro a abril foi classificado como entressafra (sem queima da palha da cana), já o período que vai de junho a outubro foi chamado de safra (com queima da palha da cana). Nessa classificação os meses de maio e novembro foram inseridos em um período intermediário, devido ao fato de serem meses que na maioria das vezes intercalam condições de safra e entressafra.

Observando-se os gráficos apresentados na figura 31 pode-se afirmar que no período da safra aumenta consideravelmente a concentração anual do material particulado na região central do Estado de São Paulo. A concentração de MP_{2,0}, MP_{11,5} e partículas totais são respectivamente 129,7; 100,9 e 103,8% maior na safra do que na entressafra.

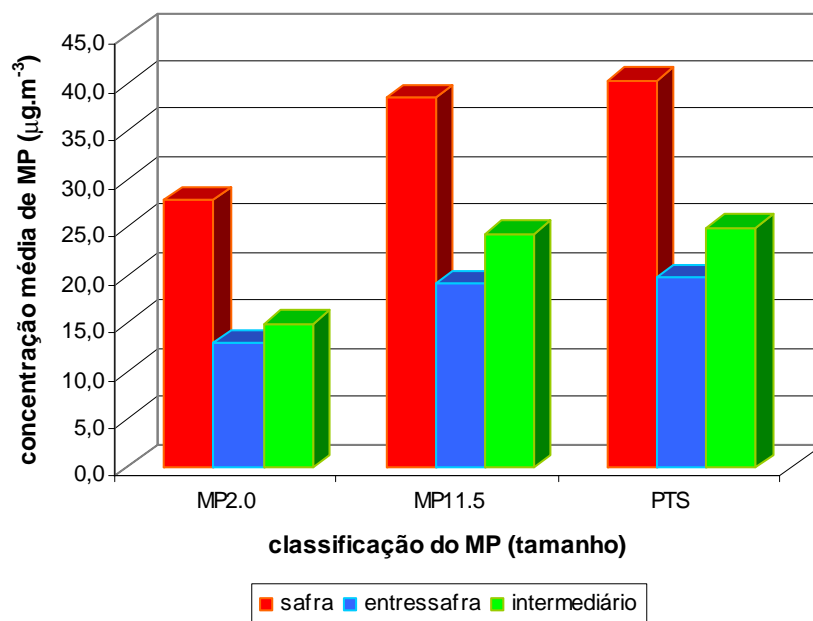


Figura 31. Concentração de MP_{2,0}, MP_{11,5} e partículas totais na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.

Um possível indício de que não são as mudanças de tempo as únicas responsáveis pelo aumento do material particulado é que no período da safra o material particulado da região é predominado pela fração mais fina. Isso pode ser observado no gráfico de barras apresentado na figura 32, que mostra a distribuição padrão da concentração pelo tamanho médio do MP atmosférico da região. Pode-se observar por essa figura que na época da safra as partículas finas (principalmente entre 0,37-1,16 µm) têm em média uma concentração cerca de três a quatro vezes maior que nos períodos da entressafra e intermediário, já para partículas mais grossas essa concentração chega a ser bastante similar nos três períodos envolvidos, o que pode significar que a grande maioria da influência da safra na concentração de partículas totais seja proveniente da fração MP_{2,0} ou MP_{2,5}.

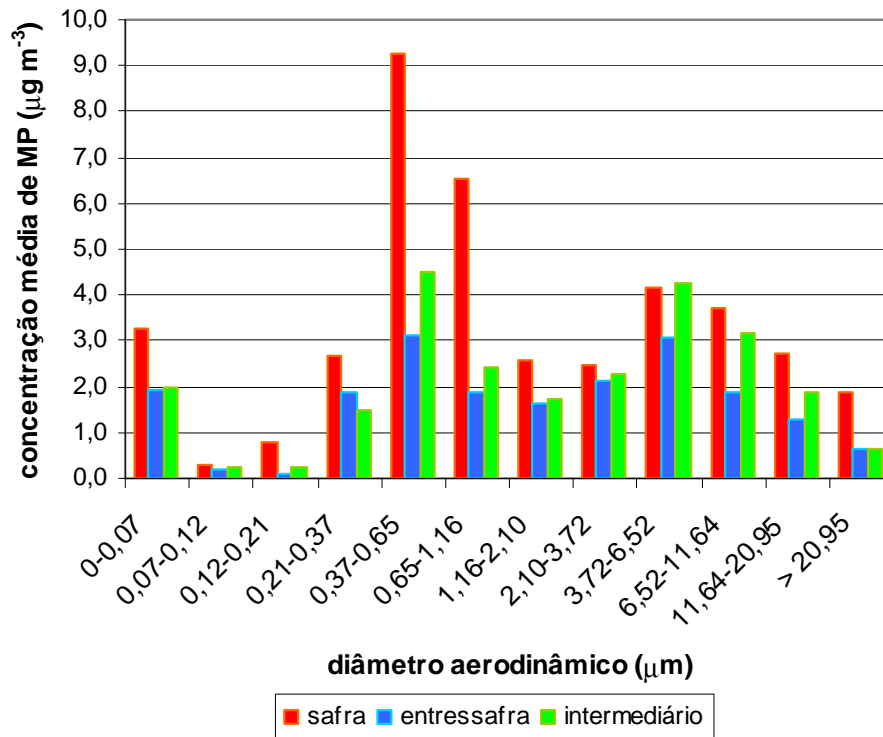


Figura 32. Distribuição do tamanho médio das partículas no material particulado da região central do estado de São Paulo.

Além disso, o gráfico de barras apresentado na figura 32 mostra que a distribuição do MP na região é bimodal, ou seja, existe a predominância do MP em duas faixas de tamanhos. Observa-se um máximo de concentração em uma faixa de particulado mais grosso que vai de 3,5 a 6,5 µm de diâmetro e outra faixa com máximo em particulado mais fino que vai de 0,3 a 1,2 µm de diâmetro. As mesmas faixas predominantes foram encontradas tanto no período da safra quanto da entressafra, porém na faixa de material particulado mais fino a concentração na safra é duas ou até três vezes maior do que na entressafra, o que mostra a predominância de material particulado mais fino na época da safra, já que na faixa predominante de material mais grosso as concentrações na safra e na entressafra são bastante semelhantes, como já foi mencionado anteriormente.

4.2.2. Variação mensal do material particulado

Foi feito também um estudo sobre a variação mensal do tamanho do material particulado na região estudada. Pode-se observar que quando apresentada a distribuição de tamanho de partículas ao longo do ano (figura 33) existe uma distribuição bimodal no diâmetro aerodinâmico do material particulado da região central do estado de São Paulo. Essa distribuição é caracterizada por uma faixa de tamanho de partículas mais finas que está entre 0,2 e 0,8 μm e uma faixa predominante em particulados mais grossos que varia entre 3,5 a 8,5 μm .

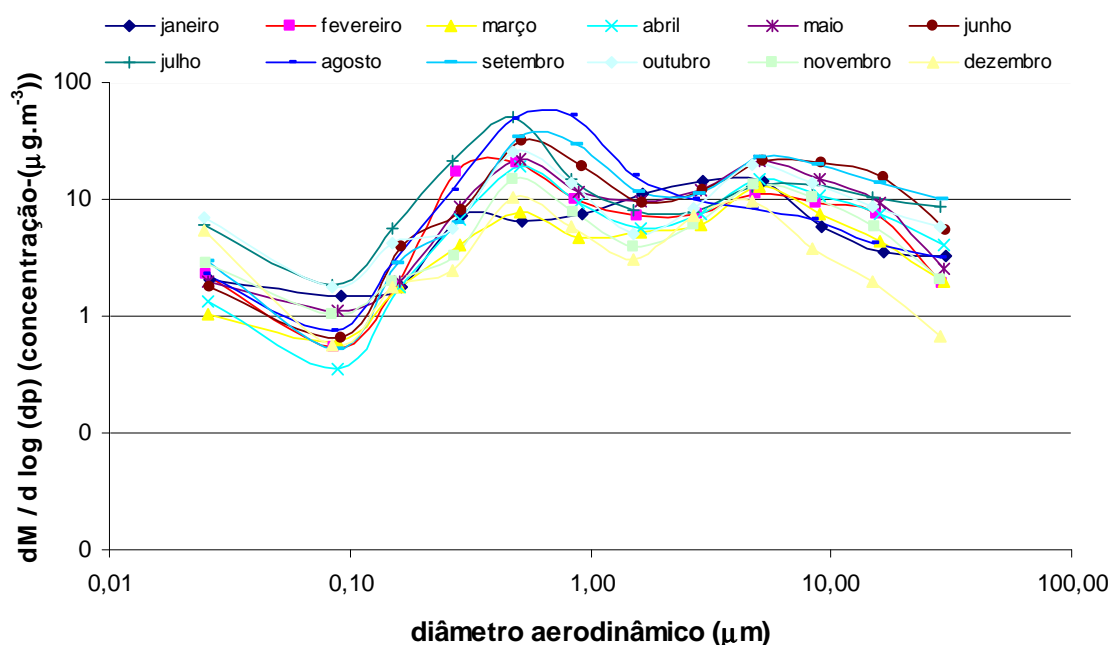


Figura 33. Distribuição mensal do tamanho médio das partículas no material particulado da região central do estado de São Paulo.

Observa-se na região predominante de material fino que os meses de junho, julho, agosto e setembro se destacam com concentrações bem superiores a dos outros meses, já na faixa que predomina o material mais grosso a maioria dos meses possui concentrações semelhantes, com exceção do mês de março, o qual já foi mencionado anteriormente que foi caracterizado por muitas chuvas na semana da amostragem.

Esses resultados novamente confirmam o já observado com a outra técnica de coleta de MP, isto é o predomínio do material particulado fino na época da queima da palha da cana-de-açúcar. Vale a pena ressaltar que mesmo comportamento foi observado nos anos de 2003 e 2004 quando realizou-se as amostragens utilizando os “filter packs”.

4.2.3. Distribuição de tamanho do material particulado atmosférico emitido diretamente pelas fontes de emissões

Como mencionado anteriormente o material particulado foi coletado também junto das possíveis fontes de emissão existentes na região de Araraquara a fim de caracterizar o MP emitido pelas possíveis fontes de emissões existentes na região central do Estado de São Paulo. Para essas amostragens utilizou-se o MOUDI.

4.2.3.1. Queima da palha da cana-de-açúcar

A amostragem do material particulado emitido diretamente pelas chamas e também logo após o término das chamas, mas ainda com emissão de fumaça, foi realizada no local da queima da cana, nos dias 03 e 04 de setembro de 2003 na Fazenda Pedra Branca (mesmo dia e local das amostragens com os “filter packs”), por volta das 17:00 horas com autorização prévia da CETESB. A tabela 8 apresenta uma comparação entre as concentrações encontradas nas diferentes faixas de tamanho para as amostragens efetuadas diretamente na queima da cana-de-açúcar em setembro de 2003, com as concentrações encontradas no IQ da UNESP no mês de setembro de 2005. Vale a pena ressaltar que essa comparação não está sendo feita durante os mesmos anos, já que as amostragens feitas próxima a queima de cana-de-açúcar foram realizadas em setembro de 2003 e no IQ da UNESP utilizando o MOUDI, apenas em setembro de 2005.

Observa-se que as concentrações encontradas diretamente na emissão da queima da cana-de-açúcar são cerca de 64, 24, 47 vezes maior do que no IQ da UNESP respectivamente para o $MP_{2,0}$, $MP_{>2,0}$, $MP_{11,5}$. Além disso,

observa-se que a porcentagem de contribuição do $MP_{2,5}$ é muito maior próximo a queima de cana-de-açúcar do que no IQ da UNESP, fato esse que ocorre inversamente quando observa-se a concentração do $MP_{>2,5}$. Sendo assim, pode-se supor que a maioria das partículas produzidas no processo da queima da cana-de-açúcar (aproximadamente 76%) são partículas finas, fato esse que foi observado nas amostragens feitas com os “filter packs”.

Tabela 8. Concentração e porcentagem do total do MP para amostras coletadas diretamente no local da queima da cana-de-açúcar em setembro de 2003 e no IQ da UNESP em setembro de 2005.

Classificação do MP	Concentração média na fonte ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Percentual (%)	Concentração média no IQ-UNESP ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Percentual (%)
$MP_{2,0}$	1508,7	75,8	23,4	54,4
$MP_{>2,0}$	480,7	24,2	19,6	45,6
$MP_{11,5}$	1749,7	87,9	36,6	85,1
PTS	1989,4	100,0	43,0	100,0

4.2.3.2. Ressuspensão de Poeira

Os resultados médios encontrados nas amostragens do material particulado originário de ressuspensão de poeira feita nos dias 08/09/03 e 31/10/2003 juntamente com os dados médios encontrados nas amostragens efetuadas nos meses de setembro e outubro de 2005 no IQ da UNESP estão apresentados na tabela 9. Ambas as amostragens foram feitas utilizando-se o MOUDI, porém para ressuspensão de poeira usou-se a mesma técnica descrita anteriormente e o local de amostragem foram vias sem pavimentação.

Observa-se novamente que as concentrações encontradas diretamente na emissão da poeira ressuspensa são muito superiores as concentrações encontradas no IQ da UNESP.

Tabela 9. Concentração e porcentagem do total do MP para amostras coletadas diretamente na ressuspensão de poeira em novembro de 2003 e no IQ da UNESP em novembro de 2005.

Classificação do MP	Concentração média na fonte ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Percentual (%)	Concentração média no IQ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Percentual (%)
MP _{2,0}	889,0	4,5	21,4	55,7
MP _{>2,0}	18654,9	95,5	17,0	44,3
MP _{11,5}	11745,7	60,1	33,2	86,5
PTS	19543,9	100,0	38,4	100,0

Outro fator importante que pode ser salientado é que a concentração de PTS próximo a ressuspensão de poeira é constituída em sua maioria por partículas grossas, ou seja, MP_{>2,0}. Fato esse que não é observado na concentração encontrada no IQ da UNESP, o que nos leva a supor que a maioria das partículas produzidas no processo de ressuspensão de poeira são partículas grossas e que, além disso, o transporte de partículas grossas por longas distâncias é limitado, já que essas partículas possuem um tempo de residência na atmosfera pequeno.

4.2.3.3. Emissão Veicular

Novamente as amostras coletadas na Companhia de Tróleibus de Araraquara (CTA) não foram analisadas gravimetricamente por problemas de estabilização da micro-balança utilizada.

4.3. CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DAS ESPÉCIES IÔNICAS SOLÚVEIS NO MP_{2,5}, MP₁₀ E MP_{>2,5}

As análises químicas foram feitas utilizando um Cromatógrafo de Íons (Dionex, modelo DX-120). Inicialmente os filtros contendo o material coletado foram divididos em quatro partes, sendo que a análise química utilizou metade dos filtros, sendo um quarto do filtro para análises de cátions e um quarto para análises de ânions. A análise química tem como objetivo definir a composição do material solúvel em água presente no material particulado da região central

do Estado de São Paulo. Esta composição iônica pode ajudar a definir as possíveis fontes emissoras contribuidoras para essa composição.

Inicialmente para possibilitar determinar quantidade das espécies presentes em cada um dos extratos obtidos pela dissolução do material particulado com água, foram preparadas diversas soluções contendo as espécies iônicas em quantidades conhecidas. Estas soluções foram injetadas no cromatógrafo e cada uma das áreas quantificadas e dessa maneira foram obtidas curvas analíticas para os cátions sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+); magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) e para os ânions cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), na faixa de concentração de $0,1 - 5,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que todas as curvas analíticas apresentaram coeficiente de correlação $R^2 \approx 0,9999$ (tabela 10).

Os limites de detecção, ou seja, o menor nível de concentração ou massa do íon analisado que pode ser determinado, foram calculados a partir das equações das curvas (tabela 10). Os limites de detecção do equipamento foram calculados pela concentração do analito que dá um sinal igual ao do branco (coeficiente linear) (y_b), mais três vezes o desvio padrão da curva analítica (S_b) (eq. 1), que é calculado a partir da variância residual. Deve-se destacar aqui que esses limites de detecção atingiram valores bastante satisfatórios da ordem de ppb (tabela 10).

$$y(\text{LD}) = 3S_b + y_b \quad (1)$$

Depois de construídas as curvas analíticas iniciou-se o processo de quantificação das espécies iônicas solúveis presentes nas amostras, sendo que nesse período foram analisadas 217, 208, 217 e 288 amostras de $\text{MP}_{2,5}$; MP_{10} ; $\text{MP}_{>2,5}$ e do MOUDI, respectivamente. De todas essas 930 amostras a grande maioria obteve valores acima do limite de detecção, para todos os íons, com exceção para brometo, o que comprova a eficiência não só do método cromatográfico com seu detector de condutividade atuando com a coluna supressora, como também das diversas técnicas de amostragens utilizadas durante os anos de 2003, 2004 e 2005.

Tabela 10. Condições utilizadas nas determinações dos ions por CI. LD= limite de detecção.

CÁTIONS	LD (ppb)	curva analítica	Coefficiente de correlação (R²)
Sodio	42	$y = -10643 + 570939*x$	0,9999
Amônio	4	$y = 1792 + 428027*x - 51925*x^2$	0,9997
Potássio	37	$y = -12785 + 375372*x$	0,9998
Magnésio	9	$y = -2073 + 880170*x - 187893*x^2$	0,9996
Cálcio	50	$y = -18699 + 486189*x$	0,9998
Cloreto	56	$y = -16572 + 595383*x$	0,9982
Brometo	34	$y = -7931 + 201513*x$	0,9995
Nitrato	57	$y = -11050 + 257516*x$	0,9995
Fosfato	24	$y = -6427 + 124712*x$	0,9999
Sulfato	70	$y = -10577 + 344504*x$	0,9996
Oxalato	27	$y = -8938 + 224661*x$	0,9998

Ao longo das determinações das amostras foram intercaladas amostras de padrões como uma forma de assegurar a qualidade das medidas, já que assim seria possível detectar se os valores encontrados para construção da curva analítica mantinham-se constantes. O resultado apresentado para essas determinações foi de variação de no máximo 2% referente aos dados obtidos para construção das curvas analíticas.

4.3.1. Espécies iônicas majoritárias presentes na fase particulada

Inicialmente mediu-se as concentrações médias de todos os íons investigados durante o período de um ano que foi de junho de 2003 a maio de 2004, esses dados são apresentados na tabela 11.

Para partículas finas observa-se que o íon SO_4^{2-} é o íon majoritário com aproximadamente 43% da massa total das espécies iônicas, logo a seguir tem-se NH_4^+ , NO_3^- e K^+ com contribuições relativas bastante parecidas, variando entre 13 e 17%. Classificando todos os íons analisados em uma ordem decrescente para partículas finas tem-se a seguinte classificação: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Br}^-$. Já para partículas grossas o íon encontrado em maior concentração foi o NO_3^- com uma contribuição de aproximadamente 26% com o íon SO_4^{2-} logo a seguir com uma contribuição de aproximadamente 25%. Destaque para o íon Ca^{2+} que vem logo a seguir contribuindo com cerca de 20% do total de espécies iônicas no material grosso, sendo que no material fino esse íon aparece com uma contribuição de apenas cerca de 3%. Já o íon NH_4^+ que era o segundo maior em concentração no material fino, aparece apenas como o sexto íon com maior contribuição no material grosso, a contribuição que era de aproximadamente 17% no $\text{MP}_{2,5}$, cai para apenas 4% no $\text{MP}_{>2,5}$. Classificando todos os íons em uma ordem decrescente encontra-se o seguinte: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Br}^-$.

Para MP_{10} medido com o segundo “filter pack” tem-se a seguinte ordem decrescente de concentração de todos os íons analisados: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Br}^-$. Pode-se observar por essa ordem de concentrações e também pelos dados apresentados na tabela 11 que a tendência do MP_{10} é mais similar ao $\text{MP}_{2,5}$ do que ao $\text{MP}_{>2,5}$. Essa tendência mais similar as partículas finas pode ser confirmada principalmente pelos íons amônio que possui concentrações elevadas tanto em MP_{10} (contribuição de 13,5% da fração total) quanto em $\text{MP}_{2,5}$ (17,0% da fração total); pelo cálcio, que possui elevada concentração em $\text{MP}_{>2,5}$ (20,1% da fração total) e concentrações menores em $\text{MP}_{2,5}$ (3,8% da fração total) e MP_{10} (5,9% da fração total), porém observa-se uma maior concentração de Ca^{2+} no

MP₁₀, o que comprova que os íons Ca²⁺ tem a sua origem mais acentuada em processos mecânicos.

Tabela 11. Sumário estatístico para as partículas finas e grossas (concentração:ng m⁻³) para as amostras do IQ da UNESP no período de junho de 2003 a maio de 2004 (n=151).

ESPÉCIES	MÉDIA	% DA FRAÇÃO TOTAL	MEDIANA	MIN. – MAX.	DESV. PAD.
MP _{2,5}					
Na ⁺	72,9	2,2	69,7	25,8 - 324,4	34,5
NH ₄ ⁺	566,8	17,0	469,7	90,0 - 1656,7	367,7
K ⁺	413,5	12,4	355,7	41,3 - 1535,3	340,2
Mg ²⁺	22,0	0,7	19,9	2,9 - 58,5	10,9
Ca ²⁺	128,1	3,8	106,5	18,6 - 1292,3	119,2
Cl ⁻	35,2	1,1	25,0	(nd) - 785,8	69,6
Br ⁻	8,4	0,3	7,3	(nd) - 23,2	2,7
NO ₃ ⁻	468,9	14,1	361,3	55,5 - 2081,4	381,0
PO ₄ ³⁻	32,0	1,0	18,3	(nd) - 615,1	56,2
SO ₄ ²⁻	1436,2	43,1	1128,2	263,5 - 4184,2	890,2
C ₂ O ₄ ²⁻	145,2	4,4	129,5	22,0 - 408,8	82,2
MP _{>2,5}					
Na ⁺	154,7	4,6	132,7	15,8 - 830,7	115,7
NH ₄ ⁺	116,1	3,4	55,5	(nd) - 1062,7	165,1
K ⁺	461,6	13,7	273,3	35,7 - 2247,0	485,0
Mg ²⁺	97,7	2,9	78,4	6,6 - 296,5	61,2
Ca ²⁺	676,9	20,1	609,0	48,6 - 1940,5	391,4
Cl ⁻	107,9	3,2	80,5	(nd) - 852,5	105,2
Br ⁻	6,1	0,2	4,5	(nd) - 15,2	2,7
NO ₃ ⁻	879,9	26,1	684,4	(nd) - 3623,0	801,2
PO ₄ ³⁻	20,7	0,6	12,4	(nd)-394,7	39,0
SO ₄ ²⁻	833,4	24,7	607,1	63,0 - 3654,5	707,7
C ₂ O ₄ ²⁻	13,0	0,4	7,6	(nd) - 111,4	15,1
MP ₁₀					
Na ⁺	228,0	3,6	215,0	85,2 - 717,0	92,3
NH ₄ ⁺	847,4	13,5	692,2	128,6 - 2888,8	598,2
K ⁺	833,3	13,2	597,0	86,6 - 3518,3	757,0
Mg ²⁺	77,2	1,2	69,0	23,2 - 186,7	39,5
Ca ²⁺	370,0	5,9	299,2	83,1 - 1128,1	217,8
Cl ⁻	96,1	1,5	75,1	(nd) - 568,1	85,1
Br ⁻	16,3	0,3	15,7	(nd) - 34,1	3,2
NO ₃ ⁻	1357,0	21,6	1005,8	165,3 - 5733,3	1157,3
PO ₄ ³⁻	47,4	0,8	34,4	(nd) - 309,8	30,8
SO ₄ ²⁻	2143,7	34,1	2026,2	361,2 - 6668,7	1264,4
C ₂ O ₄ ²⁻	277,8	4,4	231,8	(nd) - 972,8	191,4

Essa predominância do íon Ca^{2+} no $\text{MP}_{>2,5}$ pode ser explicada pelo fato de que as partículas grossas são emitidas diretamente do solo e portanto com a concentração dos elementos como cálcio, silício, alumínio e ferro elevadas (Miranda et al., 2002). Já a alta composição do íon NH_4^+ nas partículas finas deve-se provavelmente a grande incidência de reações secundárias na atmosfera entre a amônia gasosa (NH_3) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), formando assim sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e nitrato de amônio (NH_4NO_3).

Uma forma indireta para conhecer a característica ácida ou básica do MP atmosférico é fazer o balanço iônico de todo o período estudado utilizando razões equivalentes, (tabela 12). Isto está baseado no fato que íons majoritários como: H^+ , OH^- , carbonato e bicarbonato não podem ser determinados pela técnica utilizada (Wang e Shooter, 2002). A razão entre $\Sigma\text{cátions}/\Sigma\text{ânions}$ maior que 1, indica uma maior concentração de cátions o que atribui um caráter básico ao MP atmosférico, já um valor menor que 1 para a razão $\Sigma\text{cátions}/\Sigma\text{ânions}$, indica uma maior contribuição dos ânions, o que atribui um caráter ácido ao MP atmosférico.

