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

**“Caracterização dos íons majoritários do material particulado da
atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de
São Paulo”**

Dayane Cristina Oliveira dos Reis

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

RIBEIRÃO PRETO - SP

2016

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

**“Caracterização dos íons majoritários do material particulado da
atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de
São Paulo”**

Dayane Cristina Oliveira dos Reis

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

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

RIBEIRÃO PRETO - SP

2016

VERSÃO CORRIGIDA

FICHA CATALOGRÁFICA

Dos Reis, Dayane Cristina Oliveira

Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo. Ribeirão Preto, 2016.

80 p. : il. ; 30cm

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

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura

1. Material particulado. 2. Região canavieira. 3. Íons majoritários.

Nome: Dos Reis, Dayane Cristina Oliveira

Título: “Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo”

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

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, Nossa Senhora, aos meus amados pais, Neusa e José, por tudo que fizeram por mim, por estarem sempre ao meu lado, por me incentivarem na busca de meus objetivos e de conhecimento e a prosseguir com os meus estudos.

Amo muito vocês! À vocês, todo o meu reconhecimento e gratidão.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Professora Doutora Maria Lúcia, por sua orientação, disponibilidade, incentivo, paciência e por compartilhar conhecimento comigo, sendo muito mais que uma orientadora.

Aos professores doutores Arnaldo Alves Cardoso e Aline Thaís Bruni, por suas informações e conhecimentos que enriqueceram esse trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório, André, Angélica, Caroline, Claúdio, Cristina, Fernanda, Fernando, Gisdélia, Giuliana e Roberta que colaboraram de diversas formas, compartilhando conhecimento, alegrias e dificuldades.

À Lâmia, André, Denise e Isabel pela paciência e disponibilidade em me ajudar com problemas burocráticos.

À todos os docentes, técnicos e funcionários que tornaram possível a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

À todos vocês muito obrigada!

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

Arthur Schopenhauer

DOS REIS, D. C. O. **Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo.** 2016. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

O material particulado (MP) presente na atmosfera tem papel importante na reflexão da luz solar, na visibilidade, no regime de chuvas e na saúde da população. As coletas de MP foram realizadas entre 2015 e 2016 na cidade de Ribeirão Preto (*campus* da USP), utilizando amostrador sequencial. Os íons majoritários solúveis para o material grosso e fino foram analisados por cromatografia de íons. As espécies predominantes na composição química do material particulado fino em ng m^{-3} ($n=50$) foram: SO_4^{2-} (502 ± 306), K^+ (149 ± 129) e NH_4^+ (135 ± 82), sendo estas principalmente derivadas da queima de biomassa. Na fração grossa, as espécies predominantes foram NO_3^- (216 ± 118), SO_4^{2-} (146 ± 107), Ca^{2+} (123 ± 71), que estão correlacionadas à ressuspensão do solo, emissão veicular e absorção de ácido nítrico. Maiores massas de MP foram encontradas no período de safra da cana de açúcar, quando há maior queima de biomassa, maior ressuspensão do solo (devido ao intenso uso de maquinário), e menor quantidade de chuva. Houve um aumento significativo na concentração da maioria das espécies no período de safra da cana (período seco). No caso do material fino, as maiores concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- foram observadas no período seco, durante o dia, demonstrando a importância da formação dessas espécies por reações fotoquímicas. Na fração grossa, a maior evidência de sazonalidade foi observada para os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ relacionados com uma maior ressuspensão do solo. O cálculo do balanço iônico mostrou que há um déficit de ânions, que pode estar relacionado ao fato dos íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e espécies aniônicas orgânicas, não terem sido quantificadas. A razão entre formiato e acetato (F/A) na fração fina foi de $1,7 \pm 1,1$ ($n=40$), demonstrando que a formação secundária de ácido fórmico é predominante em relação a emissão direta dos ácidos. A análise exploratória estatística mostrou que no caso da fração fina, a fonte de emissão de maior relevância é a queima de biomassa no período seco/safra. A ressuspensão do solo foi a principal fonte de emissão da fração grossa principalmente no período seco. Este trabalho demonstrou que as concentrações de todas as espécies analisadas no MP, com exceção do íon amônio na fração grossa, tiveram uma diminuição significativa com relação às aquelas obtidas para amostras de MP coletadas em Araraquara, há cerca de 15 anos. Em comparação com trabalhos mais recentes em Araraquara, também foi observada uma diminuição na concentração de cálcio e magnésio na fração grossa, e de todas as espécies na fração fina.

Palavras-chave: Material particulado, região canavieira e íons majoritários.

ABSTRACT

DOS REIS, D. C. O. **Characterization of major ions in the atmospheric particulate matter of Ribeirão Preto, a sugarcane producing city of São Paulo state.** 2016. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