Tabela 12. Balanço iônico (neq m^{-3}) (n=151).

ESPÉCIES	MP_{2,5}	MP_{>2,5}	MP₁₀
Na^+	3,2	6,7	9,9
NH_4^+	31,4	6,4	47,0
K^+	10,6	11,8	21,3
Mg^{2+}	1,8	8,0	6,3
Ca^{2+}	6,4	33,8	18,5
Cl^-	1,0	3,0	2,7
Br^-	0,1	0,1	0,2
NO_3^-	7,6	14,2	21,9
PO_4^{3-}	0,7	0,4	1,0
SO_4^{2-}	29,9	17,4	44,6
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3,3	0,3	6,3
$\Sigma\text{cátions}$	53,4	66,8	103,0
$\Sigma\text{ânions}$	42,5	35,4	76,7
$\Sigma\text{cátions}/\Sigma\text{ânions}$	1,2	1,8	1,3

Observando-se os dados apresentados na tabela 12, aparentemente ambas as frações de MP atmosférico possuem um caráter básico, porém deve-

se considerar que a deficiência de ânions na fração fina ($MP_{2,5}$) e no MP_{10} pode ter sido devido aos íons não analisados, tais como OH^- , carbonato, bicarbonato, acetato e formiato.

4.3.2. Variação da composição das espécies iônicas do MP entre os períodos da safra e da entressafra

Como já foi descrito anteriormente para possibilitar comparação entre períodos do ano com características de emissão e ambientais, as amostras foram divididas em três períodos diferentes: safra; entressafra e período intermediário.

Observando-se os gráficos de barra apresentados na figura 34 pode-se inferir que é no período da safra que emissões são caracterizadas por produzir um MP atmosférico com uma alta concentração de componentes solúveis em água. A concentração das espécies iônicas somadas nas frações $MP_{2,5}$, $MP_{>2,5}$ e MP_{10} é respectivamente 110; 220 e 170% maior na safra do que na entressafra.

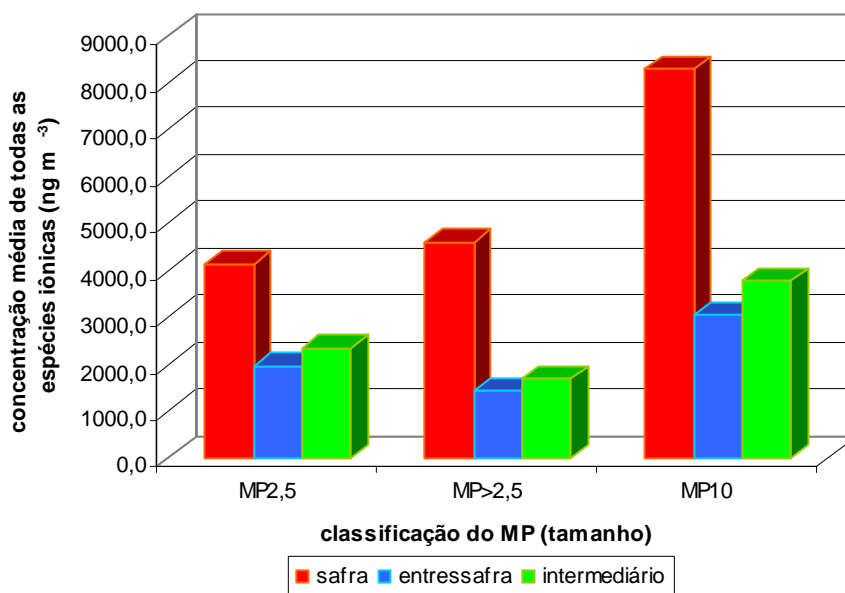


Figura 34. Somatória de todas as concentrações das espécies iônicas presentes nos $MP_{2,5}$, $MP_{>2,5}$ e MP_{10} durante a época da safra (queimada) (n=88) e entressafra (n=37) da cana-de-açúcar.

Informações interessantes podem ser obtidas quando busca-se fazer uma comparação individual de cada um dos íons analisados, nas três diferentes faixas de tamanho com relação aos diferentes períodos do ano (figura 35). Observa-se que a composição dos íons Na^+ e Br^- para formação do MP atmosférico não são influenciadas pela queima da cana-de-açúcar, já que ambos possuem concentrações semelhantes tanto na safra, quanto na entressafra e no período intermediário (figuras 35(a) e (g)).

Em um segundo grupo de íons componentes do MP, PO_4^{3-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ apresentam comportamento bastante semelhante. Observa-se nos dados apresentados na figura 35 (i) que o ânion PO_4^{3-} aumenta cerca de 170% na época da safra no particulado fino quando comparado com a época da entressafra e o período intermediário, porém no particulado grosso o mesmo íon tem um aumento de aproximadamente 98% nos meses de maio e novembro, meses em que tem-se respectivamente o início e o fim da safra, meses considerados assim como intermediários. Aparentemente o fosfato deve apresentar duas fontes diferentes, uma relacionada à queima da palha da cana, possivelmente sendo ele um de seus componentes e a emissão de solos adubados.

Comportamento semelhante apresenta o ânion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que aumenta cerca de 125% na época da safra na fração fina do MP em relação a entressafra e aumenta cerca de 272% no período intermediário em relação aos períodos da safra e da entressafra como observa-se pela figura 35 (k). Neste caso reações atmosféricas de oxidação de compostos orgânicos podem estar envolvidas e estas dependem tanto do material precursor, como de condições ambientais como luz e umidade relativa.

Um terceiro comportamento é observado para os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} , que apresentam um aumento considerável na época da safra para a fração grossa do MP e para a fração MP_{10} . Observa-se pela figura 35 (d) que o Mg^{2+} aumenta cerca de 153% e 118% para as frações grossas e MP_{10} no período da safra quando comparado a entressafra, já o Ca^{2+} aumenta aproximadamente 91% e 125% para as frações $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que as partículas grossas, geralmente são originadas por processos mecânicos, que na região são provenientes de vento e trânsito

de veículos sobre o solo descoberto. Estas partículas provenientes do solo são caracterizadas em sua maioria pela maior concentração de elementos como cálcio, silício, alumínio, magnésio e ferro.

Finalmente pode-se afirmar que composição com relação aos íons NH_4^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} do MP são influenciados pelas emissões proveniente da queima da cana-de-açúcar e este efeito ocorre em todas as faixas de tamanho do material particulado estudadas como pode ser constatado nos dados apresentados nas figuras 35 (b), (c), (f), (h) e (j).

O íon NH_4^+ aumentou 54%, 1076% e 130% respectivamente nas frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} . Observa-se pela figura 35 (b) um aumento significativo na fração grossa do particulado, que pode ser interpretado como transporte a longas distâncias ou mesmo reações secundárias, que incluem a oxidação de gases reativos (incluindo NO_x), assim como, a conversão de gases como H_2SO_4 e HNO_3 para partículas. Essas afirmações são reforçadas pelo fato de que NO_3^- e SO_4^{2-} tem um aumento mais elevado para partículas mais grossas (figuras 35 (h) e (j)). O aumento de NO_3^- e SO_4^{2-} para as três faixas de tamanho estudadas ($\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10}) é de 373%, 550% e 342% e 63%, 214% e 115%, respectivamente.

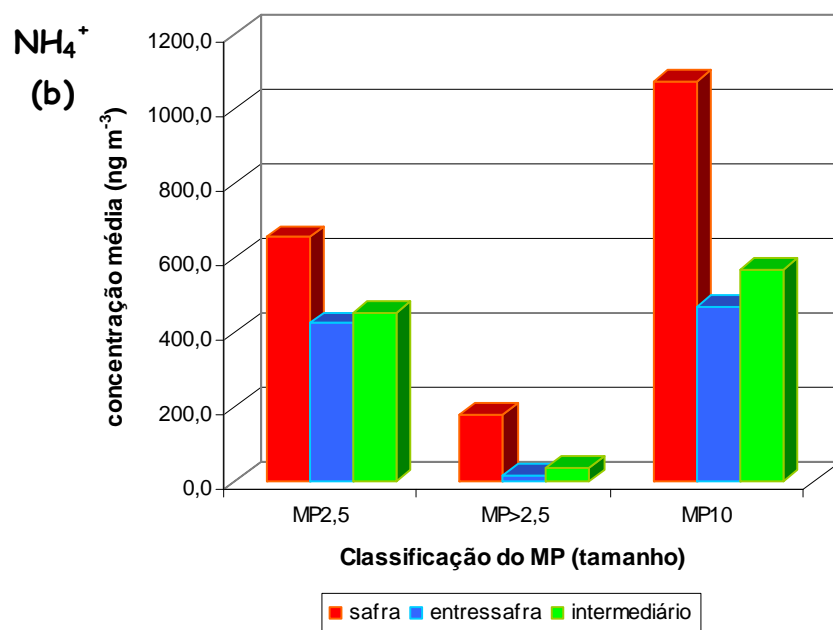
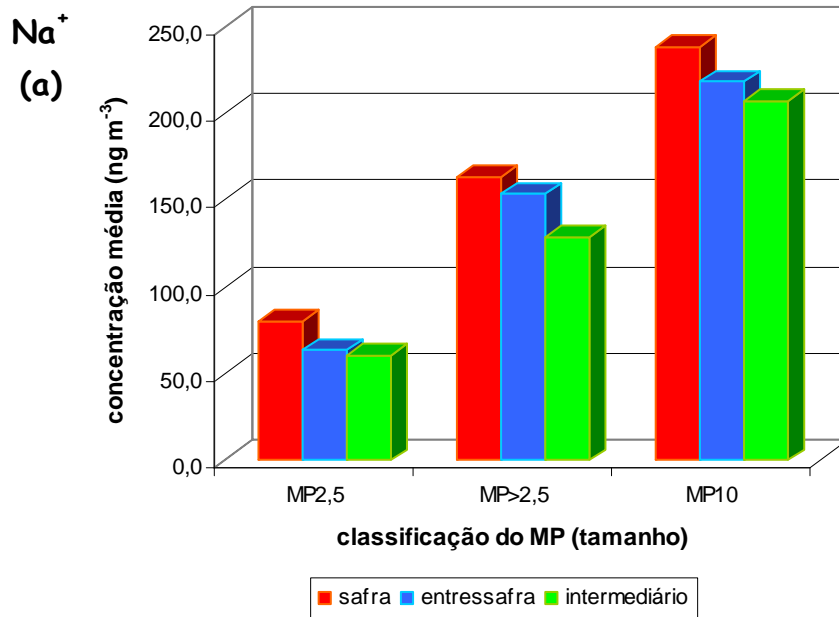


Figura 35. Concentrações (ng m⁻³) das espécies iônicas presentes nos MP2,5, MP>2,5 e MP10 durante a época da safra (queimada) (n=88), entressafra (n=37) da cana-de-açúcar e um período intermediário (n=26). (a) Na⁺; (b) NH₄⁺; (c) K⁺; (d) Mg²⁺; (e) Ca²⁺; (f) Cl⁻; (g) Br⁻; (h) NO₃⁻; (i) PO₄³⁻; (j) SO₄²⁻; (k) C₂O₄²⁻.

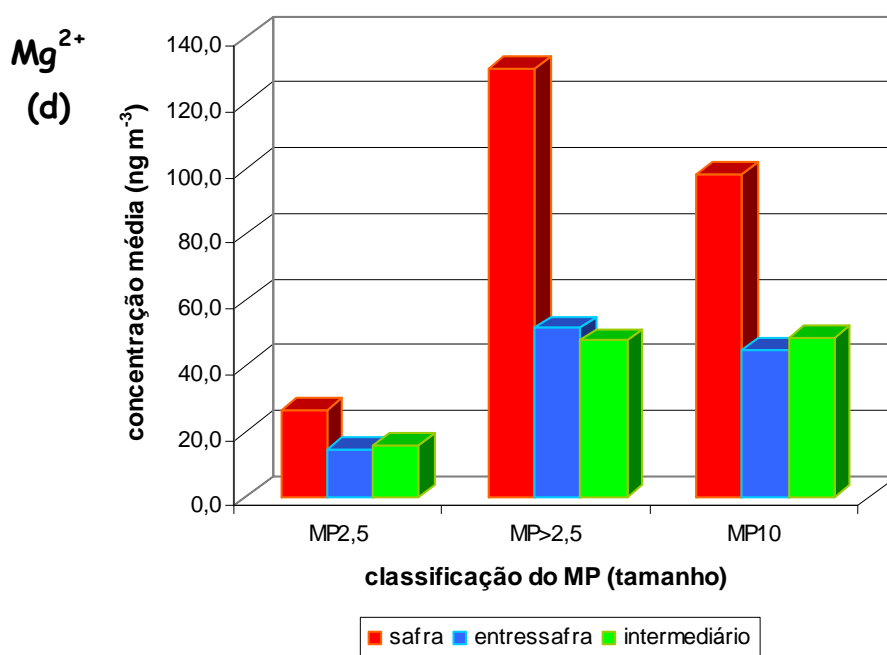
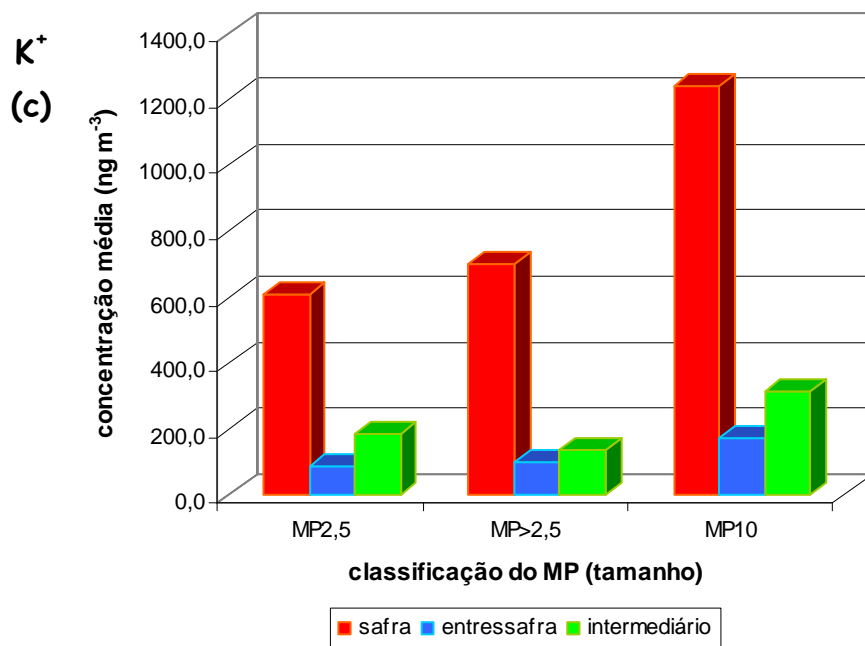


Figura 35. (continuação) Concentrações (ng m⁻³) das espécies iônicas presentes nos MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀ durante a época da safra (queimada) (n=88), entressafra (n=37) da cana-de-açúcar e um período intermediário (n=26). (a) Na⁺; (b) NH₄⁺; (c) K⁺; (d) Mg²⁺; (e) Ca²⁺; (f) Cl⁻; (g) Br⁻; (h) NO₃⁻; (i) PO₄³⁻; (j) SO₄²⁻; (k) C₂O₄²⁻.

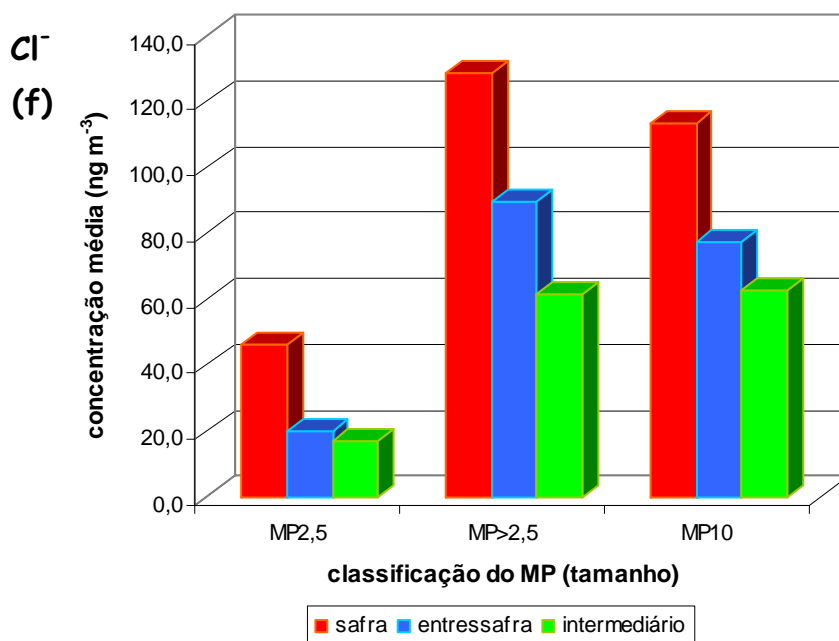
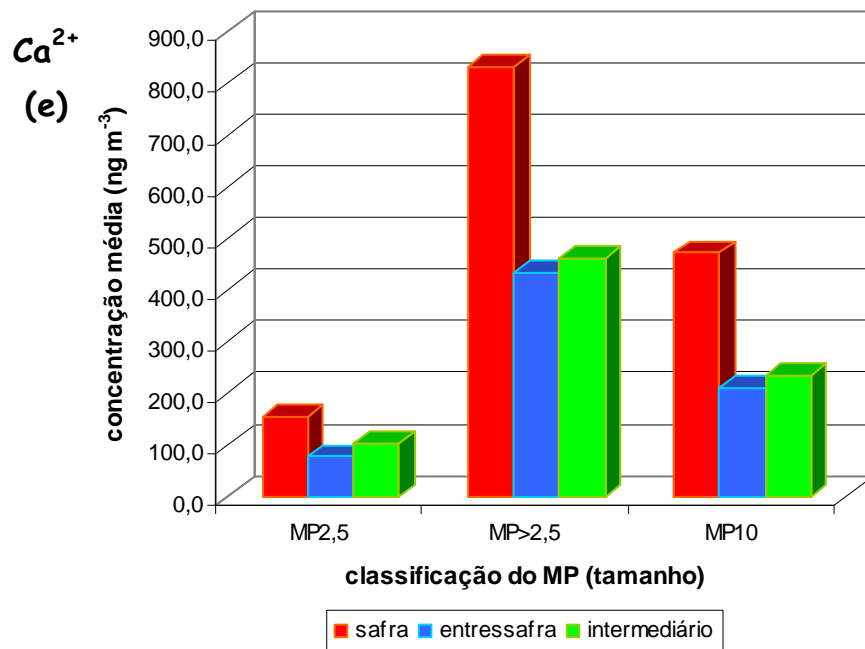


Figura 35. (continuação) Concentrações (ng m^{-3}) das espécies iônicas presentes nos $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} durante a época da safra (queimada) ($n=88$), entressafra ($n=37$) da cana-de-açúcar e um período intermediário ($n=26$). (a) Na^+ ; (b) NH_4^+ ; (c) K^+ ; (d) Mg^{2+} ; (e) Ca^{2+} ; (f) Cl^- ; (g) Br^- ; (h) NO_3^- ; (i) PO_4^{3-} ; (j) SO_4^{2-} ; (k) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

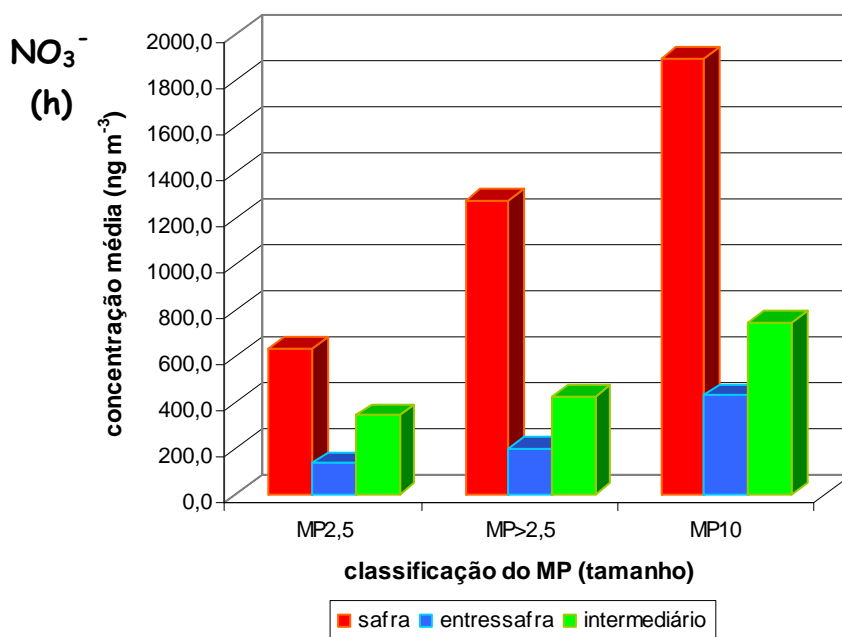
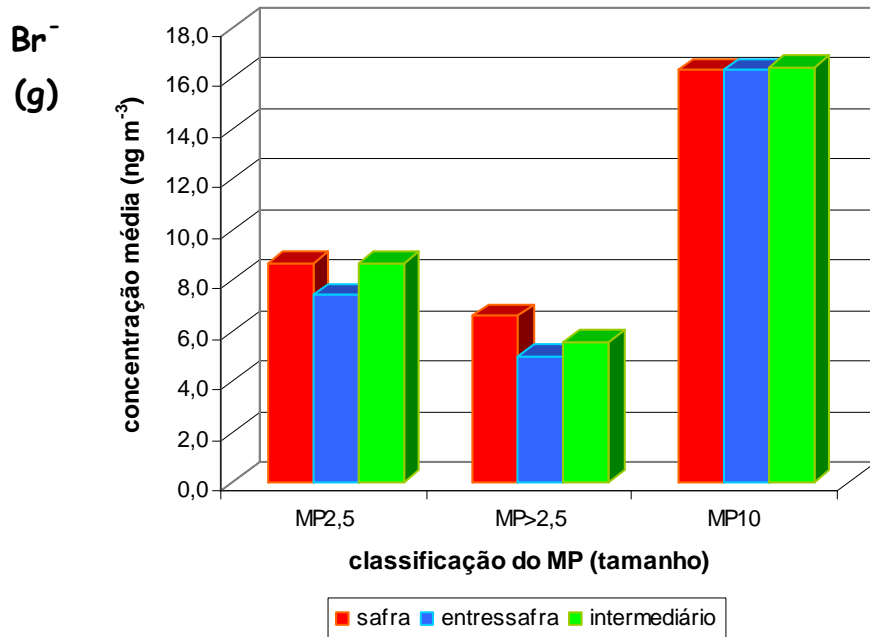


Figura 35. (continuação) Concentrações (ng m⁻³) das espécies iônicas presentes nos MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀ durante a época da safra (queimada) (n=88), entressafra (n=37) da cana-de-açúcar e um período intermediário (n=26). (a) Na⁺; (b) NH₄⁺; (c) K⁺; (d) Mg²⁺; (e) Ca²⁺; (f) Cl⁻; (g) Br⁻; (h) NO₃⁻; (i) PO₄³⁻; (j) SO₄²⁻; (k) C₂O₄²⁻.