Atmospheric particulate matter (PM) has an important role in the reflection of solar radiation, visibility, rainfall pattern and in the human health. PM samples were collected between 2015 and 2016 at the University of São Paulo *campus* in the city of Ribeirão Preto, using a sequential sampler. Soluble major ions from coarse and fine fractions were determined by ion chromatography. Predominant species in the chemical composition of fine MP in ng m^{-3} were ($n=50$): SO_4^{2-} (502 ± 306), K^+ (149 ± 129) and NH_4^+ (135 ± 82), being mainly derived from biomass burning. Predominant species in the coarse fraction were: NO_3^- (216 ± 118), SO_4^{2-} (146 ± 107) and Ca^{2+} (123 ± 71), being correlated with soil dust resuspension, vehicular emission and nitric acid adsorption. Higher mass of PM was found in the harvest period of sugar cane, when there is still partial burning of the leaves, high soil dust resuspension (due to intense use of agricultural machinery), and less amount of rain. There was a significant increase in the concentration of most species in the sugarcane harvest period. In the case of fine PM, the highest SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations were observed during the day and in the harvest period, demonstrating the importance of the formation of these species by photochemical reactions. In the case of coarse fraction, the greatest evidence of seasonality was observed for Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ ions, related to higher soil dust resuspension. The calculation of ionic balance showed that there is a deficit of anions, which may be related to the fact of HCO_3^- , CO_3^{2-} ions and organic anionic species have not been quantified. The ratio of formate and acetate (F/A) on the fine fraction was 1.7 ± 1.1 ($n=40$), demonstrating that the secondary formation of formic acid is predominant over the direct emission of the acids. The statistical exploratory analysis showed that in the case of fine fraction, the emission source of greater relevance in the harvest is the biomass burning, while the photochemical reactions are the major source in the non-harvest period. Soil dust resuspension was the primary source of emission of coarse fraction during the whole year. This study showed that the concentrations of all species analyzed in the PM (except for ammonium ions in the coarse fraction), had a significant decrease compared with those obtained for PM samples collected in Araraquara city, about 15 years ago. In comparison to more recent work in Araraquara it was also observed a decrease in the concentration of calcium and magnesium in the coarse fraction, and all species in the fine fraction.

Keywords: particulate matter, sugarcane plantation, major ions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da distribuição do aerossol em diferentes dimensões	12
Figura 2: Mapa das principais áreas de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil.	23
Figura 3: Mecanismo de supressão química para análise de ânions (fonte: ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 1994).	25
Figura 4: Cidade de Ribeirão Preto - SP.	30
Figura 5: Esquema do amostrador tipo <i>holder (filter Pack)</i> usado nas amostragens de material particulado e gases (Fonte: adaptado de ROCHA, 2003).	31
Figura 6: Amostrador desmontado (A), montado (B) e sistema de amostragem no campo (C).	32
Figura 7: Diagrama representativo dos diferentes métodos de partição adotados no teste de homogeneidade.	36
Figura 8: Exemplos de cromatogramas de padrões de (A) ânions e (B) cátions.	37
Figura 9: Curvas analíticas para os ânions analisados neste trabalho.	38
Figura 10: Curvas analíticas para os cátions analisados neste trabalho.	39
Figura 11: Percentual dos ensaios de recuperação (n=3) realizado com padrões dos íons majoritários em fase aquosa: (A) membrana de polycarbonato e (B) membrana de Teflon.	41
Figura 12: Concentrações dos principais íons analisados no material particulado grosso coletados em membrana de polycarbonato posteriormente cortada em 2 ou 8 partes.	42
Figura 13: Concentrações dos principais íons analisados no material particulado fino coletados em membrana de Teflon posteriormente cortada em 2 ou 8 partes.	43

Figura 14: Representação do sistema SFU, (A) Amostrador dicotômico, (B) Zoom do ciclone e pastilha de pré- impactação (Fonte: Adaptada - FERREIRA, 2012).	44
Figura 15: Concentração em massa do material particulado atmosférico coletado no período de seco/safra e chuvoso/entressafra para o material grosso (A) e material fino (B).	46
Figura 16: Massa correspondente aos íons analisados no material particulado coletado no período seco/safra e chuvoso/entressafra da cana de açúcar: (A) MP grosso e (B) MP fino.	48
Figura 17: Comportamento diurno e noturno do material particulado grosso e fino no período seco/safra e chuvoso/entressafra.	49
Figura 18: Concentração das espécies analisadas no material particulado grosso (■) e fino (□) para amostragem 24 h coletados de março de 2015 a fevereiro de 2016.	52
Figura 19: Box-plot do material particulado fino no período seco/safra e chuvoso/entressafra.	55
Figura 20: Box-plot do material particulado grosso no período seco/safra e chuvoso/entressafra.	55
Figura 21: Média aritmética e desvio padrão do material particulado fino no período seco/safra e chuvoso/entressafra. A razão entre as médias de safra e entressafra estão indicadas para as espécies com diferença significativa ($P=0,05$) entre os dois períodos. .	56
Figura 22: Média aritmética e desvio padrão do material particulado grosso no período seco/safra e chuvoso/entressafra. A razão entre as médias de safra e entressafra estão indicadas para as espécies com diferença significativa ($P=0,05$) entre os dois períodos. .	56
Figura 23: Somatória de ânions versus cátions no material particulado grosso ($n=49$) e fino ($n=50$). A linha tracejada representa o coeficiente angular igual a unidade, e linha contínua se refere à regressão linear das amostras.	57
Figura 24: Concentração de formiato <i>versus</i> acetato no material particulado fino.	60

Figura 25: Análise multivariada por componentes principais no material particulado atmosférico grosso (A) gráfico de escores (n=49 amostras) e (B) gráfico de pesos (n=11 variáveis).....64