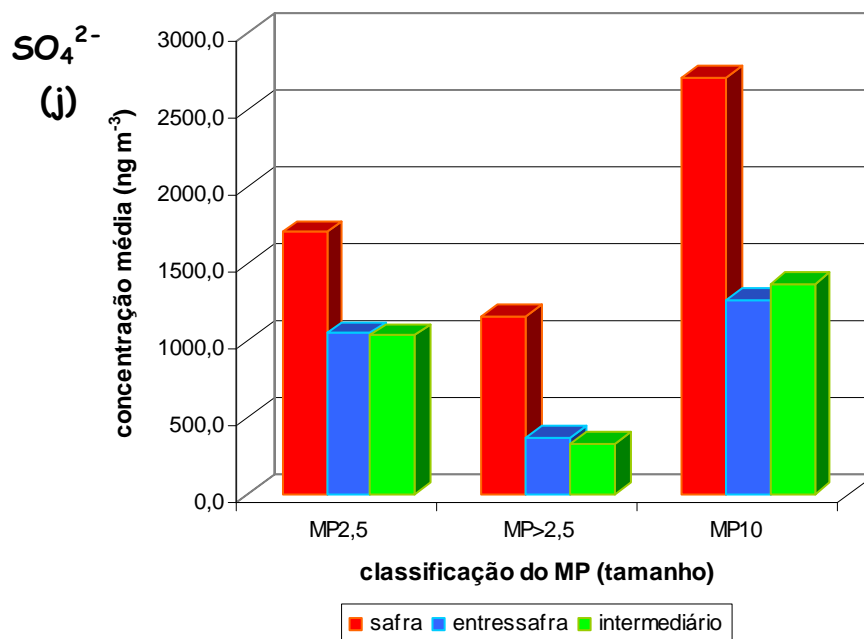
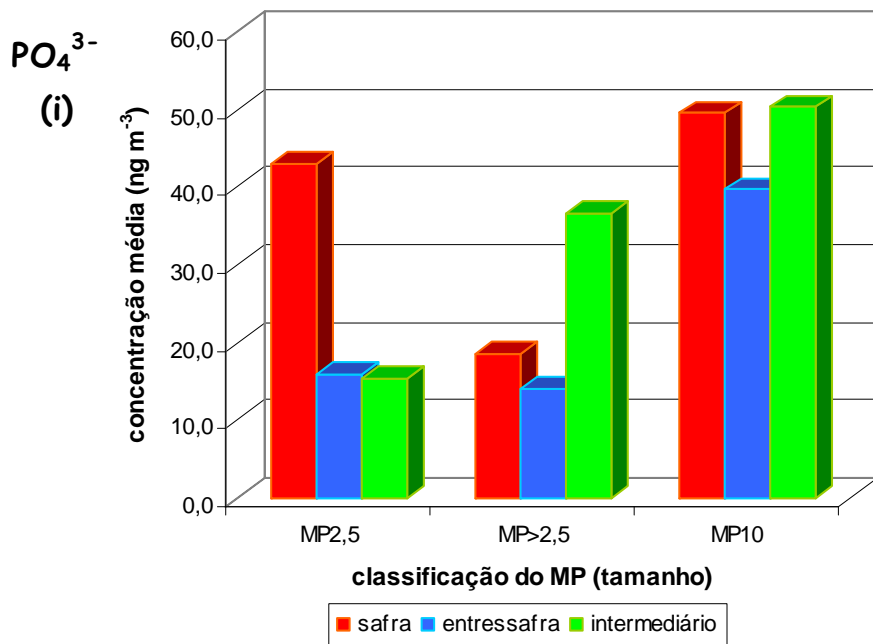


Figura 35. (continuação) Concentrações (ng m⁻³) das espécies iônicas presentes nos MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀ durante a época da safra (queimada) (n=88), entressafra (n=37) da cana-de-açúcar e um período intermediário (n=26). (a) Na⁺; (b) NH₄⁺; (c) K⁺; (d) Mg²⁺; (e) Ca²⁺; (f) Cl⁻; (g) Br⁻; (h) NO₃⁻; (i) PO₄³⁻; (j) SO₄²⁻; (k) C₂O₄²⁻.

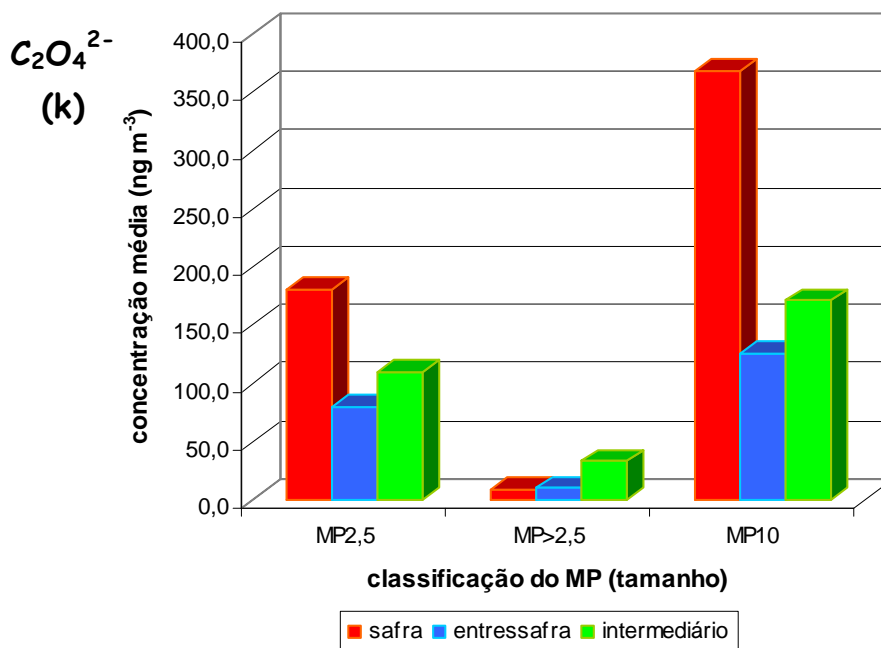


Figura 35. (continuação) Concentrações ($ng\ m^{-3}$) das espécies iônicas presentes nos $MP_{2,5}$, $MP_{>2,5}$ e MP_{10} durante a época da safra (queimada) ($n=88$), entressafra ($n=37$) da cana-de-açúcar e um período intermediário ($n=26$). (a) Na^+ ; (b) NH_4^+ ; (c) K^+ ; (d) Mg^{2+} ; (e) Ca^{2+} ; (f) Cl^- ; (g) Br^- ; (h) NO_3^- ; (i) PO_4^{3-} ; (j) SO_4^{2-} ; (k) $C_2O_4^{2-}$.

Finalmente pode-se afirmar que a espécie iônica mais influenciada pela estação da queima da palha de cana-de-açúcar é o íon K^+ , pois esse tem aumentos significativos nas três faixas de tamanho estudadas. Aumento esse que é de 592%, 620% e 627% nas faixas de tamanho $MP_{2,5}$, $MP_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente. Deve ser salientado que o K^+ é freqüentemente utilizado como um importante marcador da queima de biomassa de origem vegetal, como a cana-de-açúcar. Porém, deve-se tomar cuidado porque há outras fontes que podem emitir este elemento para a atmosfera, como por exemplo, fábricas de fertilizantes, aço, papel e até aerossol marinho (EPA, 2003). Como estes tipos de fontes não estão presentes no ambiente onde desenvolvemos nosso projeto, acreditamos que as possíveis fontes na região se restringem à queima de biomassa e ressuspensão de solo adubado.

Os resultados apresentados aqui reforçam que a queima de cana-de-açúcar é possivelmente o maior contribuinte para a emissão de particulados atmosféricos durante a estação de seca, já que é a única mudança significativa

de atividade antrópica que ocorre no período. Embora as condições climáticas da estação de seca favoreçam a concentração de partículas para atmosfera, já que a ausência de chuvas favorece o aumento de partículas originárias da ressuspensão de poeira da superfície terrestre (que contém minerais e materiais biológicos), estas partículas originadas de processos físicos estão situadas na faixa de tamanho maiores do MP.

Vale a pena destacar que foram realizados testes t com 5% de significância para diferenças entre duas médias em todos esses casos, sendo que todos os comentários sobre as diferenças percentuais existentes entre safra e entressafra mostraram ser estatisticamente significativos.

Outra maneira de verificar a influência da queima da cana-de-açúcar na concentração das espécies iônicas foi observar a contribuição relativa dos íons solúveis no período da safra e também no período da entressafra, medidos no IQ da UNESP.

Como pode-se observar nos dados apresentados na tabela 13 para as frações MP_{2,5} e MP₁₀ o SO₄²⁻ é o íon predominante, sendo que sua contribuição é cerca de 10% maior em ambas as frações na época da entressafra. Já para partículas grossas (MP_{>2,5}) o íon NO₃⁻ acaba sendo o íon que mais contribui na época da safra, porém na entressafra o íon Ca²⁺ contribui com a maior parcela. Já o íon menos significativo em todas as frações de tamanho e também no dois períodos diferentes é o Br⁻, sendo que a contribuição máxima é de 0,5% na fração grossa da entressafra.

Pode-se observar que na fração de MP_{2,5} os íons K⁺ e NO₃⁻ são os que apresentam maior aumento da contribuição relativa no período da safra, chegando a um aumento de 10,1% (de 4,5 para 14,6%) e de 8,5% (de 6,8 para 15,3%), respectivamente. Já os íons SO₄²⁻ e NH₄⁺ aumentam significativamente a sua contribuição relativa na época da entressafra, chegando a um aumento de 11,9% (de 41,2 para 53,1%) e de 5,7% (de 15,8 para 21,5%), respectivamente. Isso mostra que a fração MP_{2,5} é caracterizada principalmente por reações secundárias na atmosfera na época da entressafra e já na safra sofre influência muito grande dos compostos emitidos durante a

queima da palha da cana-de-açúcar e também de reações secundárias na atmosfera.

Novamente na fração $MP_{>2,5}$ os íons que apresentam maior aumento da contribuição relativa em massa na época da safra são NO_3^- e K^+ , aumentando cerca de 14,1% (de 13,7 para 27,8%) e 8,4% (de 6,8 para 15,2%), respectivamente. Já no período da entressafra os íons que mais aumentam a sua contribuição em massa são Ca^{2+} e Na^+ , aumentando 12,2% (de 18,1 para 30,3%) e 7,2% (de 3,5 para 10,7), respectivamente. Além disso, pode-se destacar também o aumento de 3,4% na contribuição relativa de Cl^- na época da entressafra nas partículas grossas. Isso mostra que a fração $MP_{>2,5}$ é caracterizada principalmente por ressuspensão de poeira na época da entressafra e alguma outra fonte desconhecida, que pode ser transporte de aerossol marinho, que resulta no aumento de contribuição de Na^+ e Cl^- . Já na safra sofre influência muito grande dos compostos emitidos na queima da cana-de-açúcar e de reações secundárias na atmosfera.

A grande influência da queima de cana-de-açúcar na contribuição relativa de K^+ e NO_3^- é confirmada com o aumento de 9,4% em massa (de 5,6 para 15,0%) e de 8,9% em massa (de 14,0 para 22,9%), respectivamente na composição total média desses íons no período da safra na fração MP_{10} . Já na entressafra observa-se um aumento elevado na contribuição relativa em massa dos íons SO_4^{2-} e Na^+ , chegando a 8,4% (de 32,8 para 41,2%) e 4,2% (de 2,9 para 7,1%), respectivamente.

Tabela 13. Concentrações médias (ng m^{-3}) e contribuições relativas (%) das espécies contidas nas frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} na época da safra e da entressafra.

espécies	conc. média	cont. relat.	conc. média	cont. relat.
	SAFRA (n=88)		ENTRESSAFRA (n=37)	
$\text{MP}_{2,5}$				
Na^+	80,2	1,9	63,3	3,2
NH_4^+	655,5	15,8	423,4	21,5
K^+	606,8	14,6	87,7	4,5
Mg^{2+}	26,6	0,6	14,8	0,8
Ca^{2+}	155,1	3,7	77,3	3,9
Cl^-	46,4	1,1	20,0	1,0
Br^-	8,7	0,2	7,4	0,4
NO_3^-	635,0	15,3	134,0	6,8
PO_4^{3-}	43,0	1,0	15,9	0,8
SO_4^{2-}	1705,5	41,2	1045,7	53,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	180,5	4,4	80,1	4,1
TOTAL	4143,3	100,0	1969,6	100,0
$\text{MP}_{>2,5}$				
Na^+	163,0	3,5	153,1	10,7
NH_4^+	178,8	3,9	15,2	1,1
K^+	697,8	15,2	96,9	6,8
Mg^{2+}	130,2	2,8	51,4	3,6
Ca^{2+}	833,5	18,1	434,4	30,3
Cl^-	128,6	2,8	89,5	6,2
Br^-	6,6	0,1	5,0	0,3
NO_3^-	1277,6	27,8	196,5	13,7
PO_4^{3-}	18,5	0,4	14,0	1,0
SO_4^{2-}	1160,0	25,2	369,3	25,7
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	8,7	0,2	9,5	0,7
TOTAL	4603,3	100,0	1434,9	100,0
MP_{10}				
Na^+	238,1	2,9	217,7	7,1
NH_4^+	1075,9	13,0	466,9	15,3
K^+	1241,7	15,0	170,8	5,6
Mg^{2+}	98,1	1,2	44,9	1,5
Ca^{2+}	472,1	5,7	209,2	6,8
Cl^-	113,1	1,4	77,3	2,5
Br^-	16,3	0,2	16,3	0,5
NO_3^-	1894,7	22,9	427,9	14,0
PO_4^{3-}	49,5	0,6	39,7	1,3
SO_4^{2-}	2713,0	32,8	1260,3	41,2
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	367,8	4,4	125,9	4,1
TOTAL	8280,3	100,0	3056,9	100,0

4.3.3. Variação diurna e noturna das espécies iônicas

Com o intuito de comprovar a contribuição da queima da palha da cana na concentração das espécies iônicas analisadas no MP atmosférico da região central do estado de São Paulo foi feito um estudo das 7:00 às 18:00 (dia) e das 18:00 às 7:00 horas (noite), nos períodos do dia 13 a 23 de agosto de 2003 (safra) e 13 a 23 de abril (entressafra), e os resultados obtidos são apresentados na tabela 14.

Inicialmente observando-se o comportamento dos íons na fração fina do material particulado (MP_{2,5}), os dados mostram que na época da safra tem-se um aumento significativo dos íons cloreto (75%), nitrato (61%), potássio (43%), sulfato (27%), oxalato (27%) e amônio (25%) durante a noite. Observa-se que as concentrações de SO₄²⁻, C₂O₄²⁻ e NH₄⁺, tiveram um aumento similar e inferior daquelas espécies emitidas primariamente (NO₃⁻, K⁺ e Cl⁻), fato esse que pode ser o indicativo de formação secundária de sulfatos em reações com NH₃. Vale a pena destacar que foram realizados testes t com 5% de significância para diferenças entre as médias diurnas e noturnas e todos esses casos, mostraram ser estatisticamente significativos.

Já na época da entressafra o aumento das concentrações dos íons foi muito menor durante a noite; cloreto (0%), nitrato (24%), potássio (13%), sulfato (13%), oxalato (7%) e amônio (14%).

Comportamento muito semelhante é encontrado no MP₁₀, já que na época da safra encontram-se espécies com aumentos bastante elevados na porcentagem em massa durante a noite com relação ao dia, como é o caso da concentração dos íons NO₃⁻ (131%), Cl⁻ (123%) e K⁺ (68%).

Tabela 14. Concentrações médias (ng m^{-3}) durante o dia e a noite das espécies iônicas solúveis nas frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} na época da safra e da entressafra.

Espécies	concentração média (ng m^{-3}) - SAFRA					
	$\text{MP}_{2,5}$		$\text{MP}_{>2,5}$		MP_{10}	
	DIA	NOITE	DIA	NOITE	DIA	NOITE
Na^+	145,5	137,6	240,1	247,5	407,4	402,0
NH_4^+	609,5	759,7	94,0	178,1	756,2	1126,8
K^+	705,2	1009,1	473,0	581,1	940,8	1577,2
Mg^{2+}	41,1	36,9	79,6	125,2	104,3	124,0
Ca^{2+}	199,6	181,9	518,0	735,2	456,9	558,7
Cl^-	51,5	90,3	78,8	167,7	98,1	218,7
Br^-	15,7	11,4	13,5	10,0	32,3	28,5
NO_3^-	662,0	1064,3	710,1	989,4	1023,3	2355,1
PO_4^{3-}	33,9	35,6	32,4	19,1	66,0	62,5
SO_4^{2-}	1649,9	1949,1	354,1	765,9	1738,3	2945,0
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	218,8	278,2	87,9	145,8	261,9	473,5
Espécies	concentração média (ng m^{-3}) – ENTRESSAFRA					
	$\text{MP}_{2,5}$		$\text{MP}_{>2,5}$		MP_{10}	
	DIA	NOITE	DIA	NOITE	DIA	NOITE
Na^+	98,1	90,3	102,1	114,2	324,8	325,4
NH_4^+	187,5	213,6	5,5	17,3	206,8	260,2
K^+	105,8	119,9	92,2	150,0	229,5	294,2
Mg^{2+}	16,0	12,6	9,5	16,5	51,2	44,5
Ca^{2+}	73,3	57,2	79,1	139,1	240,8	208,3
Cl^-	23,9	23,9	63,8	82,6	77,0	105,1
Br^-	11,5	9,4	9,1	9,1	31,3	31,4
NO_3^-	122,6	152,1	110,5	102,9	389,0	398,5
PO_4^{3-}	26,5	22,9	34,4	19,1	70,1	67,9
SO_4^{2-}	487,2	550,7	200,3	315,1	606,0	822,8
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	43,2	46,5	16,3	22,6	48,4	46,6

Para a fração grossa ($MP_{>2,5}$) na época da safra, observa-se que os íons SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ tem uma elevação significativa nas suas concentrações de aproximadamente 116, 113 e 89% durante a noite. Enquanto que um aumento menos significativo é encontrado para os íons $C_2O_4^{2-}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- e K^+ , porém todas essas variações são significativas para um teste t com 5% de significância. Vale a pena destacar aqui o aumento de 57 e 42%, respectivamente nas concentrações de Mg^{2+} e Ca^{2+} que poderia ser explicado pelo aumento de ressuspensão do solo de partículas maiores durante as atividades de queima de cana no início da noite, devido tanto ao aumento da turbulência próxima à superfície nas estradas próximas as queimadas, tanto quanto ao movimento intensificado de veículos pesados associados com essas atividades nas estradas não pavimentadas.

Comparando-se as concentrações entre os dias e noites durante o período da safra e da entressafra para a fração $MP_{2,5}$ e MP_{10} , observam-se valores significativamente maiores na safra para todos os íons estudados com exceção de Br^- , PO_4^{3-} e Na^+ .

Concentrações de K^+ e NO_3^- na fração $MP_{2,5}$, por exemplo aumentam cerca de 750 e 600%, respectivamente em uma noite de safra quando comparada com uma noite de entressafra, o que novamente sugere um indicativo de emissões primárias provenientes da queima da cana-de-açúcar. Outros íons como NH_4^+ e SO_4^{2-} , também têm concentrações significativamente maiores e similares na época da safra, sendo que esses aumentos chegam a ser em média 254 e 255%, respectivamente, na época da safra, o que pode novamente ser um indicativo de reações secundárias que ocorrem na atmosfera.

Já na fração MP_{10} a maior elevação é encontrada na concentração de $C_2O_4^{2-}$, que aumenta cerca de 915% quando compara-se à média noturna na safra com a média noturna na entressafra. Elevações bastante significativas também são encontradas para os íons K^+ , NO_3^- , novamente um indicativo de emissões primárias e para NH_4^+ e SO_4^{2-} , o que pode ser um indicativo de reações secundárias que podem acontecer entre o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e

amônia gasosa (NH_3) formando o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

4.3.4. Efeito da sazonalidade

A região estudada no período do inverno é caracterizada por uma troposfera seca, com baixa umidade e baixo índice de precipitação. Essas condições meteorológicas associadas com a elevada queima de cana-de-açúcar no mesmo período faz com que a formação e o acúmulo de material na atmosfera sejam favorecidos. Já o verão com um elevado índice pluviométrico e condições extremamente úmidas, favorece a deposição seca, devido ao crescimento higroscópico das partículas, aumentando assim as velocidades de deposição seca, e também a deposição úmida.

Sendo assim, estudou-se o comportamento dos íons nesses períodos para saber como esses íons variam nas quatro estações do ano em três faixas de tamanhos diferentes e os resultados são apresentados na tabela 15 e nas figuras 36, 37 e 38.

Nos dados mostrados na tabela 15 pode-se observar que o total das concentrações de todas as espécies no período do inverno é sempre maior para todas as faixas de tamanho, sendo que chega a ser duas vezes maior que a concentração no verão para $\text{MP}_{2,5}$ e até três vezes a concentração encontrada no verão para MP_{10} e $\text{MP}_{>2,5}$, o que ocorre provavelmente pela contribuição da queima da cana-de-açúcar juntamente com as condições atmosféricas favoráveis ao acúmulo de poluentes.

Tabela 15. Concentrações médias (ng m⁻³) e contribuições relativas (%) das espécies contidas na fração MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀ de acordo com as estações do ano.

íons	outono (n=28)		inverno (n=52)		primavera (n=48)		verão (n=22)	
MP_{2,5}								
	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%
Na ⁺	89,8	3,0	77,7	1,7	59,2	2,2	72,4	3,2
NH ₄ ⁺	515,8	17,2	672,8	15,1	505,0	18,7	502,7	22,0
K ⁺	418,9	13,9	693,1	15,6	241,2	8,9	79,6	3,5
Mg ²⁺	18,8	0,6	29,7	0,7	18,6	0,7	14,0	0,6
Ca ²⁺	135,2	4,5	158,1	3,5	114,3	4,2	71,2	3,1
Cl ⁻	60,9	2,0	47,0	1,1	14,0	0,5	22,3	1,0
Br ⁻	9,1	0,3	8,7	0,2	8,0	0,3	7,6	0,3
NO ₃ ⁻	396,0	13,2	746,6	16,8	343,2	12,7	125,6	5,5
PO ₄ ³⁻	38,5	1,3	48,8	1,1	16,0	0,6	18,0	0,8
SO ₄ ²⁻	1201,4	40,0	1781,3	40,0	1249,3	46,2	1283,7	56,2
C ₂ O ₄ ²⁻	118,3	3,9	191,0	4,3	133,0	4,9	86,3	3,8
TOTAL	3002,7	100,0	4454,7	100,0	2701,7	100,0	2283,2	100,0
MP_{>2,5}								
	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%
Na ⁺	123,9	4,2	171,6	3,4	133,2	5,6	205,0	12,3
NH ₄ ⁺	70,9	2,4	195,5	3,8	91,6	3,8	21,0	1,3
K ⁺	429,6	14,6	827,9	16,2	228,6	9,6	95,1	5,7
Mg ²⁺	85,9	2,9	139,5	2,7	73,4	3,1	60,8	3,7
Ca ²⁺	528,7	18,0	916,0	17,9	591,8	24,8	436,1	26,2
Cl ⁻	84,7	2,9	161,5	3,2	54,3	2,3	129,5	7,8
Br ⁻	6,5	0,2	7,0	0,1	5,2	0,2	5,4	0,3
NO ₃ ⁻	719,3	24,5	1445,5	28,3	605,9	25,4	243,0	14,6
PO ₄ ³⁻	36,8	1,3	21,1	0,4	14,4	0,6	13,7	0,8
SO ₄ ²⁻	827,9	28,2	1221,6	23,9	571,8	24,0	444,8	26,7
C ₂ O ₄ ²⁻	21,4	0,7	8,6	0,2	14,9	0,6	9,2	0,6
TOTAL	2935,6	100,0	5115,8	100,0	2385,1	100,0	1663,6	100,0
MP₁₀								
	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%	ng m ⁻³	%
Na ⁺	209,4	3,5	250,4	2,7	201,5	4,6	259,4	7,9
NH ₄ ⁺	814,5	13,5	1146,8	12,3	670,5	15,3	522,0	15,8
K ⁺	785,6	13,0	1495,4	16,1	414,7	9,5	150,7	4,6
Mg ²⁺	72,7	1,2	110,1	1,2	56,6	1,3	45,8	1,4
Ca ²⁺	345,1	5,7	541,5	5,8	270,7	6,2	186,6	5,6
Cl ⁻	93,4	1,5	140,2	1,5	47,1	1,1	104,5	3,2
Br ⁻	16,5	0,3	16,0	0,2	16,4	0,4	16,7	0,5
NO ₃ ⁻	1317,7	21,8	2233,3	24,0	795,9	18,2	439,8	13,3
PO ₄ ³⁻	57,5	1,0	50,2	0,5	42,6	1,0	38,6	1,2
SO ₄ ²⁻	2066,7	34,2	2907,5	31,3	1649,8	37,7	1414,7	42,8
C ₂ O ₄ ²⁻	255,5	4,2	405,0	4,4	212,9	4,9	124,6	3,8
TOTAL	6034,5	100,0	9296,4	100,0	4378,6	100,0	3303,4	100,0

Observa-se pelos resultados da tabela 15 que as maiores concentrações são sempre de SO_4^{2-} em todas as estações e em todas as faixas de tamanho com exceção de $\text{MP}_{>2,5}$ no inverno e na primavera. Outro fator importante que é possível observar é que a contribuição relativa de SO_4^{2-} , como proporção de todas as espécies medidas, é sempre menor no inverno, resultado do aumento no inverno das concentrações das outras espécies, especialmente K^+ e NO_3^- . Nesse sentido, pode-se observar pelas figuras 36, 37 e 38 que as contribuições relativas de K^+ e NO_3^- são muito maiores no inverno, principalmente no caso de K^+ que decai drasticamente a sua contribuição relativa na primavera e no verão em todas as faixas do MP, o que é explicado pelo fato desses íons serem subprodutos diretos da queima da cana-de-açúcar amplamente realizada no inverno. Observa-se pelos dados representados na figura 36 que após o período da queima da cana no inverno as elevadas contribuições de K^+ e NO_3^- , dão lugar as contribuições de SO_4^{2-} e NH_4^+ , o que mostra que fora da safra a principal transformação na atmosfera se deve a reações secundárias, nas quais o gás SO_2 é convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4), e o H_2SO_4 formado pode reagir com amônia gasosa (NH_3) formando o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

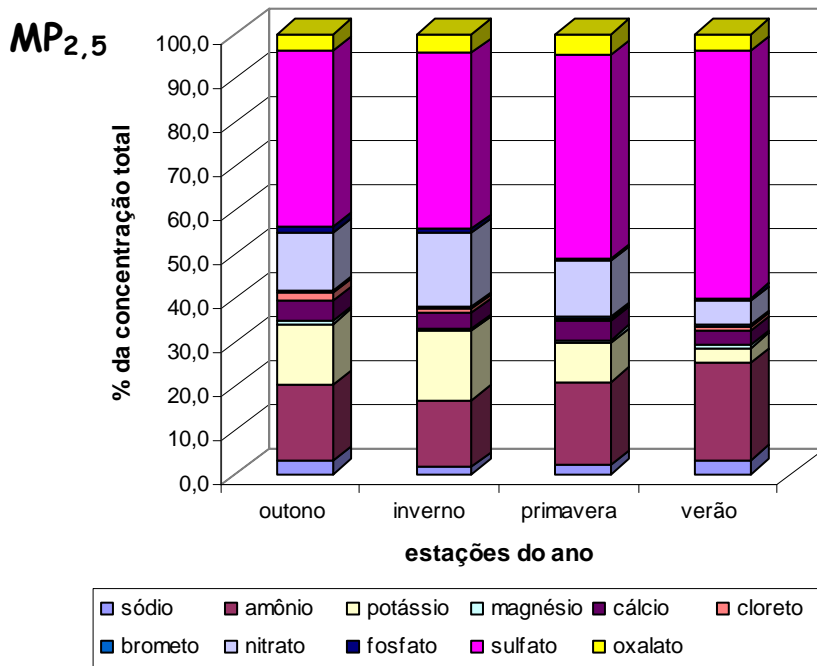


Figura 36. Composição das espécies de acordo com as estações do ano para MP_{2,5}.