Figura 26: Análise multivariada por componentes principais no material particulado atmosférico fino (A) gráfico de escores (n=50 amostras) e (B) gráfico de pesos (n=11 variáveis).....66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de padrões de qualidade do ar para o material particulado segundo a USEPA, União Européia, OMS e Brasil para amostragem de 24 h	14
Tabela 2: Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) para os íons estudados	40
Tabela 3: Comparação das concentrações em massa obtidas utilizando o sistema SFU e Teflon empregado nesse trabalho	45
Tabela 4: Dados estatísticos do material particulado fino e grosso	53
Tabela 5: Razão média F/A em fase gasosa, na água de chuva e no material particulado atmosférico fino de diferentes trabalhos	60
Tabela 6: Matriz de pesos das componentes principais de análise do material particulado grosso coletado no período de março de 2015 a fevereiro de 2016 (n=49 amostras).....	63
Tabela 7: Matriz de pesos das componentes principais de análise do material particulado fino coletado no período de março de 2015 a fevereiro de 2016 (n = 50 amostras).....	65
Tabela 8: Concentração e desvio padrão das espécies analisadas em Araraquara e Ribeirão Preto no material particulado grosso e fino em diferentes datas.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Dimensionalidade intrínseca
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AR	Araraquara
CI	Cromatografia iônica
CP	Componente principal
D _a	Diâmetro aerodinâmico
DETRAN	Departamento Nacional de Trânsito
D _g	Diâmetro geométrico
EPA	Environmental Protection Agency
F/A	Razão entre as concentrações de formiato e acetato
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MP	Material particulado
MP ₁₀	Material particulado com diâmetro de 10,0 á 2,5 µm
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro inferior 2,5 µm
NIPALS	<i>Non-linear iterative partial least-squares</i>
PTFE	Membrana de Teflon
PTS	Partículas totais em suspensão
RP	Ribeirão Preto
SFU	<i>Stacked filter unit</i>
SVA	Decomposição por valores singulares
TCTP	Membrana de policarbonato
UNICA	União da Indústria de Cana-de-açúcar

Sumário

1. Introdução	10
1.1. Importância desse estudo	10
1.2. Definição e distribuição do material particulado	10
1.3. Impactos provenientes do material particulado	13
1.3.1. Formação de nuvens e clima.....	13
1.3.2. Impacto na qualidade do ar e na saúde	14
1.4. Fontes de emissão direta e formação secundária do material particulado	15
1.4.1. Potássio, fosfato, cálcio, magnésio, sódio, cloreto e fluoreto	15
1.4.2. Acetato e formiato.....	17
1.4.3. Compostos nitrogenados	19
1.4.4. Compostos de enxofre.....	21
1.5. Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo	22
1.6. Cromatografia iônica (CI).....	23
1.7. Análise exploratória	27
2. Objetivo.....	29
3. Parte experimental	30
3.1. Amostragem.....	30
3.1.1. Sítio amostral	30
3.1.2. Sistema de amostragem e amostrador.....	31
3.1.3. Estratégia amostral.....	32
3.1.4. Preparação das membranas	33
3.1.5. Extração	33
3.2. Análises.....	34
3.2.1. Cromatografia Iônica (CI).....	34
3.2.2. Gravimetria	34
3.2.3. Teste de recuperação.....	34
3.2.4. Teste de homogeneidade.....	35
4.1. Parte Analítica.....	37
4.1.1. Curva analítica	37
4.1.2. Limites de quantificação e detecção	40
4.1.3. Teste de recuperação.....	41
4.1.4. Teste de homogeneidade da coleta de MP.....	41
4.1.5. Comparação analítica.....	44
4.2. Análise Gravimétrica	46
4.4. Amostragem 24 h.....	49

4.5. Balanço iônico	57
4.6. Razão formiato/acetato (F/A)	58
4.7. Análise multivariada	61
4.7.1. Análise multivariada do material particulado grosso.....	62
4.7.2. Análise multivariada do material particulado fino.....	64
4.8. Comparações entre regiões canavieiras	66
5. Conclusões	70
Referências Bibliográficas	73

1. Introdução

1.1. Importância desse estudo

O material particulado (MP) atmosférico pode atuar direta e indiretamente na formação de núcleos de condensação de nuvens, e na reflexão e absorção da radiação solar. Portanto, alterações nas emissões de MP para a atmosfera podem levar a alterações nos padrões de precipitação, no albedo, e no balanço de energia na atmosfera (IPCC, 2001; ROSENFELD, 2006; ROSENFELD et al., 2008). Além disso, o MP pode ter impacto na qualidade do ar, na saúde e na reciclagem de nutrientes no ambiente terrestre e marinho (HARRISON; YIN, 2000; SEINFELD, 2004; ESTEVES et al., 2007; ANDREAE; CRUTZEN, 1997). Portanto conhecer a composição físico-química do MP é de grande relevância, uma vez que está intrinsecamente ligada às propriedades do aerossol.

Todo estado de São Paulo, assim como a região de Ribeirão Preto, vem sofrendo um processo de transição no modo de colheita da cana de açúcar, passando de manual para mecanizado. Desta forma, as emissões de MP para a atmosfera também vêm sofrendo modificações, com consequências ainda desconhecidas. O estudo da composição físico-química do material particulado atmosférico da cidade de Ribeirão Preto poderá servir como modelo para outras regiões canavieiras do estado. Esse conhecimento poderá trazer subsídios para melhor entender as principais fontes de emissão de MP na região, suas intensidades e possíveis consequências tanto para meio ambiente, como para a saúde pública.