Comportamento semelhante é observado na fração MP₁₀, na qual novamente tem-se uma maior contribuição relativa dos íons K⁺ e NO₃⁻ no inverno, resultado da intensa queima de cana-de-açúcar nessa estação. Já nas estações da primavera quando diminui a queima e do verão, em que não é praticada a queima da cana a contribuição relativa de SO₄²⁻ e NH₄⁺ aumentam como resultado da menor contribuição de outras espécies e reações na atmosfera. Além disso, observando-se os dados da figura 37 percebe-se que as contribuições relativas de Na⁺ e Cl⁻ aumentam significativamente no verão o que poderia significar uma possível presença de aerossóis marinhos ou a existência de uma fonte adicional e desconhecida. Esse aumento das contribuições de Na⁺ e Cl⁻ no verão são mais pronunciadas ainda no material particulado grosso como pode-se observar pela figura 38, o que torna a possibilidade de aerossóis marinhos pouco provável já que partículas grossas dificilmente seriam capazes de serem transportadas das regiões costeiras até a região central do estado de São Paulo.

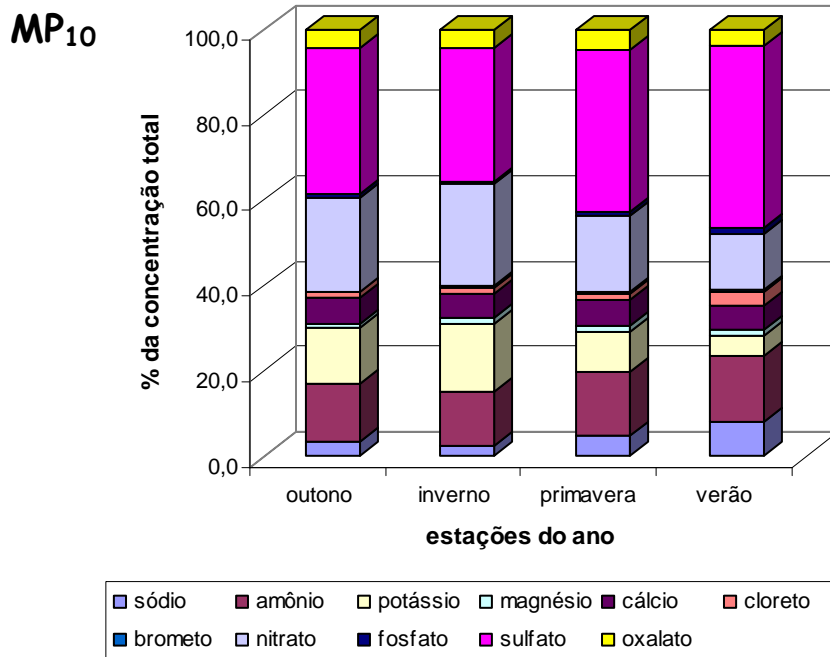


Figura 37. Composição das espécies de acordo com as estações do ano para MP₁₀.

Observa-se também pelos resultados apresentados na figura 38 a grande contribuição relativa de Ca²⁺ no particulado grosso, que não acontece nas outras duas faixas de tamanho, o que comprova a origem dessa espécie no particulado grosso, resultante de ressuspensão de partículas derivadas do solo. Vale a pena ressaltar que essa contribuição relativa é intensificada nos períodos da primavera e do verão, fato que ocorre provavelmente pela diminuição da contribuição de K⁺ e NO₃⁻ que novamente tem uma contribuição destacada no inverno, período em que a cana-de-açúcar é queimada.

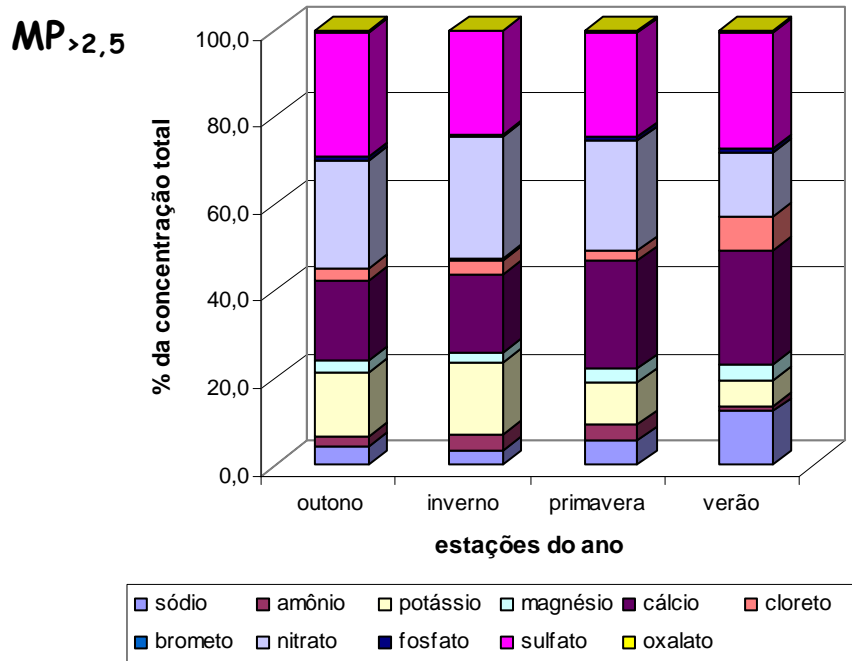


Figura 38. Composição das espécies de acordo com as estações do ano para MP_{>2,5}.

4.3.5. Avaliação das espécies iônicas emitidas diretamente pelas fontes de emissões

Com o intuito de verificar a contribuição das fontes mais características da região de Araraquara para as espécies iônicas analisadas fez-se amostragens próximas ao canal e também em estradas que sofrem ressuspensão de poeira como descrito nos itens 3.1.2.2; 3.1.2.3, sendo que as amostragens realizadas como descrito no item 3.1.2.4 não foram analisadas.

4.3.5.1. Queima da palha da cana-de-açúcar

Como já foi dito anteriormente a coleta do material particulado emitido junto ao local da queima da cana e também após o término da mesma foi realizada nos dias 03 e 04 de setembro de 2003 na Fazenda Pedra Branca por volta das 17:00 horas com autorização prévia da CETESB.

As concentrações médias das espécies iônicas anuais obtidas no IQ da UNESP e as médias obtidas diretamente na queima da cana-de-açúcar e os percentuais de cada espécie iônica diretamente na fonte de queima de cana e

no IQ da UNESP são apresentadas na tabela 16. Com os valores da tabela 16 foi feita uma classificação decrescente de acordo com concentração média e contribuição relativa das espécies iônicas, diretamente na queima da cana-de-açúcar, para as três faixas de tamanho e o resultado encontrado é mostrado a seguir:

MP_{2,5} - $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Br}^-$.

MP_{>2,5} - $\text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Br}^-$.

MP₁₀ - $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- = \text{Mg}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Na}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Br}^-$.

Observa-se que o íon Cl^- é a espécie majoritária para as frações **MP_{2,5}** e **MP₁₀** com contribuições elevadas de 47,2 e 39,5%, respectivamente. Cl^- também contribui significativamente com a fração **MP_{>2,5}**, chegando a ter uma contribuição de 21,4%, porém na fração **MP_{>2,5}** tem-se como íon majoritário o Ca^{2+} com cerca de 35,2%, concentração essa que provavelmente é resultante da ressuspensão de poeira das estradas não asfaltadas próximas dos canaviais, devido ao alto fluxo de caminhões no período da queima da cana.

O íon NH_4^+ também possui uma importante contribuição nas frações **MP_{2,5}** e **MP₁₀**, sendo o principal íon depois do cloreto com contribuições similares de 17,4 e 17,2%, respectivamente. O íon K^+ também contribui significativamente e similarmente nas três faixas de tamanho, como já era esperado, pois o mesmo é utilizado como marcador da queima da cana-de-açúcar, suas contribuições são de 13,9, 13,3 e 14,3 respectivamente para as frações **MP_{2,5}**, **MP_{>2,5}** e **MP₁₀**.

Observa-se também pelos dados apresentados na tabela 16 que a soma das concentrações médias individuais de todos os íons quando comparadas as concentrações anuais obtidas no IQ da UNESP são 77, 80 e 57 vezes maior para as frações **MP_{2,5}**, **MP_{>2,5}** e **MP₁₀**, respectivamente, o que deixa evidente a importância da queima de cana na contribuição das concentrações de todas as espécies iônicas, nas diversas faixas de tamanho.

Tabela 16. Concentrações médias (ng m^{-3}) e contribuição relativa (%) das espécies iônicas no IQ da UNESP e diretamente na fonte de queima de cana-de-açúcar.

espécies	conc. média (fonte)	cont. relat. (fonte)	conc. média (IQ-UNESP)	cont. relat. (IQ-UNESP)
MP_{2,5}				
Na ⁺	5759,1	2,3	72,9	2,2
NH ₄ ⁺	44323,8	17,4	566,8	17,0
K ⁺	35519,7	13,9	413,5	12,4
Mg ²⁺	1130,8	0,4	22,0	0,7
Ca ²⁺	18933,2	7,4	128,1	3,8
Cl ⁻	120419,2	47,2	35,2	1,1
Br ⁻	239,4	0,1	8,4	0,3
NO ₃ ⁻	10222,0	4,0	468,9	14,1
PO ₄ ³⁻	2220,8	0,9	32,0	1,0
SO ₄ ²⁻	14936,5	5,9	1436,2	43,1
C ₂ O ₄ ²⁻	1379,4	0,5	145,2	4,4
TOTAL	255083,9	100,0	3329,2	100,0
MP_{>2,5}				
Na ⁺	2846,5	1,1	154,7	4,6
NH ₄ ⁺	9113,9	3,4	116,1	3,4
K ⁺	35727,8	13,3	461,6	13,7
Mg ²⁺	20350,9	7,6	97,7	2,9
Ca ²⁺	94698,3	35,2	676,9	20,1
Cl ⁻	57510,7	21,4	107,9	3,2
Br ⁻	219,6	0,1	6,1	0,2
NO ₃ ⁻	21293,6	7,9	879,9	26,1
PO ₄ ³⁻	1548,4	0,6	20,7	0,6
SO ₄ ²⁻	25085,3	9,3	833,4	24,7
C ₂ O ₄ ²⁻	691,6	0,3	13,0	0,4
TOTAL	269086,6	100,0	3368,0	100,0
MP₁₀				
Na ⁺	6087,6	1,7	228,0	3,6
NH ₄ ⁺	61182,3	17,2	847,4	13,5
K ⁺	51164,6	14,3	833,3	13,2
Mg ²⁺	10514,6	2,9	77,2	1,2
Ca ²⁺	50764,0	14,2	370,0	5,9
Cl ⁻	140873,0	39,5	96,1	1,5
Br ⁻	536,2	0,2	16,3	0,3
NO ₃ ⁻	10448,9	2,9	1357,0	21,6
PO ₄ ³⁻	6422,7	1,8	47,4	0,8
SO ₄ ²⁻	16077,7	4,5	2143,7	34,1
C ₂ O ₄ ²⁻	2555,8	0,7	277,8	4,4
TOTAL	356627,4	100,0	6294,2	100,0

Nesse sentido, pelos dados mostrados na tabela 17, observa-se que os maiores fatores de enriquecimento individuais das espécies iônicas nas três faixas de tamanho são para o íon Cl^- chegando a aumentos de 3421, 533 e 1466 vezes para $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} quando comparados as concentrações anuais encontradas no IQ da UNESP. Esse fato sugere que a emissão primária mais importante da espécie Cl^- na região ocorre durante o processo da queima da cana-de-açúcar, principalmente na fração de $\text{MP}_{2,5}$. Concentrações e fatores de enriquecimento muito elevados também são encontrados para o íon K^+ nas três faixas de tamanho estudadas. Sendo assim, vale a pena destacar que em trabalhos recentes os compostos KCl e HCl são reconhecidamente associados com emissões primárias da queima da biomassa (Rocha et al., 2003; Allen et. al., 2004; Lara et. al., 2005).

O íon NH_4^+ também possui destacados fatores de enriquecimento de 78, 79 e 72 vezes nas frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente. Porém são as elevadas concentrações encontradas nas frações $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} de 44,3 e 61,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ que merecem destaque, evidenciando que o íon NH_4^+ também pode ser altamente associado com emissões primárias da queima de biomassa, principalmente nas frações mais finas do MP atmosférico.

Observa-se também que os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} possuem elevados fatores de enriquecimento de 148 e 51 vezes para $\text{MP}_{2,5}$, 140 e 208 vezes para $\text{MP}_{>2,5}$ e 137 e 135 vezes para MP_{10} , respectivamente. Fatores esses que fazem do Ca^{2+} o íon majoritário na fração $\text{MP}_{>2,5}$, fato esse que comprova que esses íons devem ser gerados pela ressuspensão da poeira das estradas não pavimentadas próximas aos canaviais, devido a locomoção de veículos pesados (caminhões, caminhões pipa e ônibus) que ocorre de maneira acentuada no momento da queima da cana-de-açúcar.

Altos fatores de enriquecimento de 69, 75 e 135, respectivamente para as frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , também são encontrados para PO_4^{3-} , o que sugere que o íon PO_4^{3-} também está associado com emissões primárias da queima da cana-de-açúcar, mas também pode estar associado com a ressuspensão de partículas do solo contendo fertilizantes.

Os íons SO_4^{2-} , NO_3^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ apresentam os fatores de enriquecimento mais baixos, sendo que SO_4^{2-} possui fatores de 10, 30 e 7 vezes para $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente, já NO_3^- tem como fatores de enriquecimento 22, 24 e 8 $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente, o que sugere que as emissões primárias desses íons na queima de biomassa são muito baixas, porém esses mesmos íons serão produzidos em quantidades significativas como poluentes resultantes de reações secundárias da oxidação de SO_2 e NO_x , fato esse que é comprovado quando observa-se na última coluna da tabela 16 que tanto SO_4^{2-} como NO_3^- aparecem entre as espécies majoritárias nas amostragens anuais realizadas no ambiente (IQ-UNESP).

Tabela 17. Fatores de enriquecimento das espécies iônicas calculadas para as amostras coletadas diretamente na fonte de queima de cana-de-açúcar.

espécies	$\text{MP}_{2,5}$	$\text{MP}_{>2,5}$	MP_{10}
Na^+	79	18	27
NH_4^+	78	79	72
K^+	86	77	61
Mg^{2+}	51	208	136
Ca^{2+}	148	140	137
Cl^-	3421	533	1466
Br^-	28	36	33
NO_3^-	22	24	8
PO_4^{3-}	69	75	135
SO_4^{2-}	10	30	7
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10	53	9

4.3.5.2. Ressuspensão de Poeira

As concentrações médias das espécies iônicas anuais obtidas no IQ da UNESP e as médias obtidas na ressuspensão de poeira e os percentuais de cada espécie iônica diretamente na fonte de ressuspensão e no IQ da UNESP são apresentadas na tabela 18.

Com os valores apresentados na tabela 18 foi feita uma classificação decrescente de acordo com concentração média e contribuição relativa das

espécies iônicas, diretamente na ressuspensão de poeira, para as três faixas de tamanho e o resultado encontrado é mostrado a seguir:

MP_{2,5} - $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ = \text{PO}_4^{3-} > \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^-$.

MP_{>2,5} - $\text{Ca}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{NO}_3^- = \text{Br}^-$.

MP₁₀ - $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- = \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Br}^-$.

Como pode-se observar pelos resultados mostrados na tabela 18 o íon Ca^{2+} é o mais abundante nas três faixas de tamanho com contribuições relativas altamente elevadas de 71,6, 77,9 e 71,6% nas frações MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀, respectivamente. O íon Na^+ é o segundo mais abundante nas frações MP_{2,5} e MP₁₀, representando 8,8 e 10,1%, respectivamente, porém é praticamente insignificante, juntamente com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- e Br^- na fração MP_{>2,5}, representando apenas 0,3%. A fração MP_{>2,5} tem como segundo íon mais significativo o PO_4^{3-} , correspondendo com apenas 5,1%, o que deixa claro o predomínio de quase 80% dos íons Ca^{2+} nessa fração de MP.

Observa-se que em todas as frações os íons K^+ , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e Br^- são os íons com menor contribuição não alcançando nem 1% na maioria das faixas de tamanho com exceção da fração MP_{2,5} que tem uma contribuição de 1% de K^+ .

Observa-se também pelos dados representados na tabela 18 que a soma das concentrações médias individuais de todos os íons quando comparadas as concentrações anuais obtidas no IQ da UNESP são 4, 15 e 6 vezes maior para as frações MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀, respectivamente, o que deixa claro a predominância de partículas mais grossas (MP_{>2,5}) na ressuspensão de poeira. Por outro lado se formos comparar esses aumentos com aqueles encontrados na queima da cana-de-açúcar (77, 80 e 57 vezes para as frações MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀, respectivamente), pode-se afirmar que a prática da queima da cana-de-açúcar emite muito mais partículas ao meio ambiente do que a ressuspensão.

Tabela 18. Concentrações médias (ng m^{-3}) e contribuição relativa (%) das espécies iônicas no IQ da UNESP e diretamente na poeira ressuspensa.

espécies	conc. média (fonte)	cont. relat. (fonte)	conc. média (IQ-UNESP)	cont. relat. (IQ-UNESP)
MP_{2,5}				
Na ⁺	1312,2	8,8	72,9	2,2
NH ₄ ⁺	226,7	1,5	566,8	17,0
K ⁺	155,7	1,0	413,5	12,4
Mg ²⁺	675,4	4,5	22,0	0,7
Ca ²⁺	12676,9	71,6	128,1	3,8
Cl ⁻	468,2	3,1	35,2	1,1
Br ⁻	59,5	0,4	8,4	0,3
NO ₃ ⁻	125,1	0,8	468,9	14,1
PO ₄ ³⁻	218,6	1,5	32,0	1,0
SO ₄ ²⁻	861,7	5,8	1436,2	43,1
C ₂ O ₄ ²⁻	140,4	0,9	145,2	4,4
TOTAL	14924,0	100,0	3329,2	100,0
MP_{>2,5}				
Na ⁺	173,5	0,3	154,7	4,6
NH ₄ ⁺	1691,2	3,4	116,1	3,4
K ⁺	795,2	1,6	461,6	13,7
Mg ²⁺	2213,8	4,5	97,7	2,9
Ca ²⁺	38680,8	77,9	676,9	20,1
Cl ⁻	1493,1	3,0	107,9	3,2
Br ⁻	148,3	0,3	6,1	0,2
NO ₃ ⁻	165,2	0,3	879,9	26,1
PO ₄ ³⁻	2522,0	5,1	20,7	0,6
SO ₄ ²⁻	1628,7	3,3	833,4	24,7
C ₂ O ₄ ²⁻	167,4	0,3	13,0	0,4
TOTAL	49679,2	100,0	3368,0	100,0
MP₁₀				
Na ⁺	3552,6	10,1	228,0	3,6
NH ₄ ⁺	221,6	0,6	847,4	13,5
K ⁺	284,2	0,8	833,3	13,2
Mg ²⁺	1354,3	3,8	77,2	1,2
Ca ²⁺	25203,7	71,3	370,0	5,9
Cl ⁻	1887,7	5,3	96,1	1,5
Br ⁻	175,7	0,5	16,3	0,3
NO ₃ ⁻	288,5	0,8	1357,0	21,6
PO ₄ ³⁻	570,3	1,6	47,4	0,8
SO ₄ ²⁻	1544,5	4,4	2143,7	34,1
C ₂ O ₄ ²⁻	242,5	0,7	277,8	4,4
TOTAL	35325,6	100,0	6294,2	100,0

Nesse sentido, de ser menos significativa para a emissão de espécies iônicas, pode-se observar pelos fatores de enriquecimento mostrados na tabela 19 que íons como NH_4^+ , K^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , extremamente significantes na queima de biomassa pela cana-de-açúcar, aqui na ressuspensão possuem concentrações médias inferiores àquelas encontrados durante o ano de 2003 no IQ da UNESP nas frações $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} , já que os fatores de enriquecimento são inferiores a 1, esse fato ocorre também na fração $\text{MP}_{>2,5}$ para NO_3^- .

Por outro lado, elevadas concentrações foram encontradas para íons como Ca^{2+} e Mg^{2+} , obtendo-se assim elevados fatores de enriquecimento nas três faixas de tamanho, como observa-se pela tabela 19. Ca^{2+} que foi o íon majoritário nas três faixas de tamanho, com concentrações que contribuem com aproximadamente 80% da fração total nas três faixas de tamanho chegou a atingir fatores de enriquecimento de 99, 57 e 68 vezes para as frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente, quando comparado as concentrações anuais encontradas no IQ da UNESP. Também encontrou-se elevadas concentrações para o íon Mg^{2+} na ressuspensão de poeira, concentrações essas que foram 31, 23 e 18 vezes maiores para as frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente, quando comparado as concentrações anuais encontradas no IQ da UNESP.

Pode-se dizer que inesperadamente os maiores fatores de enriquecimento para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são encontrados na fração $\text{MP}_{2,5}$, já que essas espécies são reconhecidamente espécies com sua origem predominante na fração mais grossa do MP. Uma explicação para o ocorrido pode ser que o processo de geração de poeira que consistia em simular com uma vassoura ou uma pá (figura 12) a passagem do veículo, formando dessa maneira uma nuvem de poeira, possa ter feito com que partículas menores tenham sido mais ressuspensas do que normalmente ocorre com a passagem de um automóvel, pois este ocasiona uma maior força contra o solo, podendo assim ressuspender partículas maiores com mais intensidade.

Um outro fator interessante é que os íons Na^+ e Cl^- obtiveram fatores de enriquecimento muito semelhantes nas frações $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} o que pode

sugerir uma possível presença de aerossol marinho ressuspenso, ou preferivelmente contribuições similares de origem rochosa para Na^+ e originário de partículas depositadas de Cl^- que foram geradas anteriormente por outros processos. Finalmente, pode-se observar o alto fator de enriquecimento do íon PO_4^{3-} de 122 vezes na fração $\text{MP}_{>2,5}$, fato esse que provavelmente ocorreu devido a larga utilização de fertilizantes fosfatados.

Tabela 19. Fatores de enriquecimento das espécies iônicas calculados para as amostras coletadas diretamente na ressuspensão de poeira.

espécies	$\text{MP}_{2,5}$	$\text{MP}_{>2,5}$	MP_{10}
Na^+	18	1	16
NH_4^+	0,4	14	0,3
K^+	0,4	2	0,3
Mg^{2+}	31	23	18
Ca^{2+}	99	57	68
Cl^-	13	14	20
Br^-	7	24	11
NO_3^-	0,3	0,2	0,2
PO_4^{3-}	7	122	12
SO_4^{2-}	0,6	2	0,7
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1	14	0,9

4.3.6. Comportamento entre as espécies iônicas nas frações $\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10}

Nessa etapa do trabalho pretende-se fazer alguns comentários de como são as correlações entre as espécies iônicas nas diferentes faixas de tamanho e nas diferentes épocas do ano.