1.2. Definição e distribuição do material particulado

O material particulado presente na atmosfera, possui diâmetros entre $\sim 0,002$ e $100\ \mu\text{m}$. Esse material faz parte do chamado ‘aerossol atmosférico’, que pode ser definido como uma suspensão relativamente estável de partículas sólidas e/ou líquidas em um gás (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

As partículas apresentam diversas características físico-químicas, dentre as quais se destaca o diâmetro da partícula. É o tamanho da partícula que define sua fonte predominante, e consequentemente sua possível implicação no clima e na saúde.

O material particulado é classificado por seu diâmetro aerodinâmico (D_a), que está diretamente relacionado com seu tempo de residência na atmosfera. O diâmetro aerodinâmico é dado pela equação 1 (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000),

$$D_a = D_g k \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_o}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde D_g é o diâmetro geométrico, ρ_p é a densidade da partícula (negligenciando o efeito de flutuação do ar), ρ_o é a densidade de referência (1 g cm^{-3}) e k é um fator relacionado à forma, que no caso de uma esfera, é igual a 1,0.

As partículas totais em suspensão (PTS) são classificadas como sendo todas as partículas com diâmetro inferior a $100 \text{ }\mu\text{m}$. Dentre as partículas totais em suspensão têm-se como subconjuntos das partículas grossas, finas e ultrafinas. As partículas apontadas como grossas têm diâmetro entre 10 e $2,5 \text{ }\mu\text{m}$, as finas com diâmetro entre $2,5$ e $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ e as ultrafinas com diâmetro inferior a $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. Além dessa classificação, são empregados os termos MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$, que correspondem às frações amostradas para o diâmetro aerodinâmico entre 10 e $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ e inferior a $2,5 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente.

O esquema apresentado na Figura 1 mostra a distribuição do material particulado atmosférico por tamanho de partícula, baseado em aspectos de diferenciação como mecanismo de formação, remoção e fontes de emissão do material particulado.

As partículas ultrafinas ($0,005 - 0,1 \text{ }\mu\text{m}$) são partículas de modo de nucleação e são produzidas por condensação do vapor e/ou de reações em fase gasosa. O processo de nucleação ocorre por diferentes mecanismos. Vale destacar o mecanismo de nucleação ternária, que envolve ácido sulfúrico, água, e uma terceira espécie que geralmente é a amônia. A alta concentração de amônia na atmosfera e sua capacidade de diminuir a pressão de vapor do ácido em solução eleva a taxa de nucleação (HOLMES, 2007).

As partículas de modo de nucleação tendem a se agregar para formar partículas finas ($0,1 - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$). Esse processo de crescimento de partículas ocorre pelo processo de coagulação entre partículas, e também por condensação de espécies na fase gasosa sobre partículas sólidas já existentes. A incorporação de partículas do modo de nucleação e gases de diferentes fontes leva a uma grande variabilidade na composição química do material particulado (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

O processo de crescimento de partícula por coagulação envolve a colisão entre duas partículas, que resulta na formação de uma partícula maior. Já o processo de

condensação é o principal mecanismo de crescimento e formação de aerossóis secundários (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Dentre os fatores que delimitam o crescimento da partícula, a higroscopia é a propriedade que tem maior influência na variabilidade da dimensão da partícula. A umidade relativa da atmosfera irá definir a fração aquosa presente no aerossol. Partículas iônicas solúveis como o NH_4NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tem baixo ponto de deliquescência, sendo capazes de condensar vapor de água na sua superfície, promovendo o aumento do tamanho da partícula. Se a umidade do ar diminui, o aerossol perde água de condensação para atmosfera, e forma novamente o retículo cristalino (ponto de eflorescência) (REID; SAYER, 2003).

As partículas grossas (2,5 – 10 μm) são geradas por processos mecânicos, possuem curto tempo de residência e tendem a ser depositadas por via seca (DA ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Figura 1: Representação esquemática da distribuição do aerossol em diferentes dimensões (Fonte: FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

1.3. Impactos provenientes do material particulado

1.3.1. Formação de nuvens e clima

A formação de nuvens e a precipitação, além de estarem relacionadas ao ciclo da água, desempenham um papel fundamental no balanço energético da Terra. O calor latente de vaporização que é liberado para atmosfera pela condensação do vapor de água em gotas de água ou cristais de gelo, é responsável por 37% do calor presente na atmosfera. A re-evaporação da água das nuvens consome de volta o calor liberado (ROSENFELD et al., 2008).

Os aerossóis contribuem para reflexão e absorção da radiação solar de maneira direta e indireta. As características dos aerossóis que influenciam no processo de absorção-reflexão são a distribuição de tamanho das partículas e sua composição química.

As partículas hidrofílicas são mais eficientes como núcleos de condensação de nuvens do que as hidrofóbicas, sendo que o caráter hidrofílico de cada partícula irá depender das suas fontes de emissão e conseqüentemente da sua composição química (MONKS et al., 2009).

A capacidade de hidratação de partículas no modo de acumulação (diâmetro aerodinâmico entre 0,1 – 2,5 μm) leva a um aumento do seu tamanho, com conseqüente aumento na capacidade de dispersão da radiação solar e aumento no tempo de residência na atmosfera (IPCC, 2001). O material particulado do modo de acumulação é o principal formador de núcleos de condensação de nuvens, que de maneira indireta promove a reflexão da radiação solar pela diminuição da quantidade de energia solar que chega a superfície da Terra (maior albedo). Portanto alterações naturais ou antropogênicas que produzam ou afetem as partículas de modo de acumulação tem maior impacto sobre o clima ((ROSENFELD et al., 2006).

O material particulado que possui na sua composição química carbono elementar (fuligem) absorve maior quantidade de radiação infravermelha, provocando aquecimento local da atmosfera e aumento do efeito estufa.

1.3.2. Impacto na qualidade do ar e na saúde

O material particulado tem influência direta e indireta na qualidade do ar e na saúde da população. Na tabela 1 são apresentados padrões de qualidade do ar para MP₁₀ e MP_{2,5} adotados pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), União Européia, OMS (Organização Mundial de Saúde) e no Brasil (CONAMA 03 e decreto 59.113 do estado de São Paulo).

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

Organização	Poluente	Concentração
USEPA	MP ₁₀	150 µg m ⁻³
	MP _{2,5}	35 µg m ⁻³
União Européia	MP ₁₀	50 µg m ⁻³
OMS	MP ₁₀	50 µg m ⁻³
	MP _{2,5}	25 µg m ⁻³
Brasil (CONAMA 03)	Partículas inaláveis	250 µg m ⁻³
Decreto do estado de São Paulo (59.133)	MP ₁₀	120 µg m ⁻³
	MP _{2,5}	60 µg m ⁻³

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

No Brasil a lei federal CONAMA 03 e o decreto do estado de São Paulo n° 59.133 de abril de 2003, regem os padrões de qualidade do ar. O Decreto estadual prevê padrões de material particulado mais restritivo do que a esfera federal e procura definir metas para atingir o padrão final, que se aproxima do padrão da OMS.

A dimensão das partículas está diretamente relacionada com seu potencial em afetar a saúde humana. Partículas menores que 10 µm geralmente passam pelas vias aéreas superiores e entram nos pulmões. As possíveis consequências vão de uma simples

irritação na garganta, tosse ou dificuldades para respirar, até morte prematura de pessoas portadoras de doenças cardíacas e pulmonares (EPA, <https://www.cfpub.epa.gov>).

Outro fator importante para determinar a toxicidade do material particulado é sua composição química. Por exemplo, foi demonstrado que a queima da palha da cana-de-açúcar emite para a atmosfera material particulado contendo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, de ação carcinogênica, em concentrações acima daquela recomendada pela Organização Mundial da Saúde (URBAN et al., 2016).

1.4. Fontes de emissão direta e formação secundária do material particulado

O material particulado pode ser emitido para a atmosfera de forma direta (aerossóis primários) ou pode ser formado na atmosfera (aerossóis secundários) por precursores reativos em fase gasosa por reações homogêneas ou heterogêneas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). As emissões diretas e formação secundária são discutidas a seguir.

1.4.1. Potássio, fosfato, cálcio, magnésio, sódio, cloreto e fluoreto

Os íons potássio e fosfato são componentes do citoplasma de plantas, e como consequência da queima de biomassa essas espécies são emitidas de maneira direta para a atmosfera (RAIJ et al., 1996). Um grande aumento na concentração de potássio na água de chuva da cidade de Ribeirão Preto, na época de safra, foi atribuído à prática da queima da palha da cana, antes da colheita manual (COELHO et al., 2011).

Os íons fosfato e potássio também são importantes nutrientes para plantas, e por esse motivo são empregados no solo na forma de fertilizantes agrícolas. No entanto, a quantidade empregada é frequentemente maior do que aquela absorvida pela produção, e o excesso desses íons presentes no solo podem ser deslocados para a atmosfera por meio de processos mecânicos, como a ressuspensão do solo (fração grossa do material particulado).

Nos anos de 1980 foi sugerido que o íon potássio poderia ser um marcador químico de queima de biomassa em locais onde esta atividade é intensa (ANDREAE, 1983). Recentemente, Urban e colaboradores (2014) demonstraram que em regiões canavieiras esse íon também tem como fonte relevante a ressuspensão do solo, sendo, portanto, ineficiente como marcador de queima de biomassa de forma isolada no material

particulado total em suspensão. No entanto, no caso do material fino, o potássio se correlacionou linearmente com levoglucosano (marcador específico para queima de biomassa), demonstrando que nesse caso pode ser um eficiente marcador de queima de biomassa.

O solo é naturalmente rico em espécies como cálcio e magnésio, que por processos mecânicos também são dispersas para a atmosfera de forma direta como parte do material particulado grosso. O íon cálcio é o principal marcador de ressuspensão do solo na fração grossa, devido aos processos naturais de formação do solo e também ao processo de calagem, que consiste na correção da acidez do solo por meio da adição de CaCO_3 . A ressuspensão do solo contendo carbonatos e sulfatos de cálcio e magnésio neutraliza pelo menos parcialmente a acidez da atmosfera. Outras fontes antrópicas de emissão direta de Ca^{2+} podem ser a indústria de fabricação de cimento, a queima de combustíveis e de biomassa (BERNER; BERNER, 1996). O carvão pode conter concentrações relativamente elevadas de cálcio (~0,4%) e enxofre (~3%), sendo que o cálcio é encontrado nas cinzas é precipitado pela chuva próximo da fonte, enquanto o enxofre é liberado como gás SO_2 que se dispersa e pode ser transportado por longas distâncias (BERNER e BERNER, 1996).

Em regiões costeiras, os aerossóis marinhos são importantes fontes de íons como sódio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e nitrato para a atmosfera. Aerossóis contendo essas espécies contribuem para a dispersão da luz e para o aumento dos núcleos de condensação de nuvens, principalmente em regiões onde o material particulado possui a origem marinha como principal fonte de sua composição (ALVES, 2005).