Inicialmente pode-se afirmar que observou-se uma falta de correlação significativa entre as espécies iônicas nas diferentes faixas de tamanho, o que reflete as diferentes fontes que contribuem para as concentrações dessas espécies. Sendo assim, espera-se que altas correlações sejam encontradas entre as espécies que possuem a mesma origem, porém correlações

significantes entre espécies que não possuem a mesma origem podem ser encontradas, devido a elevadas influências sazonais.

Os maiores graus de correlação foram encontrados entre os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- , sendo que a correlação entre NH_4^+ e SO_4^{2-} foi a maior na fração $\text{MP}_{2,5}$ e a segunda maior na fração MP_{10} , já a correlação entre SO_4^{2-} e NO_3^- foi a segunda mais importante na fração $\text{MP}_{>2,5}$. Isso indica que no caso dos sulfatos o gás SO_2 é convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4), e o H_2SO_4 formado pode reagir com amônia gasosa (NH_3) formando o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Já partículas de nitrato de amônio (NH_4NO_3) são formadas depois da oxidação do dióxido de nitrogênio a ácido nítrico (HNO_3) e subsequente reação com amônia.

Sabe-se que o mecanismo de formação secundária de sulfatos e nitratos é via reações heterogêneas, porém os elevados fatores de correlação de SO_4^{2-} e NO_3^- com K^+ sugerem que eles também podem ser originados durante a queima de cana-de-açúcar. Além disso, encontrou-se altas correlações também de K^+ com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, o que indica também uma possível formação primária de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Nesse sentido, Rocha e colaboradores (2005) encontraram uma elevação significativa nas concentrações de SO_4^{2-} , NO_3^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em episódios próximos à queima da cana-de-açúcar, indicando sua presença em aerossóis originários da queima de biomassa. Em um trabalho desenvolvido na região, também encontrou-se uma contribuição significativa da queima de biomassa, com uma produção de 240 g s^{-1} de NO_2 durante a queima de um lote de cana-de-açúcar (Oppenheimer et al., 2004). Sendo assim, pode-se sugerir que as emissões primárias de SO_4^{2-} , NO_3^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ são consideradas baixas, porém todos eles são produzidos como contaminantes secundários durante o transporte do material produzido nas chamas, pela oxidação de SO_2 , NO_x e hidrocarbonetos.

Essa geração das espécies SO_4^{2-} , NO_3^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ via reações de oxidação durante o transporte do material produzido nas chamas da queima de cana, sugere também uma explicação para as elevadas correlações existentes entre essas espécies com Mg^{2+} e Ca^{2+} na fração mais grossa do MP

atmosférico, já que Mg^{2+} e Ca^{2+} são originados principalmente devido à ressuspensão de poeira que ocorre próxima aos canaviais devido à locomoção de veículos pesados nas estradas de terra próxima aos canaviais, ao vento e mesmo a própria chama que cria correntes convectivas ascendentes, carregando material para a atmosfera.

Como resultado de serem provenientes da mesma fonte, a ressuspensão de poeira, as correlações entre os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} são muito elevadas principalmente na fração mais grossa do MP, além disso, o uso de fertilizantes à base de potássio nas lavouras, pode contribuir para o enriquecimento deste elemento no solo, sendo passível de ressuspensão durante a queimada, o que resulta em elevadas correlações entre Mg^{2+} e Ca^{2+} com K^+ .

O K^+ é freqüentemente associado com emissões primárias de combustão da biomassa, o que faz com que o K^+ seja considerado um importante traçador da queima de biomassa de origem vegetal, como a cana-de-açúcar e sua presença na atmosfera da região pode ser um indicativo de fontes de queima de cana-de-açúcar. Um estudo realizado pela CETESB (2000) em 1998 na cidade de Araraquara sugere também que o potássio pode ser utilizado como um traçador da queima de cana, pois o teor médio do mesmo no material particulado inalável foi de 2,3% na safra e apenas 1,5% na entressafra, ou seja, um valor cerca de 53,5% maior na safra.

Sendo assim, esperava-se uma elevada correlação entre K^+ e Cl^- , pois como já foi mencionado anteriormente a emissão primária mais importante do íon cloreto na região ocorre durante o processo da queima da cana-de-açúcar, principalmente na fração de $MP_{2,5}$, já que elevados fatores de enriquecimento foram encontrados nas emissões oriundas da queima da cana-de-açúcar. Porém, correlações praticamente insignificantes foram encontradas entre essas duas espécies, o que sugere que Cl^- é rapidamente redistribuído via reações secundárias com outras espécies, principalmente na fração mais fina do particulado ou então que existe alguma outra fonte adicional e desconhecida de Cl^- .

Correlações altamente significativas foram encontradas entre os íons Na^+ e Cl^- apenas no período da entressafra (dezembro a abril) e vale destacar que essas correlações eram mais significativas nas frações $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10} . Pelo fato de não se conhecer nenhuma fonte local de Na^+ e Cl^- , sugere-se que essa alta correlação seja devido a influência do aerossol marinho no material particulado atmosférico regional. Uma explicação para esse transporte do aerossol marinho por uma distância superior a 300 km, pode estar relacionada ao fato de que esse período é caracterizado por altas taxas de umidade que podem ser ocasionadas pela maior incidência de massas de ar vindas do Atlântico (Rocha et.al., 2003).

4.3.7. Análise de componentes principais

Técnicas como análise por componente principal (ACP) e análise por fatores tem sido utilizadas mais especificamente para confirmar ou identificar tipos de fontes não conhecidas (Brumelis et. al., 2000; Roberts et. al., 2001; Poirot et al., 2001). As variáveis originais serão reescritas em novas variáveis que serão denominadas componentes principais, isso acontece após uma transformação das coordenadas.

A composição química utilizada para ACP será composta por todos os íons estudados anteriormente com exceção do Br^- , pois o mesmo apresentou concentrações abaixo do limite de detecção em mais de 80% dos dias de amostragem. Será feita uma ACP para cada uma das três frações diferentes de MP estudadas até aqui ($\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{>2,5}$ e MP_{10}) já que sabe-se que tamanhos diferentes de material particulado possuem na sua maioria origens diferentes.

Aqui diferentemente de quando se calculou a média, qualquer concentração abaixo do limite de detecção será admitida como zero. Além disso, para excluir da ACP qualquer evento atípico que possa ter ocorrido no período de amostragem, as concentrações 5% mais baixas e mais altas foram automaticamente excluídas da ACP.

Para análise das componentes principais utilizou-se uma transformação rotacional ortogonal, chamada de rotação varimax. A rotação varimax é um método de transformação que rotaciona os eixos de maneira a deixá-los

posicionados com a soma das variâncias dos “loadings” sendo a máxima possível. Para análise de componentes principais das concentrações utilizou-se o programa *estatística 97* (n° de série – SW7127999218G51).

O critério padrão para extração das componentes mais importantes é utilizar os autovalores (força de explicação de cada componente) sempre maiores que 1. Entretanto em algumas aplicações é aconselhável utilizar um valor menor para que componentes principais importantes não sejam perdidas. Nesse trabalho, como critério para a escolha das componentes mais significativas utilizou-se autovalores superiores a 0,5 e também valores de explicação da variância superiores a 10%, sendo assim para as frações $MP_{>2,5}$ e MP_{10} foram utilizadas 4 componentes principais, já para $MP_{2,5}$ utilizou-se 5 componentes principais. A variância explicada foi de aproximadamente 96, 83 e 88% para as frações $MP_{2,5}$, $MP_{>2,5}$ e MP_{10} , respectivamente.

4.3.7.1. Análise de componente principal da fração $MP_{2,5}$

A matriz das componentes principais obtidas para a fração $MP_{2,5}$ está representada na tabela 20. É possível observar que a variância total explicada pela somatória das 5 componentes principais é superior a 96%.

Tabela 20. Matriz das componentes principais com rotação varimax para a fração MP_{2,5}.

ESPÉCIES	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
Na ⁺	0,25	0,13	0,21	0,20	0,90
NH ₄ ⁺	0,98	0,07	0,03	0,06	0,08
K ⁺	0,26	0,78	0,40	0,38	0,13
Mg ²⁺	0,12	0,49	0,68	0,08	0,35
Ca ²⁺	0,10	0,35	0,87	0,22	0,17
Cl ⁻	-0,10	0,18	0,04	0,93	0,35
NO ₃ ⁻	0,36	0,31	0,41	0,75	-0,03
PO ₄ ³⁻	0,25	0,81	0,34	0,36	0,14
SO ₄ ²⁻	0,89	0,32	0,14	0,06	0,24
C ₂ O ₄ ²⁻	0,61	0,59	0,41	-0,04	0,16
% variância explicada	24,8	22,2	18,8	18,0	12,3

Estas componentes podem ser interpretadas como representações de possíveis fontes de emissão para a fração MP_{2,5}.

Componente principal 1. Esta componente é claramente representada pelos elevados “loadings” dos íons NH₄⁺ e SO₄²⁻. Estas espécies iônicas são associadas a fontes secundárias resultantes de reações que ocorrem na atmosfera, nas quais NH₄⁺ neutraliza SO₄²⁻ formando o bissulfato de amônio (NH₄HSO₄) e o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄). Sendo assim, essa componente está relacionada a produção secundária dessas espécies e explica cerca de 25% da variância total.

Componente principal 2. Essa componente tem os maiores “loadings” para PO₄³⁻ e K⁺. Essa componente representa então a queima da biomassa (cana-de-açúcar), já que essas espécies têm sido largamente associadas com a queima da biomassa, em particular a queima da cana-de-açúcar que acontece praticamente em metade do ano na região. Como discutido previamente sabe-se que K⁺ é reconhecidamente utilizado como um marcador

da queima de biomassa. Essa componente explica cerca de 22% da variância total dos dados.

Componente principal 3. Os íons representativos dessa componente são Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esta componente pode ser definida como representante dos materiais em ressuspensão, já que essas espécies são associadas com ressuspensão de solos da região. A ausência de um “*loading*” significativa para K^+ nesta componente, já que esse íon também é associado ao material em ressuspensão da região, sugere a contribuição mais significativa de uma outra fonte para essa espécie nessa faixa de tamanho, que provavelmente pode ser a queima de biomassa representada pela CP2. A CP3 explica cerca de 19% da variância total dos dados.

Componente principal 4. Essa componente é representada pelos íons Cl^- e NO_3^- . Essa componente pode ser interpretada como resultado de reações secundárias de oxidação de gases. Embora a CP1, também inclua espécies originárias de reações secundárias, a CP4 representa a oxidação de gases reativos como HCl e HNO_3 e, portanto, a rápida geração *in-situ* de aerossóis na atmosfera local. Essa componente explica exatamente 18% da variância total dos dados.

Componente principal 5. Essa componente tem um maior “*loading*” para o íon Na^+ , e “*loadings*” levemente elevados para Mg^{2+} e Cl^- . Essa componente pode ser interpretada como resultado do transporte de aerossóis marinhos, já que esses aerossóis são predominantemente compostos por NaCl , mas também incluem uma variedade de outros sais, incluindo sais de magnésio. O baixo “*loading*” de Cl^- pode sugerir outras fontes locais de cloreto, ou então a possível substituição do íon Cl^- por outras espécies aniônicas, devido a sua alta volatilização. Essa componente explica cerca de 12% da variância total dos dados.

Resumindo-se, as 5 componentes principais representam reações secundárias que ocorrem na atmosfera, queima de biomassa, ressuspensão de materiais do solo, reações de oxidação de gases e transporte de aerossóis marinhos.

4.3.7.2. Análise de componente principal da fração $MP_{>2,5}$

A matriz das componentes principais obtidas para a fração $MP_{>2,5}$ está representada na tabela 21. É possível observar que a variância total explicada pela somatória das 4 componentes é de aproximadamente 83%.

Tabela 21. Matriz das componentes principais com rotação varimax para a fração $MP_{>2,5}$.

ESPÉCIES	CP1	CP2	CP3	CP4
Na ⁺	0,04	-0,06	0,94	-0,06
NH ₄ ⁺	0,91	0,30	0,01	0,12
K ⁺	0,55	0,29	0,18	0,66
Mg ²⁺	0,45	0,86	0,14	0,05
Ca ²⁺	0,34	0,89	-0,20	0,06
Cl ⁻	0,14	0,02	0,82	0,41
NO ₃ ⁻	0,83	0,37	0,17	0,18
PO ₄ ³⁻	0,18	0,00	0,09	0,94
SO ₄ ²⁻	0,82	0,35	0,05	0,32
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,05	-0,08	-0,08	0,00
% variância explicada	28,8	20,5	16,9	16,5

Estas componentes podem ser interpretadas como representações de possíveis fontes de emissão para a fração $MP_{>2,5}$.

Componente principal 1. Esta componente é claramente representada pelos elevados “loadings” dos íons NH₄⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻. Esta componente é interpretada como responsável por explicar as reações secundárias na atmosfera que ocorrem devido à oxidação de gases reativos como SO₂ e NO_x que são convertidos respectivamente a H₂SO₄ e HNO₃, podendo reagir com amônia gasosa (NH₃) formando respectivamente, o bissulfato de amônio (NH₄HSO₄), o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e também o nitrato de amônio (NH₄NO₃). A proporção relativa de sulfatos e nitratos depende das fontes regionais e do movimento das massas de ar sobre e através das regiões onde

ocorrem as emissões, assim como da química atmosférica que tem lugar durante o transporte desses materiais. Sendo assim, essa componente está relacionada a produção secundária dessas espécies e explica cerca de 30% da variância total.

Componente principal 2. Os íons representativos dessa componente são Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esta componente pode ser definida como representante dos materiais em ressuspensão. A CP2 explica aproximadamente 21% da variância total dos dados.

Componente principal 3. Essa componente é representada pelos íons Na^+ e Cl^- . Essa componente representa os aerossóis marinhos. Nesse caso, diferentemente do que foi encontrado na CP5 da fração $\text{MP}_{2,5}$ o “*loading*” do íon cloreto é bastante elevado, o que sugere um menor grau de substituição por outras espécies aniônicas quando comparado com a fração $\text{MP}_{2,5}$. Essa componente explica cerca de 17% da variância total dos dados.

Componente principal 4. Essa componente tem o maior “*loading*” para PO_4^{3-} e “*loadings*” significativos para K^+ e Cl^- . Essa componente representa então a queima da biomassa (cana-de-açúcar), como já foi mencionado anteriormente para a fração $\text{MP}_{2,5}$. Essa componente explica cerca de 17% da variância total dos dados.

Resumindo-se, as 4 componentes principais representam reações secundárias que ocorrem na atmosfera, ressuspensão de materiais do solo, transporte de aerossóis marinhos e queima de biomassa.

4.3.7.3. Análise de componente principal da fração MP_{10}

A matriz das componentes principais obtidas para a fração MP_{10} está representada na tabela 22. É possível observar que a variância total explicada pela somatória das 4 componentes é de aproximadamente 88%.

Tabela 22. Matriz das componentes principais com rotação varimax para a fração MP₁₀.

ESPÉCIES	CP1	CP2	CP3	CP4
Na ⁺	0,01	-0,11	-0,97	-0,02
NH ₄ ⁺	0,21	0,94	0,15	0,09
K ⁺	0,91	0,24	0,05	0,35
Mg ²⁺	0,91	0,26	-0,20	0,13
Ca ²⁺	0,90	0,38	0,00	0,03
Cl ⁻	0,23	0,06	-0,55	0,19
NO ₃ ⁻	0,62	0,62	0,10	0,17
PO ₄ ³⁻	0,13	0,08	-0,01	0,98
SO ₄ ²⁻	0,45	0,86	-0,06	0,05
C ₂ O ₄ ²⁻	0,65	0,68	0,02	0,01
% variância explicada	35,8	27,7	13,3	10,8

Estas componentes podem ser interpretadas como representações de possíveis fontes de emissão para a fração MP₁₀.

Componente principal 1. Essa componente é representada pelos elevados “loadings” dos íons K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺. Essa componente pode ser então interpretada como representante de materiais em ressuspensão. A inclusão do íon K⁺ na fração MP₁₀, o que não ocorreu nas frações MP_{2,5} e MP_{>2,5}, sugere que possivelmente a principal origem das partículas de K⁺ na fração MP₁₀ é de ressuspensão e não de queima de biomassa como acontecia na fração MP_{2,5}. Essa explica aproximadamente 36% da variância total dos dados.

Componente principal 2. Esta componente é claramente representada pelos elevados “loadings” dos íons NH₄⁺ e SO₄²⁻. Estas espécies iônicas são associadas a fontes secundárias resultantes de reações que ocorrem na atmosfera como já foi mencionado anteriormente para as frações MP_{2,5} e MP_{>2,5}. Essa componente explica aproximadamente 28% da variância total dos dados.

Componente principal 3. Essa componente é representada pelos íons Na^+ e Cl^- . Como já foi explicado anteriormente, essa componente representa os aerossóis marinhos. Essa componente explica cerca de 13% da variância total dos dados.

Componente principal 4. Essa componente tem os maiores “loadings” para PO_4^{3-} e K^+ . Como já foi explicado anteriormente, devido ao fato dessas espécies serem largamente associadas com a queima da biomassa, mais precisamente a queima da cana-de-açúcar na região, essa componente representa a queima da biomassa. Essa componente explica aproximadamente 11% da variância total dos dados.

Resumindo-se, as 4 componentes principais representam ressuspensão de materiais provenientes do solo, reações secundárias que ocorrem na atmosfera, transporte de aerossóis marinhos e queima de biomassa.

4.4. CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS DAS ESPÉCIES IÔNICAS EM DOZE FAIXAS DE TAMANHO DIFERENTES

Nesta etapa as amostragens foram feitas utilizando um amostrador tipo impactador de cascata (MOUDI) para especiação por tamanho do material particulado. Essas amostragens iniciaram-se no mês de janeiro de 2005 e se estenderam até dezembro de 2005, totalizando um ano. As amostragens foram feitas durante 7 dias, sempre na última semana de todos os meses.

Como já foi mencionado no item 4.2 o fato de colorações diferentes serem encontradas para cada um dos filtros nos diferentes estágios do MOUDI sugerem uma composição diferente do MP atmosférico para cada faixa de tamanho coletado. Valores de concentrações médias anuais, juntamente com valores máximos e mínimos e seus respectivos desvios padrões nas doze faixas diferentes de tamanho são encontrados nas tabelas 23 e 24.

Alguns comportamentos podem ser destacados, o íon NH_4^+ , por exemplo, aumenta drasticamente sua concentração média em partículas finas, mais precisamente partículas menores que $2,1\mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,1}$), chegando a mais de 99% da concentração média total durante o ano de 2005. Comportamento muito semelhante ocorre com os íon SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, K^+ e PO_4^{3-} , os quais cerca

de 91, 88, 85 e 63%, respectivamente, da concentração média total durante o ano de 2005 encontra-se na fração $MP_{2,1}$. O que deixa claro que esses íons são predominantemente encontrados na fração mais fina do MP atmosférico.

Em contrapartida, os íons Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NO_3^- tem a maior parcela da concentração média anual na fração de partículas maiores que $2,1\mu m$ ($MP_{>2,1}$), chegando a 80, 76, 75 e 69%, respectivamente. Já para o íon Na^+ observou-se que existe uma elevação na concentração na faixa que vai de $1,16\mu m$ até $6,52\mu m$.

Vale a pena destacar aqui, que o íon Br^- foi retirado da tabela 24, pois o mesmo encontrou-se abaixo do limite de detecção em 95% das amostras coletadas durante o ano de 2005.

Tabela 23. Concentrações médias, máximas e mínimas (ng m⁻³) e desvio padrão (SD) para os cátions determinadas em cada um dos filtros para o período de janeiro a dezembro de 2005.

diâmetros conc.		20,95µm	11,64µm	6,52µm	3,72µm	2,10µm	1,16µm	0,65µm	0,37µm	0,21µm	0,12µm	0,07µm	0,00µm
Na ⁺	média	12,92	11,99	24,23	48,43	44,97	43,08	21,72	16,03	12,70	9,36	10,75	13,23
	máxima	20,59	17,51	63,31	113,29	69,93	66,47	38,76	26,14	19,48	16,11	14,58	17,97
	mínima	6,59	5,89	11,90	24,31	30,83	28,26	10,33	8,43	4,27	3,50	6,90	8,60
	SD	4,59	3,71	13,96	23,33	11,61	11,56	8,15	5,35	4,77	4,43	2,57	3,17
NH ₄ ⁺	média	0,61	0,57	0,59	0,66	0,74	9,70	127,85	159,30	44,80	23,27	1,17	23,90
	máxima	4,15	1,37	1,15	1,50	2,21	65,01	456,00	338,00	145,00	90,66	3,03	43,41
	mínima	0,10	0,05	0,05	0,10	0,10	0,10	6,05	29,64	9,56	8,33	0,10	7,49
	SD	1,13	0,45	0,42	0,51	0,61	17,71	124,68	85,19	38,94	23,95	0,91	9,99
K ⁺	média	7,18	9,11	18,90	35,98	27,86	33,84	105,41	271,97	76,82	24,83	3,25	32,55
	máxima	17,19	19,46	38,00	71,30	58,24	68,20	365,99	751,52	239,54	60,66	8,27	134,80
	mínima	2,38	3,72	5,30	11,44	13,51	14,40	9,42	11,84	10,37	4,89	1,10	8,88
	SD	5,21	5,68	12,24	20,28	13,47	20,46	109,86	268,16	68,46	17,99	2,00	34,18
Mg ²⁺	média	1,77	2,74	5,35	8,97	6,51	4,84	1,42	0,48	0,28	0,26	0,39	0,55
	máxima	4,14	4,72	10,09	15,39	10,11	7,61	2,77	1,63	1,09	0,97	0,75	1,08
	mínima	0,48	1,13	1,74	4,06	3,67	2,68	0,10	0,10	0,10	0,10	0,24	0,10
	SD	1,05	1,21	2,65	3,83	2,15	1,67	0,91	0,53	0,29	0,26	0,13	0,32
Ca ²⁺	média	21,20	31,30	46,82	58,56	37,22	26,09	14,84	5,57	3,67	4,05	4,46	7,91
	máxima	47,91	54,84	93,36	105,23	62,11	48,37	33,55	8,10	7,10	7,84	9,50	13,10
	mínima	5,81	12,72	11,55	24,58	16,35	13,07	5,72	2,52	2,41	2,59	2,72	4,61
	SD	13,30	14,43	24,89	28,66	14,42	11,79	9,52	1,71	1,40	1,60	2,07	2,53

Tabela 24. Concentrações médias, máximas e mínimas (ng m^{-3}) e desvio padrão (SD) para os anions determinadas em cada um dos filtros para o período de janeiro a dezembro de 2005.

	diâmetros												
	20,95 μm	11,64 μm	6,52 μm	3,72 μm	2,10 μm	1,16 μm	0,65 μm	0,37 μm	0,21 μm	0,12 μm	0,07 μm	0,00 μm	
	conc.												
Cl^-	média	3,30	4,84	15,80	26,05	11,67	4,97	1,69	2,56	2,05	1,43	1,20	1,73
	máxima	5,82	10,72	46,38	67,87	32,26	21,86	4,85	9,15	9,37	2,74	1,20	3,71
	mínima	1,20	1,20	3,62	3,54	2,73	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
	SD	1,71	3,40	14,16	23,87	9,42	5,81	1,18	2,34	2,38	0,53	0,00	0,84
Br^-	média	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,72	0,71	0,75	0,70	0,70	0,70
	máxima	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,98	0,86	1,31	0,70	0,70	0,70
	mínima	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05	0,18	0,00	0,00	0,01
NO_3^-	média	14,35	20,53	63,68	155,99	110,53	60,26	36,22	45,48	12,93	4,42	2,87	8,09
	máxima	29,04	40,43	180,49	408,13	206,45	131,58	171,84	150,30	33,68	7,52	4,37	16,30
	mínima	6,27	6,77	11,89	34,04	50,75	6,90	3,17	3,76	2,20	1,50	1,50	3,55
	SD	7,36	11,29	43,59	98,09	45,70	33,55	52,87	51,96	11,38	1,82	1,03	4,10
PO_4^{3-}	média	1,36	1,55	3,73	11,21	7,64	9,69	10,24	14,57	3,31	1,50	1,46	1,51
	máxima	2,38	2,82	11,95	51,91	46,55	58,72	31,73	40,24	11,57	2,33	2,40	3,26
	mínima	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,33	3,73	1,20	1,20	1,20	1,20
	SD	0,34	0,61	3,64	14,72	12,72	16,00	9,59	12,05	2,94	0,41	0,38	0,60
SO_4^{2-}	média	10,52	14,90	33,36	64,73	58,74	139,09	487,84	753,34	214,82	91,50	6,75	99,60
	máxima	22,15	23,98	61,75	127,28	111,23	430,20	1111,95	1274,33	543,24	229,38	16,05	239,31
	mínima	4,27	4,65	12,50	22,48	28,84	49,49	56,60	131,91	52,31	35,01	2,40	54,23
	SD	6,43	7,44	16,15	32,70	21,63	97,27	321,30	310,75	133,89	59,67	3,67	53,00
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	média	1,79	1,85	3,70	6,59	9,58	18,99	46,54	56,82	19,66	6,64	1,16	12,93
	máxima	5,23	5,93	10,32	19,09	20,85	48,66	210,83	157,08	45,32	18,75	3,11	36,27
	mínima	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	4,11
	SD	1,56	1,90	3,17	6,08	7,14	16,46	59,50	46,37	14,99	5,53	0,82	10,85

4.4.1. Variação das espécies iônicas entre os períodos da safra e da entressafra

Pode-se observar pelos dados representados na figura 39 os valores de concentração atmosférica encontrados para os íons analisados, sua distribuição entre os diferentes tamanhos de partículas e a comparação entre os períodos de queima e sem queima de cana-de-açúcar. Nota-se que as espécies estudadas se subdividem em quatro grupos com comportamentos distintos: *i)* espécies encontradas em maiores quantidades atmosféricas nas partículas finas e com distribuição bimodal, como NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} ; *ii)* espécies com maiores quantidades atmosféricas nas partículas grossas e também com distribuição bimodal, como Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cl^- ; *iii)* partículas com distribuição similares entre a fração fina e grossa do MP atmosférico e com distribuição bimodal, como o NO_3^- e *iv)* espécie com distribuição monomodal e quantidades de concentração mais elevadas na fração fina, como o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Similaridades de distribuição apresentadas por algumas espécies podem ser o indicativo de que elas possuem fontes ou mecanismos de formação semelhantes. Por exemplo, NH_4^+ , K^+ e SO_4^{2-} apresentam-se preferencialmente na fração fina do MP, sendo que na época da safra concentrações muito superiores são encontradas quando comparadas a época da entressafra, tanto na fração fina como na grossa (figura 39 (b), (c) e (i)). Entre essas três espécies o K^+ (figura 39-c), que é considerado um importante marcador de emissão proveniente da queima de biomassa, é o que apresenta diferença mais pronunciada de concentração entre os dois períodos comparados, indicando a importância relativa da queimada de cana-de-açúcar como uma fonte de emissão de íons K^+ .