Além da fonte marinha, o íon cloreto também possui como fonte de emissão antrópica primária, o processo de fabricação de polímeros como o policloreto de vinila (PVC), a queima de lixo contendo esses materiais, queima de biomassa e de combustíveis (ALVES, 2005).

O íon fluoreto tem como principal fonte de emissão a indústria de revestimentos, tendo sido um grande problema ambiental em países da Europa. A indústria italiana de cerâmicas teve que desenvolver tecnologias de alta eficiência para o controle da emissão dessa espécie (PALMANORI; TIMELLINI, 2002).

1.4.2. Acetato e formiato

O ácido fórmico e acético em fase gasosa podem ser emitidos diretamente pela ação humana pela queima de combustível automotivo, queima de biomassa, atividade industrial, incineração de matéria orgânica, e naturalmente por algumas espécies de vegetação. Existe ainda a emissão direta biogênica (pólen) de sais de ácido acético (17,6 $\mu\text{mol/g}$) e fórmico (1,0 $\mu\text{mol/g}$) em forma de aerossóis em regiões de floresta. Considerando a contribuição desses ácidos orgânicos para a acidificação da água de chuva, tem-se que esse fenômeno não é exclusivo de regiões industrializadas e grandes metrópoles apenas (SOUZA; CARVALHO, 2001).

Os hidrocarbonetos reagem com radicais hidroxila formando aldeídos que podem ser oxidados por diferentes mecanismos a seus respectivos ácidos. Os ácidos carboxílicos também podem ser formados na atmosfera por precursores como alcenos terminais, alcoóis e aldeídos.

Alcenos terminais podem sofrer reação com ozônio gerando aldeídos. A primeira etapa da reação tem como produto um ozonídeo (equação 2). Essa espécie formada é extremamente instável e energética e sofre reação de dissociação espontânea gerando um aldeído e um birradical (equação 3). O birradical pode ser oxidado a aldeído por espécies como NO, NO₂ e SO₂ (DE ANDRADE et al., 2002).

A reação de formaldeído com radicais hidroxila é uma dos principais mecanismos homogêneos de formação de ácidos fórmico (equação 4).

O radical HCO' formado na reação com o radical hidroxila (equação 4), reage com O₂ gerando HO₂' e CO (equação 5), sendo que o radical peroxila também pode reagir com outra molécula de formaldeído formando o radical O₂'CH₂OH (equação 6).

O radical $\text{O}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ pode sofrer dissociação (equação 7), ou reagir com outro radical hidroxila (equação 8).

Os radicais $\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, produzem ácido fórmico (equação 9 e 10).

Existe também a formação de ácido fórmico e acético por processos heterogêneos. Quando o aldeído está em meio aquoso há formação do gem-diol (equação 11) que sofre ataque do radical hidroxila (equação 12), e presença de O_2 produz o ácido carboxílico (equação 13).

Em áreas urbanas durante o dia, as emissões veiculares são as principais fontes primárias de ácido acético, enquanto que o ácido fórmico é formado principalmente por reações fotoquímicas, além das emissões biogênicas primárias (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999).

Esses ácidos carboxílicos em fase gasosa são incorporados aos aerossóis pela coagulação, como por exemplo, com amônia gasosa (equação 14). Além do mecanismo de condensação em uma partícula existente, como carbonato de cálcio, potássio, magnésio ou sódio (equação 15).

1.4.3. Compostos nitrogenados

Nitrogênio gasoso pode ser encontrado na atmosfera em diferentes formas: N₂, NH₃, NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₄, N₂O₃ e N₂O₅. O gás nitrogênio (N₂) é a forma mais abundante, porém não é reativo. Apenas 0,02% do nitrogênio total estão disponíveis para os seres vivos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

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

O nitrogênio reativo é essencial para a agricultura na fabricação de fertilizantes, por essa razão foi desenvolvido o processo de Haber-Bosh (equação 16), que transforma nitrogênio atmosférico em amônia gasosa.

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

Outra maneira de transformar nitrogênio não reativo em espécies reativas ocorre de forma não intencional, isto é, pelo processo de combustão que independe do material utilizado. O calor gerado pela combustão na presença de nitrogênio e oxigênio do ar promove a produção de monóxido de nitrogênio (equação 17).

O monóxido de nitrogênio pode ser rapidamente oxidado pelo ozônio a dióxido de nitrogênio (equação 18) ou por meio de radicais peróxidos (equação 19).

O dióxido de nitrogênio formado na presença de luz solar pode sofrer dissociação, regenerando o monóxido de nitrogênio e produzindo o ozônio (equação 20 e 21).

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

Outra via de formação do radical hidroxila é pela fotodecomposição de compostos carbonílicos em presença de monóxido de nitrogênio (equação 23 e 24).

Os processos oxidativos são extremamente importantes, pois geram moléculas mais solúveis em água, facilitando a remoção por via úmida (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004). Outro ponto importante é a formação de ácidos e aerossóis secundários.

O radical hidroxila está diretamente relacionado com a formação de ácido nítrico na atmosfera (Equação 25) (UGUCIONE; MACHADO; CARDOSO, 2009). Uma vez formado, o ácido pode reagir com alguma espécie básica como, por exemplo, a amônia gasosa, e formar um sal que compõe o material particulado atmosférico (CAETANO-SILVA et al., 2015). O ácido nítrico é um ácido afixo (pressão de vapor 48 mmHg, 20°C), e pode ser absorvido ao material particulado em sua forma ácida (CAETANO-SILVA, et al., 2013).