Já as espécies NH_4^+ (figura 39-b) e SO_4^{2-} (figura 39-i) possuem um comportamento altamente similar, o que sugere que processos e mecanismos de formação similares podem estar contribuindo para este fato. Como exemplo disso, pode-se sugerir a transformação gás-partícula do NH_4^+ , proveniente da amônia gasosa (NH_3) e a conversão gás-partícula do SO_4^{2-} , a partir do SO_2 ,

sendo que essa reação acaba levando a formação do bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

O íon PO_4^{3-} (figura 39-h) que está inserido nesse primeiro grupo de espécies por ter uma distribuição bimodal e um nível de concentração superior no particulado mais fino, difere das outras três espécies citadas anteriormente pelo fato de que apenas na safra a concentração da fração fina é maior do que a fração grossa. Isso sugere que a contribuição da queimada da cana-de-açúcar na região contribui significativamente com a produção de partículas finas de PO_4^{3-} .

Já as espécies Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cl^- se apresentam preferencialmente em faixas de tamanhos maiores (fração grossa do MP), resultando assim provavelmente de emissões diretas primárias. Observa-se que Mg^{2+} (figura 39-d) e Ca^{2+} (figura 39-e) apresentam concentrações mais elevadas na época da safra no particulado grosso, fato que não ocorre no particulado fino, o que pode sugerir que na época da safra a ressuspensão de poeira devido a locomoção de veículos pesados próximo aos canais pode aumentar, elevando assim a concentração dessas espécies no MP mais grosso.

O íon Cl^- (figura 39-f) apesar de ser encontrado em concentrações bem mais elevadas na fração grossa, parece ter uma influência muito acentuada da queima da cana-de-açúcar na fração mais fina do MP, já que sua concentração nessa fração do MP é muito superior na época da safra quando comparada a época da entressafra. Pode ser também observado pela distribuição do Na^+ (figura 39-a) entre os períodos de queima e ausência de queima de cana que não há diferenças significativas nas concentrações encontradas entre os dois períodos, o que sugere que a queimada da cana não é a principal fonte da elevada concentração de Na^+ na fração grossa do MP da região. Possivelmente, esse Na^+ possa ser proveniente do aerossol marinho transportado por massas de ar.

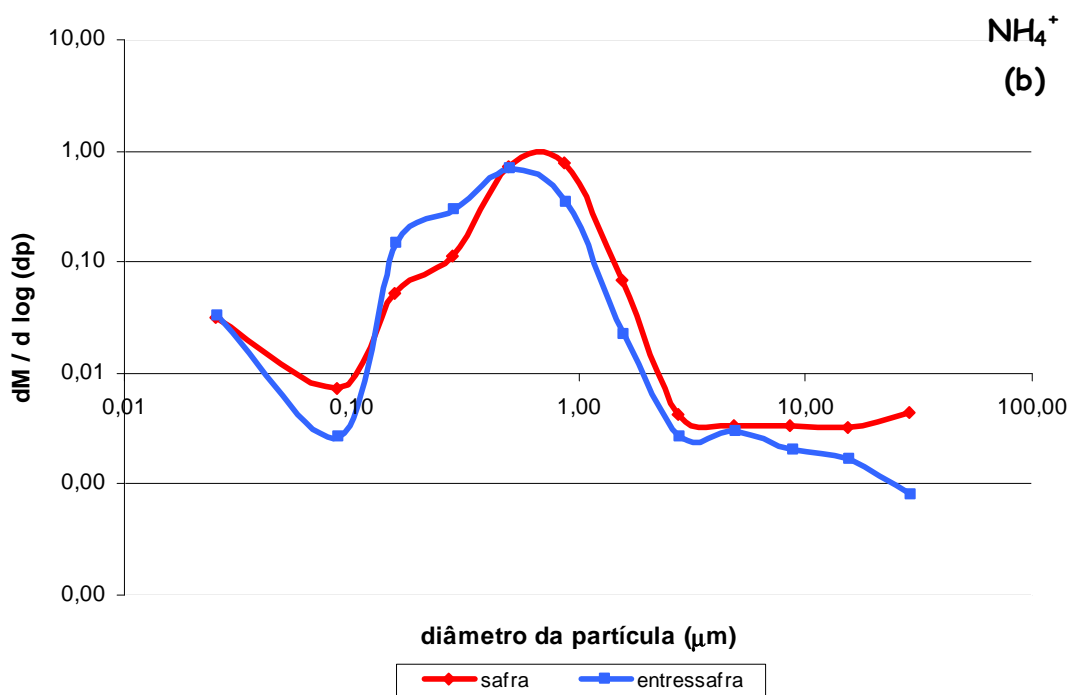
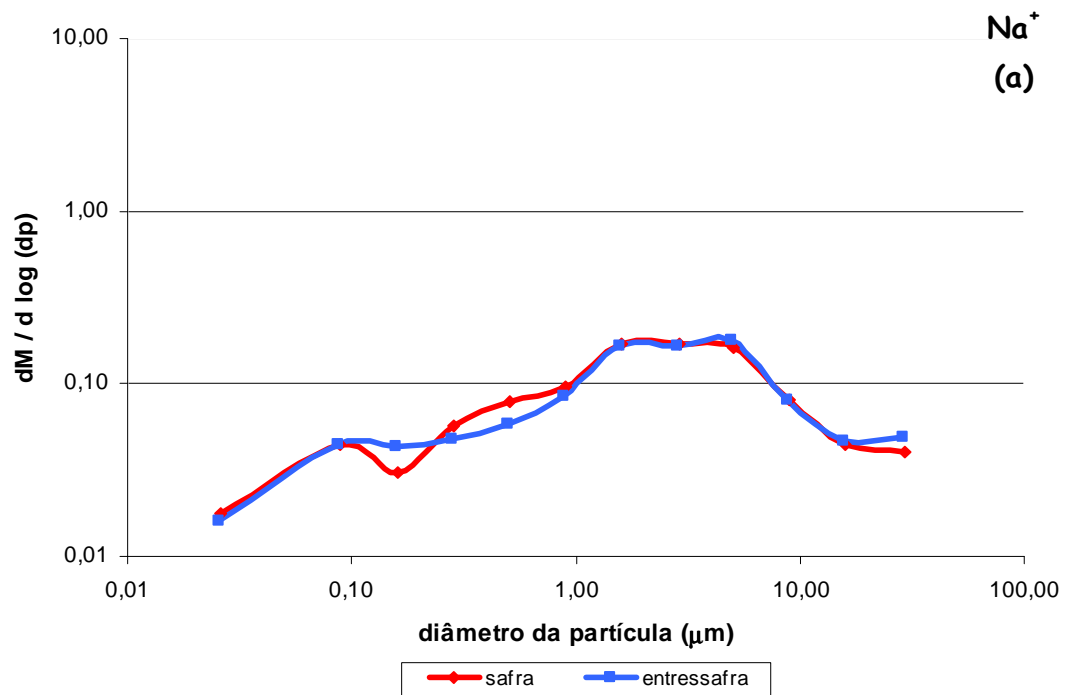


Figura 39. Distribuição de tamanho das partículas coletadas no IQ da UNESP durante o ano de 2005 no período da safra e da entressafra. (a) Na⁺; (b) NH₄⁺; (c) K⁺; (d) Mg²⁺; (e) Ca²⁺; (f) Cl⁻; (g) NO₃⁻; (h) PO₄³⁻; (i) SO₄²⁻; (j) C₂O₄²⁻.

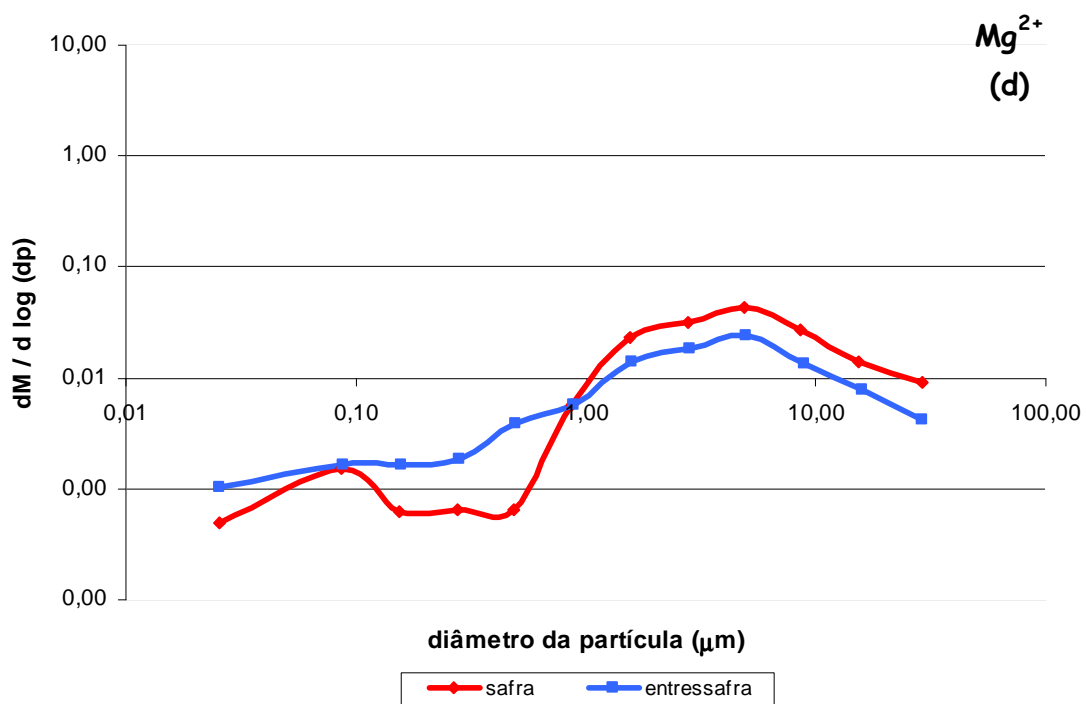
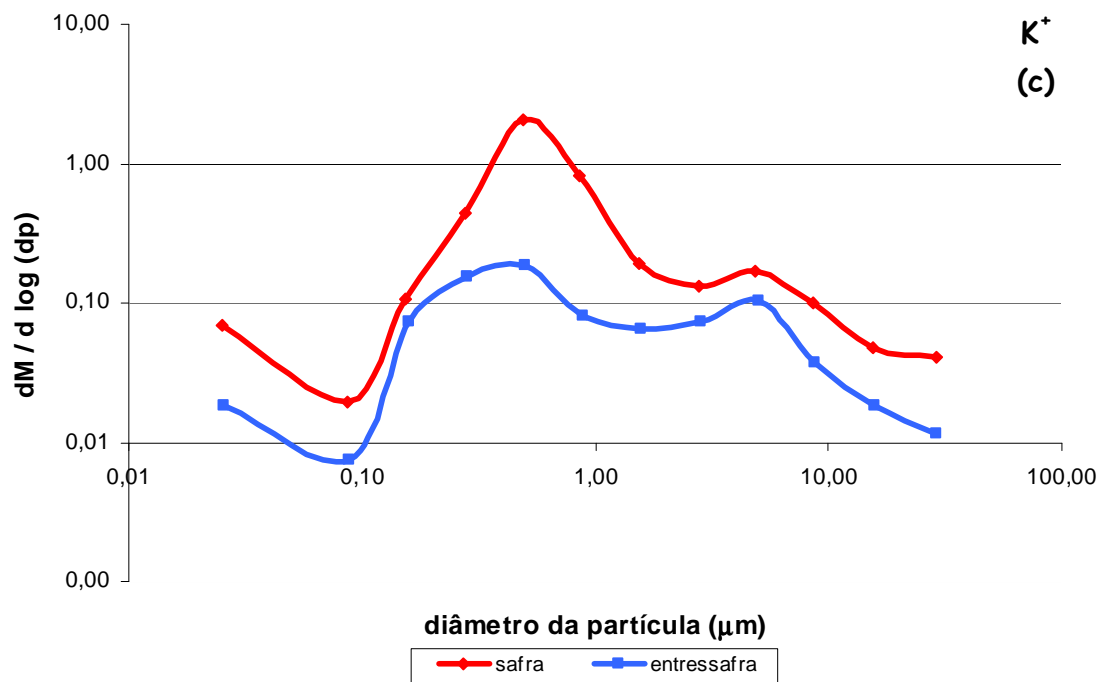


Figura 39 (continuação). Distribuição de tamanho das partículas coletadas no IQ da UNESP durante o ano de 2005 no período da safra e da entressafra. (a) Na⁺; (b) NH₄⁺; (c) K⁺; (d) Mg²⁺; (e) Ca²⁺; (f) Cl⁻; (g) NO₃⁻; (h) PO₄³⁻; (i) SO₄²⁻; (j) C₂O₄²⁻.

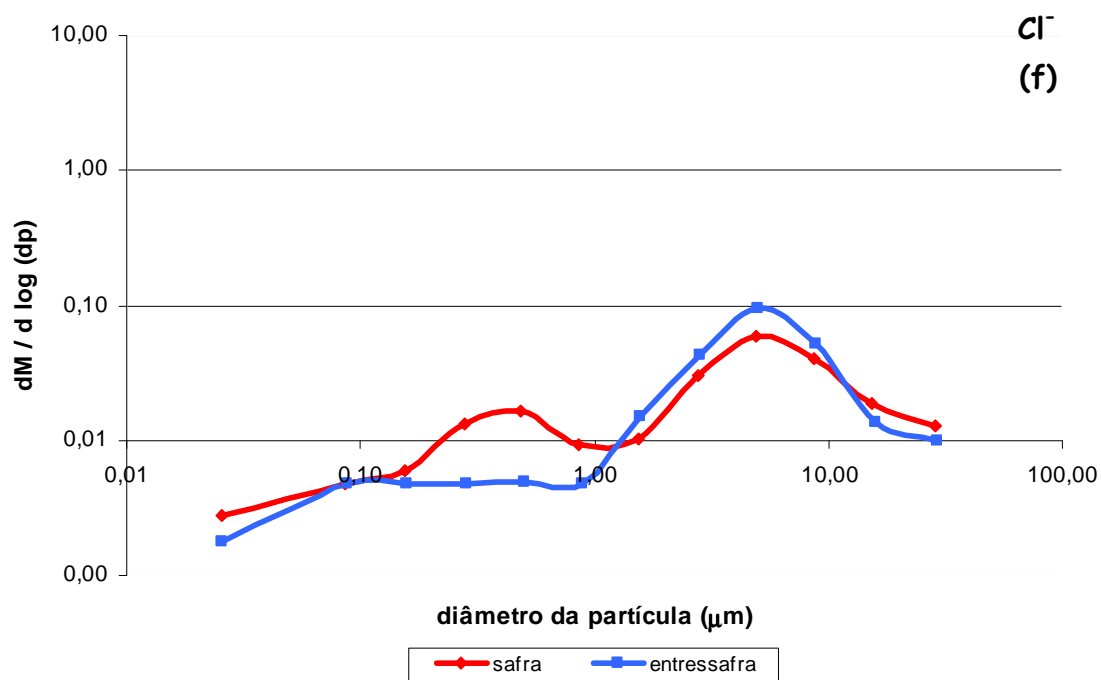
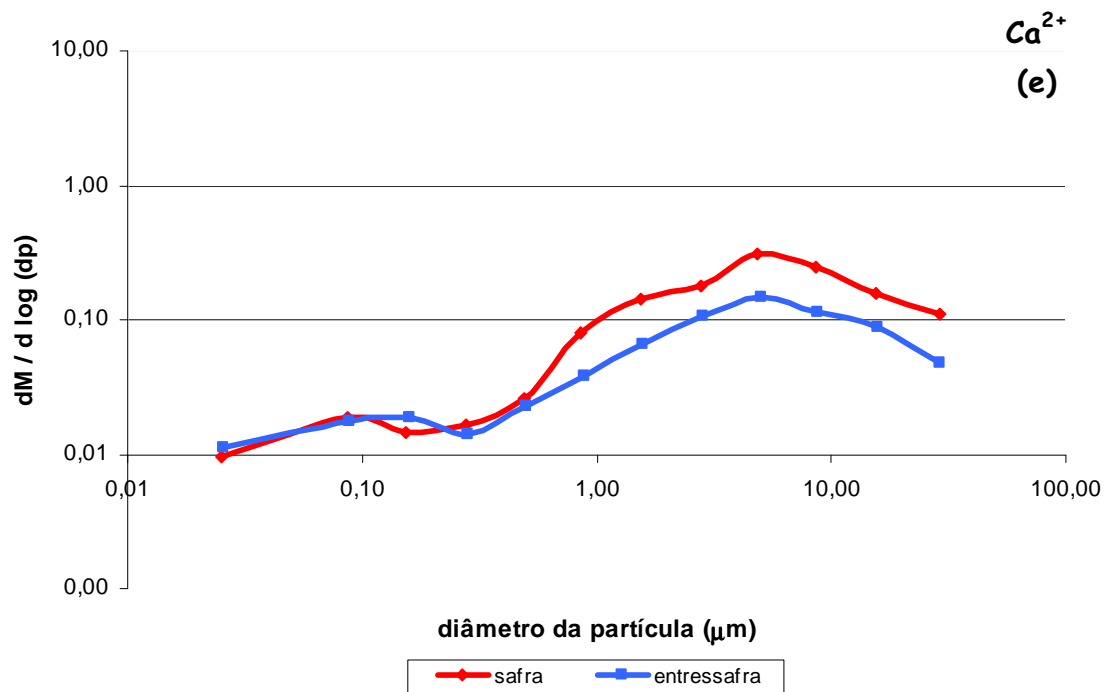


Figura 39 (continuação). Distribuição de tamanho das partículas coletadas no IQ da UNESP durante o ano de 2005 no período da safra e da entressafra. (a) Na^+ ; (b) NH_4^+ ; (c) K^+ ; (d) Mg^{2+} ; (e) Ca^{2+} ; (f) Cl^- ; (g) NO_3^- ; (h) PO_4^{3-} ; (i) SO_4^{2-} ; (j) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

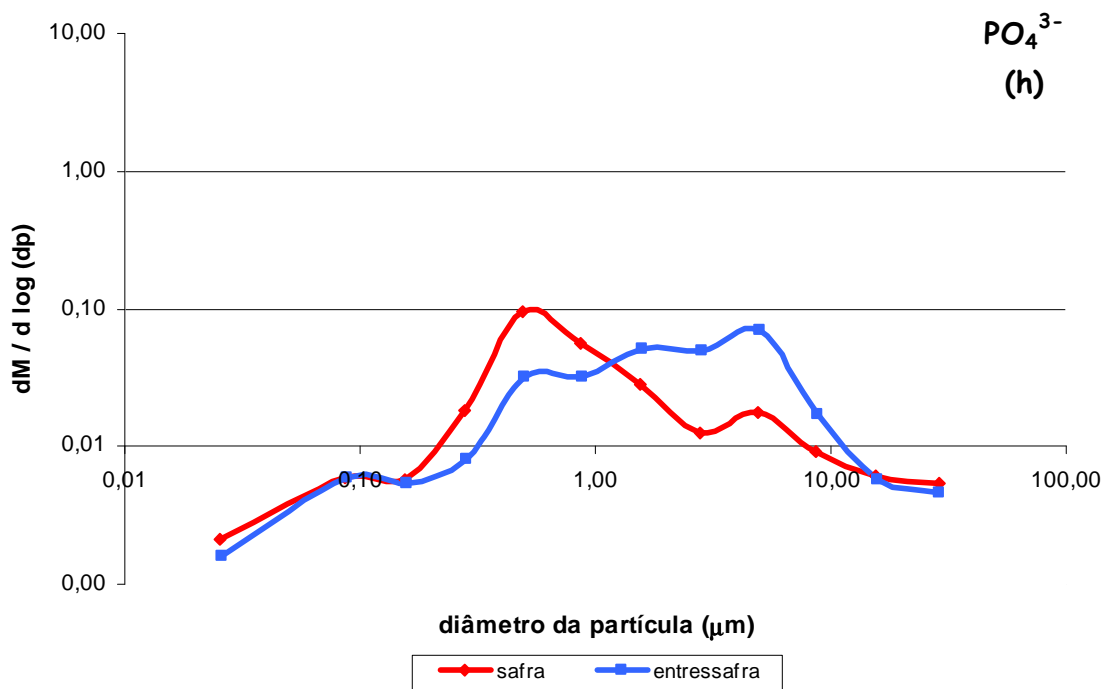
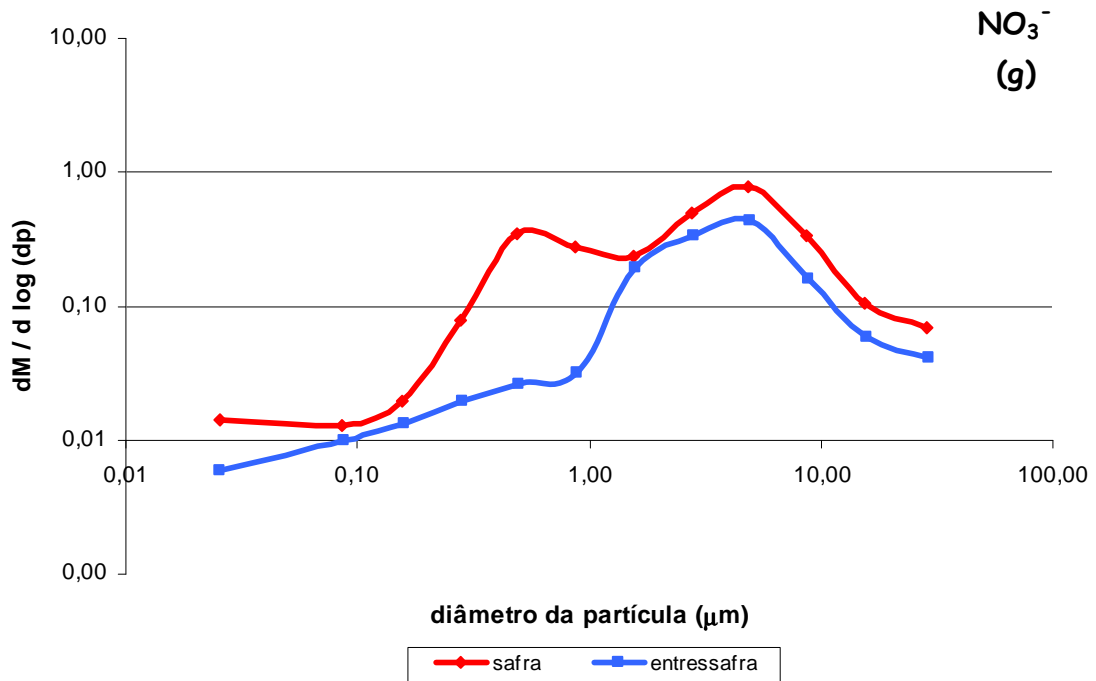