Durante o período noturno, a conversão do NO_2 a ácido nítrico ocorre via nitrato radicalar. O NO_2 reage com o ozônio produzindo o radical nitrato, que durante a noite é estável, esse radical por sua vez reage com o dióxido de nitrogênio levando à formação do pentóxido de dinitrogênio, que em contato com vapor de água, produz o ácido nítrico (equação 26-28).

O ácido nítrico formado pode ser agregado a aerossóis por condensação em uma partícula pré-existente ou pode reagir com amônia gasosa formando uma nova partícula (equação 29).

1.4.4. Compostos de enxofre

Os compostos de enxofre têm como fonte primária natural as emissões vulcânicas, sendo que essa atividade é responsável por cerca de 15-90 Tg ano⁻¹ de material particulado liberado para a atmosfera. A maior parte desse material tem diâmetro aerodinâmico de aproximadamente 1 µm. Durante a erupção vulcânica ocorre emissão de SO₂, que é precursor do ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico proveniente de erupções vulcânicas produz nucleação homogênea gerando núcleos que se combinam por meio do movimento browniano e coagulando, formando assim os núcleos Aitken, (0,1 a 0,01 µm) (ALVES, 2005).

A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte de SO₂ para a atmosfera, fundamentalmente em termoelétricas, processos industriais e pela queima de combustíveis fósseis. Tempos de exposição relativamente baixos a esse gás, dependendo da concentração, pode causar brônquio constrição e aumentar os efeitos da asma, principalmente em populações de maior risco como crianças, idosos e asmáticos (EPA-<https://cfpub.epa.gov>). Quando os óxidos de enxofre SO_x (SO₂ e SO₃), reagem na atmosfera formando pequenas partículas como por exemplo de sulfato de amônio, estas podem penetrar profundamente nos pulmões e causar, ou piorar doenças respiratórias.

O dióxido de enxofre reage com HO[·] formando HSO₃[·] (equação 30), que em atmosfera oxidante forma radical HO₂[·] e SO₃ (equação 31). O trióxido de enxofre em fase aquosa gera ácido sulfúrico, principal causador da chuva ácida (equação 32).

O ácido sulfúrico pode ser formado também a partir do ácido sulfuroso. O ácido sulfuroso é formado na atmosfera pela dissolução do dióxido de enxofre com gotículas de água. A reação de oxidação do ácido sulfuroso em atmosfera não poluída é extremamente lenta, mas pode ocorrer rapidamente em atmosfera contendo material particulado rico em íons metálicos. Além do oxigênio atmosférico, existem outros oxidantes que realizam esse processo, como o ozônio (Equação 33), dióxido de nitrogênio (Equação 34) e peróxidos (Equação 35). (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

1.5. Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo

O Brasil possui diversas áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Figura 2), destacando-se o estado de São Paulo com cerca de 50% da produção do país. A prática da queima da palha da cana-de-açúcar para facilitar o corte e evitar acidentes com animais peçonhentos, até recentemente, era amplamente realizada nessa região.

Em 2007, a União da Indústria de Cana de Açúcar (UNICA) juntamente com o governo do estado de São Paulo firmaram um acordo voluntário que produziu o Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo, também denominado “Protocolo Verde”. Esse documento prevê metas mais restritivas do que as impostas pela legislação, levando a antecipação da erradicação da queima de 2021 para 2014 em áreas mecanizáveis, e de 2031 para 2017 nas áreas de difícil acesso de maquinário. Além de propor que a partir de 2007 novas áreas de cultivo somente seriam aceitas com colheita totalmente mecanizada. Atualmente cerca de 84% da colheita de 2013/2014 da cana-de-açúcar no estado de São Paulo foi mecanizada (UNICA- <https://www.unica.com.br>).

Essa alteração na colheita da cana, de manual para mecanizada, deverá alterar as emissões de material particulado para a atmosfera, e precisa ser investigada.

Figura 2: Mapa das principais áreas de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil.

(Fonte: UNICA- www.unica.com.br)

1.6. Cromatografia iônica (CI)

A cromatografia é um termo geral que define técnicas de separação envolvendo processos físico-químicos que regem o equilíbrio dos componentes da amostra entre a fase móvel e estacionária proporcionando assim a separação (EITH et al., 2006).

Entre as técnicas cromatográficas empregadas em colunas há distinção entre os métodos que se baseiam no tipo de interação entre a fase móvel e a estacionária. Um exemplo é a cromatografia de troca iônica, onde ambas as fases são iônicas, havendo a separação dos íons em amostras como sais, ácidos ou bases fortes e fracos (EITH et al., 2006).