Figura 39 (continuação). Distribuição de tamanho das partículas coletadas no IQ da UNESP durante o ano de 2005 no período da safra e da entressafra. (a) Na^+ ; (b) NH_4^+ ; (c) K^+ ; (d) Mg^{2+} ; (e) Ca^{2+} ; (f) Cl^- ; (g) NO_3^- ; (h) PO_4^{3-} ; (i) SO_4^{2-} ; (j) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

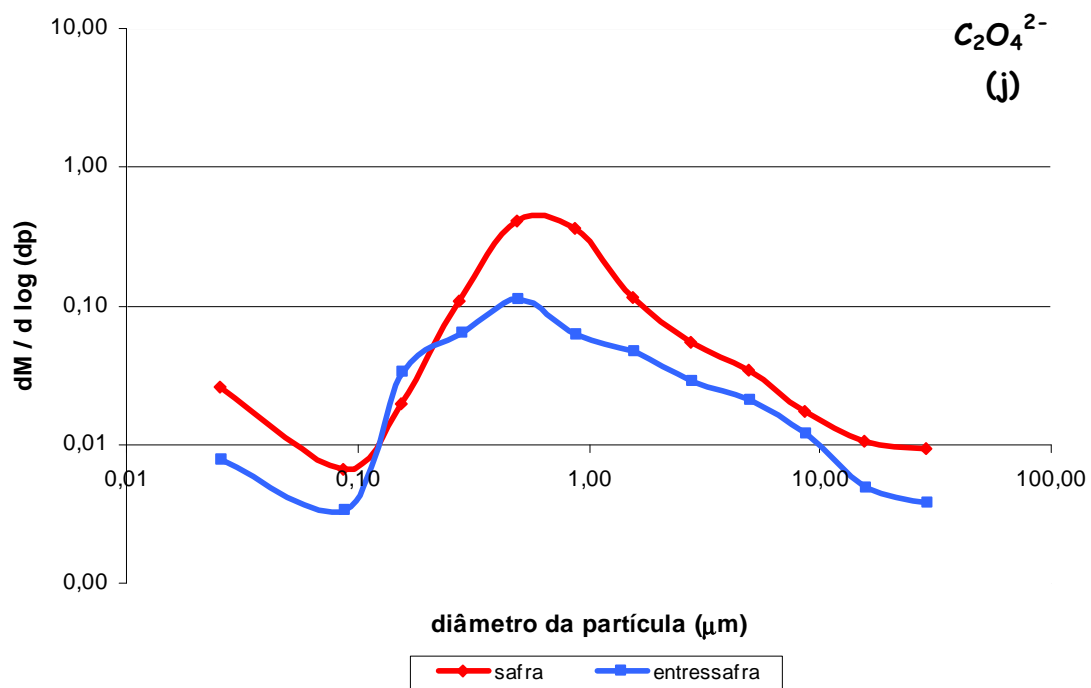
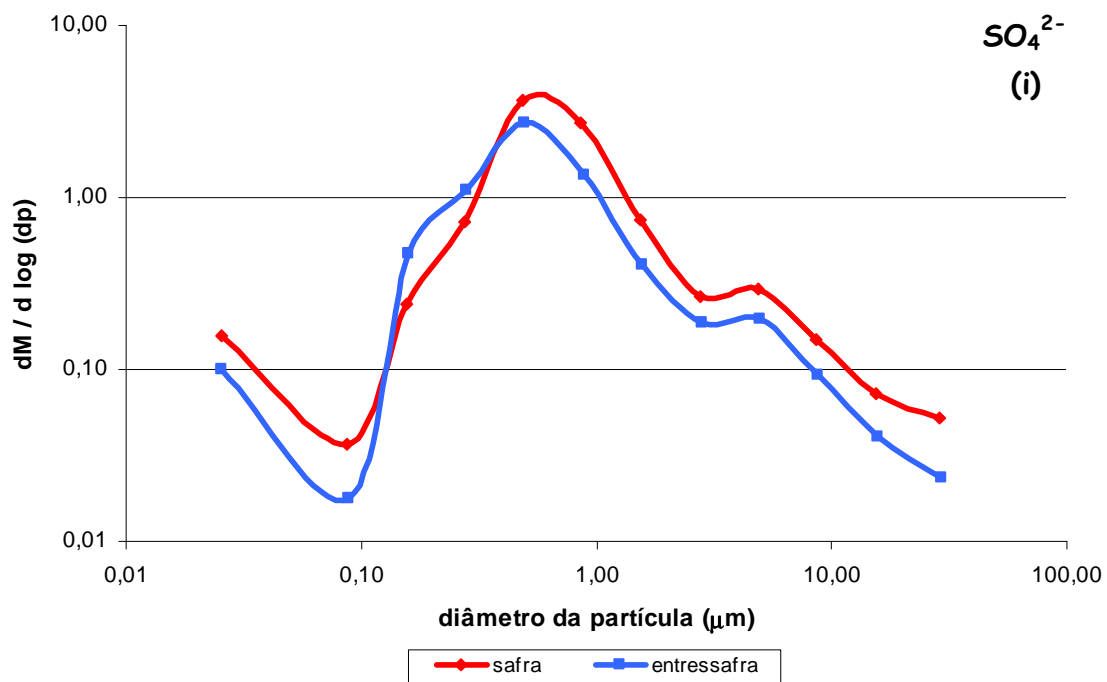


Figura 39 (continuação). Distribuição de tamanho das partículas coletadas no IQ da UNESP durante o ano de 2005 no período da safra e da entressafra. (a) Na^+ ; (b) NH_4^+ ; (c) K^+ ; (d) Mg^{2+} ; (e) Ca^{2+} ; (f) Cl^- ; (g) NO_3^- ; (h) PO_4^{3-} ; (i) SO_4^{2-} ; (j) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Já o íon NO_3^- demonstra uma distribuição bimodal com níveis de concentração similares em ambas as frações (grossas e finas), porém a concentração de NO_3^- na fração fina é muito mais elevada na época da safra quando comparada com a época da entressafra (figura 39-g). Já na fração grossa a concentração na época da safra é levemente superior quando comparada a entressafra (figura 39-g). Pode-se sugerir então que a origem antropogênica através da queima da cana-de-açúcar pode ser uma importante fonte de emissão de partículas finas de NO_3^- .

O $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que possui distribuição monomodal (figura 39-j), com níveis de concentrações muito maiores no particulado fino e também na época da safra, pode ter sido formado pela oxidação fotoquímica sobre as partículas finas.

4.4.2. Balanço iônico e composição das partículas

Observa-se pelos dados da tabela 25 que as partículas maiores que $2,1\mu\text{m}$ apresentam a razão cátions/ânions muito superior a 1 e as partículas menores que $2,1\mu\text{m}$ apresentam essa mesma razão inferior ou muito próximas a 1.

A deficiência de ânions nas partículas maiores que $2,1\mu\text{m}$ é provavelmente causada por íons tais como carbonato, bicarbonato, acetato e formiato. Já a deficiência de cátions nas partículas finas representa o íon H^+ . Desse modo, pode ser dito que as partículas grossas possuem caráter alcalino e as partículas finas têm caráter ácido.

É importante salientar aqui que o fato da razão cátions/ânions ser algumas vezes igual a 1, não significa necessariamente que não existem espécies não determinadas, mas sim que possivelmente quantidades iguais de cátions e ânions não foram determinadas.

Wang e Shooter (2002) mostraram que as partículas grossas alcalinas promovem sítios reativos capazes de absorver gases ácidos na atmosfera acelerando assim os processos de remoção e, por sua vez, o material particulado fino ácido pode aumentar os efeitos adversos à saúde proporcionados pelas partículas. As partículas ácidas favorecem a absorção da

amônia e podem por outro lado dependendo das condições ambientais favorecer o desprendimento de gases ácidos voláteis como o ácido nítrico, clorídrico fato que pode ser uma explicação para que estas espécies sejam encontradas preferencialmente no material particulado mais grosso e básico, já o ácido sulfúrico, o oxálico e fosfórico são ácidos fixos e não podem migrar para outras partículas.

Tabela 25. Balanço iônico (neq m⁻³) das doze frações do material particulado atmosférico da região de Araraquara.

Faixas de diâmetros (µm)	Σcátions	Σânions	Σcátions/Σânions
0,00-0,07	2,7	2,6	1,0
0,07-0,12	0,9	0,9	1,0
0,12-0,21	2,6	2,8	1,0
0,21-0,37	5,2	5,3	1,0
0,37-0,65	16,8	18,1	0,9
0,65-1,16	11,6	12,1	1,0
1,16-2,10	5,0	4,7	1,1
2,10-3,72	5,1	3,7	1,4
3,72-6,52	6,7	5,0	1,3
6,52-11,64	4,3	2,3	1,9
11,64-20,95	2,6	0,9	3,0
>20,95	2,0	0,6	3,2

Os dados da figura 40 representam a composição do material particulado atmosférico. Observa-se que as partículas menores que 2,1µm são constituídas principalmente por SO₄²⁻, K⁺ e NH₄⁺. O íon SO₄²⁻ chega ao máximo de contribuição na fração abaixo de 1µm, chegando a contribuir com aproximadamente 60% da concentração total. Já as partículas maiores que 2,1µm são constituídas principalmente por NO₃⁻, Ca²⁺ e Na⁺, sendo que a concentração de NO₃⁻ chega a aproximadamente 38 da fração total para partículas maiores que 3,7µm

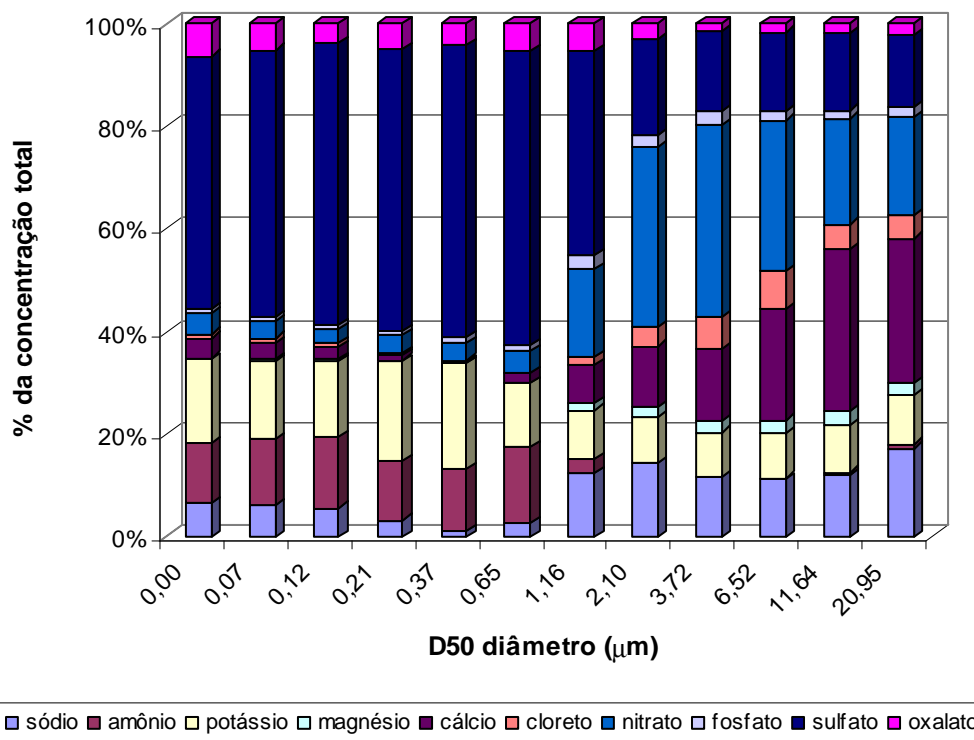


Figura 40. Composição das espécies de acordo com diferentes faixas de tamanho.

Os dados da figura 41 representam a divisão do material particulado de Araraquara em diferentes frações ($MP_{>11,5}$, $MP_{3,7-11,5}$, $MP_{1,2-3,7}$ e $MP_{<1,2}$). Observa-se que espécies como NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ e $C_2O_4^{2-}$ encontram-se preferencialmente na fração $MP_{1,2}$, chegando a valores de aproximadamente 97, 84, 80 e 77, respectivamente. Por outro lado os íons Cl^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} possuem cerca de 65, 61 e 56%, respectivamente, da sua concentração na fração maior que 3,7 µm.

Essa caracterização é de extrema importância já que muitas dessas espécies podem chegar aos nossos pulmões, podendo causar inúmeros problemas de saúde. Avaliações sobre efeitos adversos causados pela inalação de partículas inaláveis (MP_{10}) e também partículas mais finas ($MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$) tem sido feitas por muitos pesquisadores e têm-se associado os efeitos adversos a saúde à inalação dessas partículas (Gonçalves et. al., 2005; Wu et. al., 2005a; Wu et. al., 2005b).

Outro fato agravante é que essas partículas servem como veículos de transporte de inúmeras substâncias, que por si só já são prejudiciais à saúde, como por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), aldeídos, metais e muitos outros, que uma vez nos pulmões, podem promover uma série de reações e formações de radicais livres.

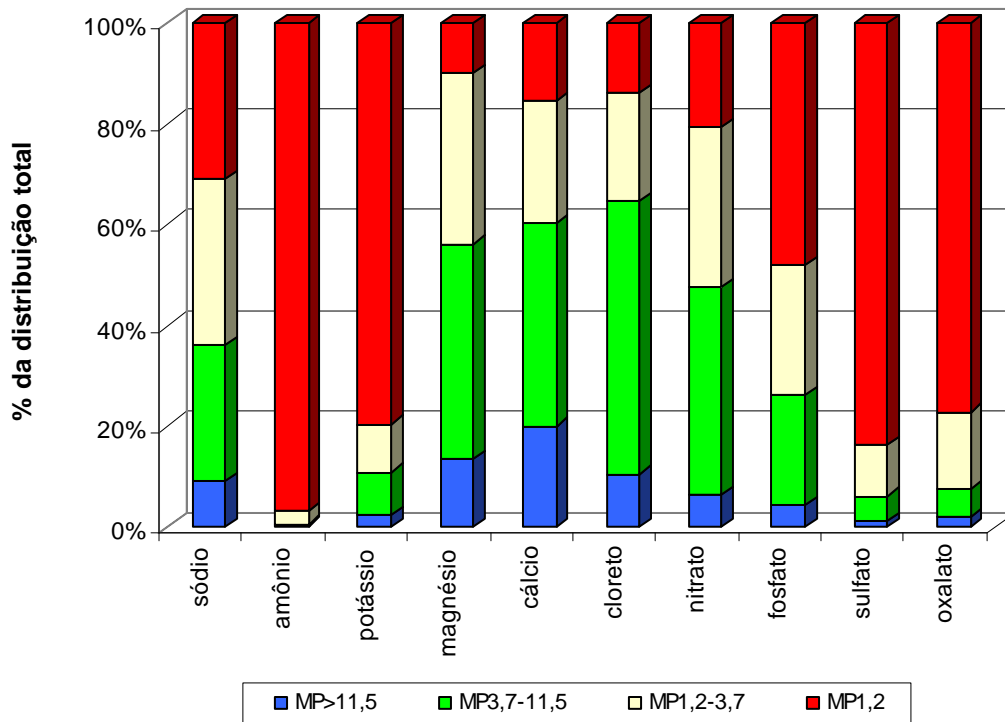


Figura 41. Distribuição das espécies de acordo com o tamanho da fração.

5. CONCLUSÕES

Inicialmente pode-se dizer que as considerações finais inseridas abaixo podem ser consideradas representativas do comportamento da atmosfera regional quanto ao comportamento do material particulado atmosférico e também ao comportamento das espécies iônicas estudadas, já que o número de dados analisados ultrapassou a marca de 1300 amostras para MP atmosférico e de 650 amostras para quantificação das espécies iônicas.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a prática da queima da cana resulta em contribuição significativa do material particulado atmosférico da região central do Estado de São Paulo, já que o aumento observado na época da safra em relação a entressafra foi de 130,8; 74,9 e 161,6% para MP_{2,5}, MP₁₀ e PTS, respectivamente, nos anos de 2003 e 2004. Já no ano de 2005 esse aumento foi de 129,7; 97,1 e 101,2% para MP_{2,0}, MP_{11,5} e PTS, respectivamente.

Elevações significativas nas concentrações da maioria das espécies iônicas durante a safra também foram encontradas nas diversas faixas de tamanhos estudadas. As espécies Ca²⁺ e Mg²⁺ se destacam pelas concentrações mais elevadas durante a safra na faixa mais grossa do MP (MP_{>2,5}), enquanto as espécies como PO₄³⁻ e C₂O₄²⁻ são mais influenciadas pela queima da cana na faixa mais fina do MP (MP_{2,5}). Os íons NH₄⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ são influenciados pela queima da cana-de-açúcar em todas as faixas de tamanho estudadas.

Observando-se as concentrações encontradas para K⁺ confirma-se o fato dessa espécie ser freqüentemente utilizada como um importante marcador da queima de biomassa de origem vegetal, como a cana-de-açúcar, pois a concentração de K⁺ na safra foi cerca de 592%, 620% e 627% superior nas faixas de tamanho MP_{2,5}, MP_{>2,5} e MP₁₀, respectivamente.

A elevada influência da queima da cana-de-açúcar na composição do material particulado atmosférico também pode ser confirmada com as elevadas concentrações de MP encontradas durante a noite principalmente no período da safra. Levando-se em conta que a queima da cana inicia-se por volta das 18:00 horas e que essa é a única atividade que é praticada apenas nesse

período do ano, pode-se concluir que a queima da cana-de-açúcar é a grande vilã no aumento da concentração do MP atmosférico regional.

Influência essa que pode ser observada também com o aumento das concentrações das espécies iônicas durante a noite, principalmente no período da safra, nas três faixas de tamanho estudadas. Algumas espécies são claramente mais influenciadas como é o caso de $C_2O_4^{2-}$ na fração $MP_{2,5}$; Ca^{2+} e Mg^{2+} na fração $MP_{>2,5}$. Pode-se concluir que algumas espécies como NH_4^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} possuem uma concentração muito mais elevada durante a noite no período da safra, o que nos faz concluir que essas espécies são significativamente influenciadas pela queima da cana em todas as faixas de tamanho, já que a única alteração significativa que ocorre durante a noite no período da safra é a queima da palha da cana-de-açúcar.

O aumento significativo do MP e das concentrações da maioria das espécies iônicas pode também ser atribuído as características meteorológicas favoráveis ao acúmulo de material particulado na atmosfera, pois o período em que as queimadas são realizadas, coincide com poucas chuvas, ocasionando uma baixa umidade do ar, além de ventos com velocidades muito baixas e uma elevada intensidade solar. Esse fato pode ser comprovado observando-se que existe uma variação sazonal na concentração do material particulado e na concentração da maioria das espécies iônicas na região central do Estado de São Paulo, sendo que esta indica basicamente altas concentrações no inverno (safra), concentrações intermediárias no outono e na primavera e baixas concentrações no verão (entressafra).

Observou-se também uma alta correlação entre o $MP_{2,5}$ com internações provocadas por asma e hipertensão, além disso, observou que o aumento de concentrações de todas as faixas de MP estão intimamente relacionadas com o aumento do número de internações causadas por hipertensão. Devido a grande variedade de fatores que podem levar a uma crise de asma concluiu-se que o aumento no número de casos de asma não está relacionado diretamente com o aumento das concentrações do MP, como acontece com hipertensão.

Apesar de um possível comportamento diferente para o MP_{10} entre os anos de 2004 e 2005, pode-se concluir que as amostragens com o MOUDI foram bem semelhantes as amostragens com os "filter packs". Essa diferença

encontrada nas concentrações de MP_{10} possivelmente ocorreram devido algum processo atmosférico relacionado a maior remoção ou menor emissão que influenciou fortemente a concentração de MP_{10} no início do ano de 2004, porém essa suposição será confirmada apenas futuramente quando algumas modelagens serão feitas com o auxílio de técnicas estatísticas como o balanço químico de massa.

Observando-se os dados de gravimetria diretamente das fontes de emissão pode-se afirmar que a prática da queima da cana tem uma contribuição mais significativa no aumento de partículas finas ($MP_{2,5}$), já que a maioria das partículas produzidas no processo da queima da cana-de-açúcar (aproximadamente 76%) são partículas finas, que são potencialmente perigosas ao homem. Já nas emissões de ressuspensão de poeiras obteve-se um resultado inverso, no qual 95,5% das partículas produzidas no processo de ressuspensão foram partículas grossas ($MP_{>2,5}$).

Com a análise das espécies iônicas diretamente na queima da cana-de-açúcar pode-se supor que algumas espécies como Cl^- , K^+ , NH_4^+ e PO_4^{3-} , estão altamente relacionados com emissões primárias da queima da cana-de-açúcar. Já o Ca^{2+} pode ser altamente associado a emissões primárias de ressuspensão de poeira do solo. Alguns íons como NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- são encontradas em concentrações elevadas na atmosfera da região de Araraquara, porém não são tão associados a emissão primária da queima da cana-de-açúcar e muito menos a ressuspensão de poeira, sendo assim, o fato desses íons serem encontrados em grandes quantidades na atmosfera da região pode ser explicada devido as reações secundárias que ocorrem na atmosfera.

Com o auxílio da análise de componentes principais foi possível definir algumas das principais fontes de emissão que explicassem mais de 80% da variância total nas três faixas de tamanho estudadas. Para a fração $MP_{2,5}$ as emissões principais foram associadas com reações secundárias na atmosfera, queima de biomassa, ressuspensão de poeira, oxidação de gases reativos e possível transporte de aerossóis marinhos. Para a fração $MP_{>2,5}$, as emissões principais foram associadas com reações secundárias na atmosfera, ressuspensão de poeira, possível transporte de aerossol marinho e queima de

biomassa. Finalmente para a fração MP_{10} as emissões principais foram associadas com ressuspensão de poeira, reações secundárias na atmosfera, possível transporte de aerossol marinho e queima de biomassa.

Como principal, mais preocupante e até mesmo mais alarmante conclusão, pode-se afirmar que a qualidade do ar para material particulado na região central do Estado de São Paulo está significativamente acima dos limites propostos pela Organização Mundial de Saúde para as frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} , o que significa um sinal de alerta para a situação atmosférica não só para a região estudada, mas sim para a atmosfera como um todo. Essa situação pode ser considerada muito mais agravante quando conclui-se que dos 42 dias em que a concentração local ultrapassou o limite estabelecido pela OMS para $MP_{2,5}$, todos ocorreram nos meses da safra e que dos 95 dias em que a concentração local ultrapassou o limite estabelecido pela OMS para MP_{10} , 80 ocorreram nos meses da safra, fato que novamente ressalta a maior influência das queimadas de canavial no material particulado mais fino.

Como consideração final, espera-se que medidas emergenciais sejam tomadas pelas autoridades responsáveis, no sentido de minimizar descontroladas emissões de MP e outros poluentes para a atmosfera, visando valorizar a saúde dos seres humanos e principalmente com o intuito de preservar o que ainda resta do meio ambiente.

6. PROPOSTAS FUTURAS

Como propostas futuras espera-se que valendo-se do grande número de amostragens realizadas no período de dois anos e utilizando-se de ferramentas estatísticas como o balanço químico de massa e a regressão linear múltipla consiga-se propor um modelo receptor que certamente quantificará todas as fontes de emissões características e preponderantes de uma dada região, possibilitando assim que estratégias de controles sejam tomadas com um conhecimento bem amplo do local estudado, ou seja, novas legislações podem ser elaboradas visando a redução de emissões de possíveis fontes que estejam acima dos limites permitidos pelas legislações em vigor. Certamente a elaboração de um modelo receptor também irá ser de extrema utilidade para a identificação da possível causa de alguma alteração drástica nas características da atmosfera regional.

7. REFERÊNCIAS

ALLEN, A. G.; MIGUEL, A. H. Aerosol chemistry in the urban atmosphere of São Paulo, Brasil. **Journal of Aerosol Science**, v. 26, n. 1, p. S375-S376, 1995a.

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

ALLEN, A. G.; MIGUEL, A. H. Indoor organic and inorganic pollutants: *in-situ* formation and dry deposition in south-eastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 3519-3526, 1995c.

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

ALPERT, D. J.; HOPKE, P. K. A quantitative determination of sources in the Boston urban aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 14, p. 1137-1146, 1980.

ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara – SP**. 204 f., 2001. Tese (Doutorado em Medicina) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ARBEX, M. A.; BÖHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; POPE III, A. C.; BRAGA, A. L. F. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. **Air & Waste Management Association**, v. 50, p. 1745-1749, 2000.

ARTAXO, P.; ORSINI, C. PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 22, n. 1-3, p. 259-263, 1987.

ARTAXO, P.; GERAB, F.; RABELLO, M. L. C. Elemental composition of aerosol particles from two atmospheric monitoring stations in the Amazon basin. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 75, n. 1/4, p. 277-281, 1993.

ARTAXO, P.; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 150, p. 409-416, 1999.

AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M. dos; AQUINO NETO, F. R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2383-2395, 2002.

BAEK, S. O.; CHOI, J. S.; HWANG, S. M. A quantitative estimation of source contributions to the concentrations of atmospheric suspended particulate matter in urban, suburban and industrial areas of Korea. **Environment International**, v. 23, p. 205-213, 1997.

BELL, M. L.; DAVIS, D. L.; GOUVEIA, N.; BORJA-ABURTO, V. H.; CIFUENTES, L. A. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. **Environmental Research**, v. 100, p. 431-440, 2006.

BILOS, C.; COLOMBO, J. C.; SKORUPKA, C. N.; PRESA, M. J. R. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata city area, Argentina. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 149-158, 2001.

BOGO, H.; OTERO, M.; CASTRO, P.; OZAFRÁN, M. J.; KREINER, A.; CALVO, E. J.; NEGRI, R. M. Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires

city. **Atmospheric Environment International – Central and South America**, v. 37, p. 1135-1147, 2003.

BOTKIN, D.; KELLER, E. A. **Environmental Science: Earth as living Planet**. New York: John Wiley, 1995.

BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; MENEZES, J. J. C.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; LIN, C. A.; ZANOBETTI, A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil. **Pediatric Pulmonology**, v. 31, p. 106-113, 2001.

BRANNSTROM, C. The sugarcane burning controversy in São Paulo State. **The Month**, Sept./Oct., p. 387-392, 2000.

BRILHANTE, O. M.; TAMBELLINI, A. M. T. Particulate suspended matters and cases of respiratory diseases in Rio de Janeiro City (Brasil). **International Journal of Environmental Health Research**, v. 12, p. 169-174, 2002.

BRUMELIS, G.; LAPINA, L.; NIKODEMUS, O.; TABORS, G. Use of an artificial model of monitoring data to aid interpretation of principal component analysis. **Environmental Modelling Software**, v.15, p. 755-763, 2000.

CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; MACHADO, C. M. D. Biocombustível, o mito do combustível limpo. **Química Nova na Escola**, *In press*.

CARVALHO, L. C. C. Os caminhos do futuro. **Revista da Associação dos Municípios Canavieiros do Estado de São Paulo**, v. 1, p. 8-11, 2000.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CEC (Council of the European Communities). Council Directive 1999/30/EEC: limit values for sulphur dioxide, nitrogen oxides, particulate matter and lead in ambient air. **OJ**, L. 163, June 1999.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental).

Monitoramento da qualidade do ar no município de Araraquara, SP.: comparação entre os períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar.

Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 25 maio 2003.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo.** Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 12 out. 2007.

CIFUENTES, L. A.; VEGA, J.; KOPFER, K.; LAVE, L. B. Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago, Chile. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, v. 50, n. 8, p. 1287-1298, 2000.

COLOMBO, J. C.; LANDONI, P.; BILOS, C. Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata Area, Argentina.

Environmental Pollution, v. 104, p. 305-314, 1999.

CONCEIÇÃO, G. M.; MIRAGLIA, S. G.; KISHI, H. S.; SALDIVA, P. H.; SINGER, J. M. Air pollution and child mortality: a time-series study in São Paulo, Brasil.

Environmental Health Perspectives, v. 109, n. 3, p. 347-350, 2001.

DELFINO, R. J.; GONG, H.; LINN, W. S.; PELLIZZARI, E. D.; HU, Y. Asthma symptoms in Hispanic children and daily ambient exposures to toxic and criteria air pollutants. **Environmental Health Perspectives**, v. 111, n. 4, p. 647-656, 2003.

DELFINO, R. J.; BECKLAKE, M. R.; HANLEY, J. A. The relationship of urgent hospital admissions for respiratory illnesses to photochemical air pollution levels in Montreal. **Environmental Research**, v. 67, p. 1-19, 1994.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; PEZOA, L. A.; RIVEROS, M. L.; FLORES, A. A. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular haracterisation. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1167-1179, 2000.

EPA (Environmental Protection Agency). **Review of the national ambient air quality standards for particulate matter**. Disponível em: <<http://epa.gov>> Acesso em: 25 maio 2003.

FAGUNDEZ, L. A.; FERNÁNDEZ, V. L.; MARINO, T. H.; MARTÍN, I.; PERSANO, D. A.; RIVAROLA, M.; BENÍTEZ, Y.; SADAÑIOWSKI, I. V.; CODNIA, J.; ZALTS, A. Preliminary air pollution monitoring in San Miguel, Buenos Aires. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 71, p. 61-70, 2001.

FENGER, J. Urban air quality. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4877-4900, 1999.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. SanDiego: Academic Press, 2000.

FISCHLOWITZ-ROBERTS, B. Poluição atmosférica mata três vezes mais que o trânsito. **Revista Eco 21**, v. 13, n. 75, 2003.

FORSTNER, H. J. L.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Secondary aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition. **Environmental Sciece and Technology**, v. 31, p. 1345-1358, 1997.

GALBIATTI, A. O.; JENDIROBA, E.; CAMPOS, J. A. F. P.; SOLER, L. M.; RIBEIRO, L. D.; JARRETA JR, M.; FADEL, P. A.; MILLIOTI, P. R. A. **Queima da palha da cana-de-açúcar – aspectos técnicos**. MBA – Gestão Ambiental – Fundace, Agosto de 2002.

GALLOWAY, J. N. Acid deposition: perspectives in time and space. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 85, p. 15-24, 1995.

GERAB, F.; ARTAXO, P.; GILLETT, R.; AYERS, G. PIXE, PIGE and ion chromatography of aerosol particles from northeast Amazon Basin. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 136-138, p. 955-960, 1998.

GLIKSON, M.; RUTHERFORD, S.; SIMPSOM, R. W.; MITCHELL, C. A.; YAGO, A. Microscopic and submicron components of atmospheric particulate matter during high asthma periods in Brisbane, Queensland, Australia. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 549-562, 1995.

GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; VAN VAECK, L.; VAN GRIEKEN, R. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1007, p. 49-53, 2004.

GODOI, R. H. M.; GODOI, A. F. L.; WOROBIEC, A.; ANDRADE, S. J.; DE HOOG, J.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; GRIEKEN, R. van. Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region southeast Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, p. 53-56, 2004.

GOLDBERG, M. S.; BURNETT, R. T.; YALE, J. F.; VALOIS, M. F.; BROOK, J. R. Associations between ambient air pollution and daily mortality among persons with diabetes and cardiovascular disease. **Environmental Research**, v. 100, p. 255-267, 2006.

GONÇALVES, F. L. T.; CARVALHO, L. M. V.; CONDE, F. C.; LATORRE, M. R. D. O.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo city. **Environment International**, v. 31, p. 343-349, 2005.

GONÇALVES, F. L. T.; ANDRADE, M. F.; FORTI, M. C.; ASTOLFO, R.; RAMOS, M. A.; MASSAMBANI, O.; MELFI, A. J. Preliminary estimation of the rainfall chemical composition evaluated through the scavenging modeling for north-eastern Amazonian region (Amapá State, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 121, p. 63-73, 2003.

GOUVEIA, N.; BREMNER, S. A.; NOVAES, H. M. D. Association between ambient air pollution and birth weight in São Paulo, Brazil. **Journal of Epidemiology & Community Health**, v. 58, p.11-17, 2004.

GOUVEIA, N.; FLETCHER, T. Time series analysis of air pollution and mortality: effects by cause, age and socioeconomic status. **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 54, n. 10, p. 750-755, 2000.

GRAEDEL, T. E.; BENKOVITZ, C. M.; KEENE, W. C.; LEE, D. S.; MARLAND, G. Global emission inventories of acid-related compounds. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 85, p. 25-36, 1995.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; WOODHOUSE, L. F.; YANG, Y. J. Peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate in Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2405-2419, 2002.

GUIMARÃES, E. T.; DOMINGOS, M.; ALVES, E. S.; CALDINI JR, N.; LOBO, D. J. A.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; SALDIVA, P. H. N. Detection of the genotoxicity of air pollutants in and around the city of São Paulo (Brazil) with the *Tradescantia-micronulceus* (Trad-MCN) Assay. **Environmental and Experimental Botany**, v. 44, p. 1-8, 2000.

GURJAR, B. R.; LELIEVELD, J. New directions: megacities and global change. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 391-393, 2005.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Multivariate data analysis with readings**. New Jersey: Prentice Hall, 1995.

HÄNNINEN, O. O.; KOISTINEN, J. K.; KOUSA, A.; KESKI-KARHU, J.; JANTUNEN, M. J. Quantitative analysis of environmental factors in differential weighing of blank teflon filters. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 52, p. 134-139, 2002.

HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T.; PIO, C. A.; CASTRO, L. M. Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 3309-3321, 1997.

HEDIN, L. O.; LIKENS, G. E. Atmospheric dust and acid rain. **Scientific American**, p. 88-92, dec. 1996.

HENRY, R. C.; LEWIS, C. W.; HOPKE, P. K.; WILLIAMSON, H. J. Review of receptor model fundamentals. **Atmospheric Environment**, v. 18, p. 1507-1515, 1984.

HEWITT, C. N.; DAVISON, B. M. Formation of aerosol particles from biogenic precursors. In: HARRISON, R. M.; GRIEKEN, R. van. (Ed.) **Atmospheric Particles - IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems**. Chichester: John Wiley, 1998, v.5.

HOEK, G.; BRUNEKREEF, B.; VERHOEFF, A.; WIJNEN, J. van; FISCHER, P. Daily mortality and air pollution in the Netherlands. **Journal Air Waste Management Association**, v. 50, p. 1380-1389, 2000.

HOFFMANN, T.; ODUM, J. R.; BOWMAN, F.; COLLINS, D.; KLOCKOW, D.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. **Journal of Atmospheric Chemical**, v. 26, p. 189-222, 1997.

HOPKE, P.K. **Receptor modeling in environmental chemistry**. New York: John Wiley, 1985.

IEA (Instituto de Economia Agrícola). **Área e produção dos principais produtos da agropecuária**. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/index.php>>. Acesso em: 02 maio 2006.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). **Mapa do Estado de São Paulo com destaque para a safra de cana 2004/2005**. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/data/artigos/2004.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2006.

ISO (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION). **ISO/CD 15767 . Workplace Atmospheres** . gravimetric analysis of aerosol collection media. Geneva, 1999.

JORQUERA, H. Air quality at Santiago, Chile: a box modelling approach II. PM_{2.5}, coarse and PM₁₀ particulate matter fractions. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 331-344, 2002.

KATSOUYANNI, K.; ZMIROU, D.; SPIX, C.; SUNYER, J.; SCHOUTEN, J. P.; PONKA, A.; ANDERSON, H. R.; LE MOULLEC, Y.; WOJTYNIAK, B.; VIGOTTI, M. A.; BACHAROVA, L. Short-term effects of air pollution on health: a European approach using epidemiological time-series data: the APHEA project. **European Respiratory Journal**, v. 8, p. 1030-1038, 1995.

KOISTINEN, K. J.; KOUSA, A.; TENHOLA, V.; HÄNNINEN, O.; JANTUNEN, M.J.; OGLESBY, L.; KUENZLI, N.; GEORGOULIS, L. Fine particle (PM_{2.5})

measurement, and pilot results of the EXPOLIS Study. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 49, p. 1212-1220, 1999.

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

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4627-4637, 2005.

LAWLESS, P. A.; RODES, C. E. Maximizing data quality in the gravimetric analysis of personal exposure sample filters. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 49, p. 1039-1049, 1999.

LIN, C. A.; PEREIRA, L. A. A.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; KISHI, H. S.; MILANI, R.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N. Association between air pollution and ischemic cardiovascular emergency room visits. **Environmental Research**, v. 93, p. 57-63, 2003.

LIN, C. A.; MARTINS, M. A.; FARHAT, S. C.; POPE, C. A.; CONCEIÇÃO, G. M.; ANASTACIO, V. M.; HATANAKA, M.; ANDRADE, W. C.; HAMAUE, W. R.; BOHM, G. M.; SALDIVA, P. H. Air pollution and respiratory illness of children in São Paulo, Brazil. **Paediatric and Perinatal Epidemiology**, v. 13, n. 4, p. 475-488, 1999.

LOBERT, J. M.; WARNATZ, J. Emissions from the combustion process in vegetation. In: CRUTZEN, P. J.; GOLDAMMER, J. G. (Ed.). **Fire in the environment: the ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires**. New York: John Wiley, 1993, p. 15-37.

LOPES, F. S.; RIBEIRO, H. Mapeamento de internações hospitalares por problemas respiratórios e possíveis associações a exposição humana aos produtos da queima da palha de cana-de-açúcar no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 9, n. 2, p. 215-225, 2006.

MAENHAUT, W.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T.; RAJITA, I.; ARTAXO, P. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 189, p. 243-248, 2002.

MAENHAUT, W.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T.; ARTAXO, P. Long-Term study of atmospheric aerosols in Cuiabá, Brazil: multielemental composition, sources, and source apportionment. **Journal of Aerosol Science**, v. 30, n. 1, p. S259-S260, 1999.

MALEK, E.; DAVIS, T.; MARTIN, R. S.; SILVA, P. J. Meteorological and environmental aspects of one of the worst national air pollution episodes (january, 2004) in Logan, Cache Valley, Utah, USA. **Atmospheric Research**, v. 79, p. 108-122, 2006.

MARINHO, E. V. A.; KIRCHHOFF, V. W. H. Projeto fogo: um experimento para avaliar efeitos das queimadas de cana-de-açúcar na baixa temperatura. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 9, p. 107-119, 1991.

MARPLE, V. A.; RUBOW, K. L.; BEHM, S. M. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): description, calibration, and use. **Aerosol Science Technology**, v. 14, p. 434-446, 1991.

MARTINS, M. C. H.; FATIGATI, F. L.; VÉSPOLI, T. C.; MARTINS, L. C.; PEREIRA, L. A. A.; MARTINS, M. A.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Influence of socioeconomic conditions on air pollution adverse health effects in elderly people: an analysis of six regions in São Paulo, Brazil. **Journal of Epidemiology & Community Health**, v. 58, p. 41-46, 2004.

MARTINIS, L. C.; LATORRE, R.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in São Paulo, Brazil. **Journal of Occupational Environment Medicinal**, v. 44, p. 622-627, 2002.

MARTINIS, B. S.; KADO, N. Y.; CARVALHO, L. R. F.; OKAMOTO, R. A.; GUNDEL, L. A. Genotoxicity of fractionated organic material in airborne particles from São Paulo, Brazil. **Mutation Research**, v. 446, p. 83-94, 1999.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO.

Principais produtos de lavouras temporárias. Disponível em:

<<http://agricultura.gov.br>>. Acesso em: 22 out. 2003.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Queima de cana aumenta internações.** Disponível em: <<http://sna.saude.gov.br>>. Acesso em: 31 ago. 2007.

MINISTRY OF HEALTH, U.K. **Mortality and morbidity during the London fog of December 1952.** Disponível em:

<<http://www.bopcris.ac.uk/bopall/ref9517.html>>. Acesso em: 02 maio 2006.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; PLANA-FATTORI, A. The aerosol of São Paulo, Brazil: physico-chemical characteristics. **Abstracts of the European Aerosol Conference**, 2001.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R. van.

Characterisation of aerosol particles in the São Paulo metropolitan area.

Atmospheric Environment, v. 36, p. 345-352, 2002.

MORANDI, M. T.; DAISEY, J. M.; LIOY, P. J. Development of a modified factor analysis / multiple regression model to apportion suspended particulate matter in a complex urban airshed. **Atmospheric Environment**, v. 21, p. 1821-1831, 1987.

MUKHERJEE, P.; VISWANATHAN, S. Contributions to CO concentrations from biomass burning and traffic during haze episodes in Singapore. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 715-725, 2001.

NEMERY, B.; HOET, P. H. M.; NEMMAR, A. The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster. **Lancet**, v. 357, p. 704-708, 2001.

OLCESE, L. E.; TOSELLI, B. M. Some aspects of air pollution in Cordoba, Argentina. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 299-306, 2002.

OPPENHEIMER, C.; TSANEV, V. I.; ALLEN, A. G.; MCGONIGLE, J. S.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A.; PATERLINI, W. C.; DIAS, C. M. NO_x emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 4557-4561, 2004.

ORYAN, R. E. Cost-effective policies to improve urban air quality in Santiago, Chile. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 31, p. 302-313, 1996.

OSTRO, B. D.; SANCHEZ, J. M.; ARANDA, C.; ESKELAND, G. S. Air pollution and mortality: results from a study of Santiago, Chile. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, v. 6, n. 1, p. 97-114, 1996.

OSTRO, B. D.; ESKELAND, G. S.; SANCHEZ, J. M.; FEYZIOGLU, T. Air pollution and health effects: a study of medical visits among children in Santiago, Chile. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 1, p. 69-73, 1999.

OVADNEVAITE, J.; KVIETKUS, K.; MARSALKA, A. 2002 summer fires in Lithuania: impact on the Vilnius city air quality and the inhabitants health. **Science of the Total Environment**, v. 356, p. 11-21, 2006.

PELLEY, J. Is coastal eutrophication out of control? **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 462A-466A, 1998.

PILLAY, Y.; DIAB, R. D.; SOKOLIC, F. Ozone maxima of the east coast of South Africa; the role of biomass burning. **South Africa Journal Science**, v. 91, p. 609-613, 1995.

POIROT, R. L.; WISHINSKI, P. R.; HOPKE, P. K.; POLISSAR, A. V. Comparative application of multiple receptor methods to identify aerosol sources in northern Vermont. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 4622-4636, 2001.

POPE, C. A.; SCHWARTZ, J.; RANSOM, M. R. Daily mortality and PM₁₀ pollution in Utah Valley. **Archives of Environmental Health**, v. 47, p. 211-217, 1992.

PREFEITURA MUNICIPAL DE ARARAQUARA. **Indicadores da cidade de Araraquara**. Disponível em: <www.araraquara.sp.gov.br>. Acesso em: 31 out. 2006.

PRENDÉZ, M. M.; EGIDO, M.; TOMAS, C.; SECO, J.; CALVO, A. Correlation between solar radiation and total suspended particulate matter in Santiago, Chile: preliminary results. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 13, p. 1543-1551, 1995.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. Effects of the pré-harvest burn in the sugar cane (*saccharum spp*), in Brazil. **Revista de Ingegneria Agraria**, v. 4, p. 2-7, 2001.

ROBERTS, G. C.; ANDREAE, M. O.; MAENHAUT, W.; FERNANDEZ-JIMENEZ, R. T. Composition and sources of aerosol in a central African rain forest during the dry season. **Journal Geophysycal Research**, v. 106, p. 14423-14434, 2001.

ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D7, p. 4207-4218, 2003.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 14, p. 5293-5301, 2005.

ROJAS-BRACHO, L.; SUH, H. H.; OYOLA, P.; KOUTRAKIS, P. Measurements of children's exposures to particles and nitrogen dioxide in Santiago, Chile. **The Science of the Total Environment**, v. 287, p. 249-264, 2002.

ROMERO, H.; IHL, M.; RIVERA, A.; ZALAZAR, P.; AZOCAR, P. Rapid urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4039-4047, 1999.

SALDIVA, P. H. N.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; PAIVA, P. S. O.; BARONE, I. A.; MARTINS, M. A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J. C. R.; XAVIER, V. P.; SINGER, J. M.; BÖHM, G. M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. **Environmental Research**, v. 65, p. 218-225, 1994.

SAMET, J.; HOPKINS, J.; WASSEL, R.; HOLMES, K. J.; ABT, E.; BAKSHI, K. Research priorities for airborne particulate matter in the United States. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n.14, p. 299A-304A, 2005.

SÁNCHEZ, J.; ROMIEU, I.; RUIZ, S.; PINO, P.; GUTIÉRREZ, M. Efectos agudos de las partículas respirables y del dióxido de azufre sobre la salud respiratoria en niños del area industrial de Puchuncaví, Chile. **Pan American Journal of Public Health**, v. 6, n. 6, p. 384-391, 1999.

SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. F. The influence of meteorological conditions on the behaviour of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, p. 257-263, 2002.

SANHUEZA, P.; VARGAS, C.; JIMÉNEZ, J. Daily mortality in Santiago and its relationship with air pollution. **Revista Medica de Chile**, v. 127, n. 2, p. 235-242, 1999.

SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3009-3019, 2002.

SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W. Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. **American Journal of Epidemiology**, v. 135, p. 12-19, 1992.

SCHWARTZ, J. Is there harvesting in the association of airborne particles with daily deaths and hospital admissions? **Epidemiology**, v. 12, p. 55-61, 2001.

SCHWELA, D. Air pollution and health in urban areas. **Review of Environmental Health**, v. 15, p. 13-42, 2000.

SECOM-MT (Secretaria Estadual de Comunicação Social). **Secretaria alerta sobre problemas respiratórios**. Disponível em: <www.secom.mt.gov.br/conteudo>. Acesso em: 31 ago. 2007.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 129-162, 2002.

SIMONEIT, B. R. T.; ELIAS, V. O. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 10, p. 805-810, 2001.

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

SNYDER, L.P. Revisiting Donora, Pennsylvania's 1948 air pollution disaster. In: TARR, J. A. (Ed.). **Devastation and renewal: an environmental history of pittsburgh and its region**. Pittsburgh: University of Pittsburgh Press, 2003, p. 126-144.

SNYDER, L. P. The death-dealing smog over Donora, Pennsylvania: industrial air pollution, public health policy, and the politics of expertise. **Environmental History Review**, v. 18, n. 1, p. 117-139, 1994.

SPIX, C.; HEINRICH, J.; DOCKERY, D. W.; SCHWARTZ, J. Air pollution and daily mortality in Erfurt, East Germany. **Environmental Health Perspectives**, v. 101, p. 518-526, 1993.

SUTHERLAND, R. Outpatient treatment of chronic obstructive pulmonary disease: comparisons with asthma. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 114, p. 715-724, 2004.

TAKEGAWA, N.; KONDO, Y.; KOIKE, M.; KO, M.; KITA, K.; BLAKE, D. R.; NISHI, N.; HU, W.; LILEY, J. B.; KAWAKAMI, S.; SHIRAI, T.; MIYAZAKI, Y.; IKEDA, H.; RUSSEL-SMITH, J.; OGAWA, T. Removal of NO_x and NO_y in biomass burning plumes in the boundary layer over northern Australia. **Journal Geophysical Research**, v. 108, n. D10, p. 4308, doi:10.1029/2002JD002505, 2003.

ULKE, A. G.; ANDRADE, M. F. Modelling urban air pollution in São Paulo, Brazil: sensitivity of model predicted concentrations to different turbulence parameterizations. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 1747-1763, 2001.

ÚNICA (UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO).

Produtos: Cana-de-Açúcar: estatísticas. Disponível em:

<<http://www.única.com.br>>. Acesso em: 15 mar. 2007.

USEPA, US National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter. **Final Rule**. United States Environmental Protection Agency/40 CFR part 50. Federal Register 62, N° 138, July, 1997.

VIOLANTE, F. S.; BARBIERI, A.; CURTI, S.; SANGUINETTI, G.; GRAZIOSI, F.; MATTIOLI, S. Urban atmospheric pollution: personal exposure versus fixed monitoring station measurements. **Chemosphere**. v.64, p. 1722-1729, 2006.

WALTERS, S.; GRIFFITHS, R. K.; AYERS, J. G. Temporal association between hospital admissions for asthma in Birmingham and ambient levels of sulphur dioxide and smoke. **Thorax**, v. 49, p. 133-140, 1994.

WANG, H. B.; SHOOTER, D. Coarse-fine and day-night differences of water soluble ions in atmospheric aerosols collected in Christchurch and Auckland. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3519-3529, 2002.

WATSON, J. G.; ROBINSON, N. F.; CHOW, J. C.; HENRY, R. C.; KIM, B. M.; PACE, T. G.; MEYER, E. L.; NGUYEN, Q. The USEPA/DRI chemical mass balance receptor model, CMB 7.0. **Environmental Software**, v. 5, p. 38-49, 1990.

WHO (World Health Organisation). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. **Summary of risk assessment**, 2005. Disponível em:

<whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>. Acesso em: 22 set. 2007.

WILSON, W. E.; SUH, H. H. Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 47, p. 1238-1249, 1997.

WU, J.; LURMANN, F.; WINER, A.; LU, R.; TURCO, R.; FUNK, T. Development of an individual exposure model for application to the Southern California children's health study. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 259-273, 2005a.

WU, C. F.; DELFINO, R. J.; FLORO, J. N.; QUINTANA, P. J. E.; SAMIMI, B. S.; KLEINMAN, M. T.; ALLEN, R. W.; LIU, L. J. S. Exposure assessment and modeling of particulate matter for asthmatic children using personal nephelometers. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3457-3469, 2005b.

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

YANOSKY, J. D.; MACINTOSH, D. L. A comparison of four gravimetric fine particle sampling methods. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 51, p. 878-884, 2001.

ZAMPERLINI, G. C. M.; SILVA, M. R. S.; VILEGAS, W. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sugar cane soot by gas chromatography-mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 46, n. 11/12, p. 655-663, 1997.