Os componentes básicos de um cromatógrafo de troca iônica e suas principais funções são descritos a seguir:

- I. Bomba de alta pressão, que tem como função transportar o eluente e a amostra;
- II. Desgaseificador de eluente, que é responsável pela eliminação de qualquer espécie gasosa presente no mesmo, proporcionando assim menor desgaste da bomba de alta pressão e uma análise com maior repetibilidade e reprodutibilidade;
- III. Válvula de injeção permite que a amostra seja inserida no sistema por meio da alça de amostragem e seja carregada pelo eluente, em fluxo contínuo, para sua separação;
- IV. Pré-coluna ou coluna de guarda, composta do mesmo material da coluna e tem a finalidade de proteger a coluna de eventuais danos;

- V. Coluna de separação, que é responsável pela separação dos componentes da amostra, que ocorre por meio do equilíbrio de troca entre a fase móvel e estacionária (coluna);
- VI. Detector de condutividade, composto por uma célula de dimensões conhecidas contendo dois eletrodos em suas extremidades, um negativo (cátodo) e o outro positivo (ânodo). Quando é aplicada uma diferença de potencial com corrente alternada ocorre à migração dos analitos para seus respectivos polos de acordo com a carga da espécie

O equilíbrio de troca iônica ocorre da seguinte forma:

onde: (A) analito, (E) eluente, (M) fase móvel e (S) fase estacionária.

Esse equilíbrio pode ser descrito por uma constante de equilíbrio termodinâmica (Equação 37). Os fatores que regem esse equilíbrio de separação para as espécies analisadas são: carga, raio iônico de hidratação, polaridade e tipo de interação com a fase móvel. A variação desses fatores é o que influencia para que as espécies iônicas possuam tempos de retenção distintos e, conseqüentemente, obter a separação das espécies (CIOLA, R., 1998).

$$K_{A,E} = [A_S^{x-}]^y \cdot [E_M^{y-}]^x / [A_M^{x-}]^y \cdot [E_S^{y-}]^x \quad (\text{Equação 37})$$

Além disso, existem alguns metais como, por exemplo, cálcio, magnésio e cobre que apresentam fator de retenção similar, ou seja, tempos de retenção próximos e que podem coeluir. Sendo assim, para a separação dessas espécies geralmente se adiciona ao eluente um agente complexante como, por exemplo, o ácido dipicolínico, que leva a um novo equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária, permitindo dessa forma a separação entre esses metais (EITH, et al., 2006).

A condutividade do sistema de cromatografia iônica pode ser dada pela Equação 38:

$$\kappa = K_c / R \quad (\text{Equação 38})$$

Onde κ é a condutividade (Ω^{-1} ou S), K_c é a constante da célula e R é a resistência (Ω).

O detector de condutividade não é seletivo, em alguns tipos de análise se faz necessário utilizar o sistema de supressão química pós-coluna de separação, que tem a finalidade de suprimir a condutividade de fundo (eluente) para detecção e quantificação de analitos em baixas concentrações (EITH et al., 2006).

O sistema de supressão química pode ser utilizado na análise de ânions e cátions, porém, nesse trabalho, o cromatógrafo utilizado traz apenas a supressão para ânions. O sistema de supressão é composto de uma bomba peristáltica responsável pelo transporte independente de água, ácido sulfúrico, eluente ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) com ou sem analitos, e um modulador de supressão que tem como intuito controlar o fluxo das espécies na entrada e na saída da coluna de supressão.

A coluna de supressão química (figura 3) é composta por uma região onde ocorre fluxo de ácido sulfúrico e água (figura 3, região A), e outra região onde acontece apenas o transporte de eluente e analitos (figura 3, região B). Essas regiões são separadas por uma membrana permeável apenas para cátions. O mecanismo de supressão consiste na eliminação dos íons Na^+ e HCO_3^- do eluente por meio da troca do íon H^+ da região ácida pelo íon Na^+ levando a formação de H_2CO_3 (CO_2 e água) na fase móvel e a eliminação do Na^+ . Esse resultado, que pode ser observado em um cromatograma pela diminuição da condutividade de fundo, o que também leva à geração de um pico negativo denominado “water dip”. Esse pico apresenta baixa condutividade em relação à linha de base por causa do rápido deslocamento do equilíbrio na forma de água e dióxido de carbono, que em seguida é restaurado. (ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 1994).

Figura 3: Mecanismo de supressão química para análise de ânions (fonte: ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 1994).

A linha de base não tem condutividade igual a da água purificada por causa da pequena quantidade de H^+ gerada pelo equilíbrio do ácido carbônico. No entanto, isso não ocorre em equipamentos que tem modulador de supressão de CO_2 , pois nesse caso o gás é eliminado (EITH, et al., 2006).

A ordem de eluição das espécies aniônica analisadas é: $F^- \Rightarrow C_2H_3O_3^- \Rightarrow H_3CCOO^- \Rightarrow HCOO^- \Rightarrow Cl^- \Rightarrow NO_2^- \Rightarrow NO_3^- \Rightarrow PO_4^{3-} \Rightarrow SO_4^{2-} \Rightarrow C_2O_4^{2-}$. O fluoreto é um íon monovalente de menor raio iônico, portanto, tem menor carga e menor superfície de contato como consequência possui menor interação com a coluna e menor tempo de eluição. Os íons glicolato, acetato e formiato possuem a mesma carga e tem relativamente à mesma superfície de contato, o que difere no tempo de eluição dessas espécies é a disponibilidade que se encontra a carga. O glicolato tem duas estruturas de ressonância e uma estrutura de rearranjo, portanto, a carga dessa espécie está mais estabilizada e menos disponível que no caso do acetato e formiato. Por sua vez, o acetato difere na retenção em relação ao formiato pelo acréscimo de um carbono na cadeia que faz com que a molécula tenha uma superfície de contato mais apolar que o formiato.

O íon cloreto tem alta eletronegatividade, o que contribui para um maior tempo de eluição quando comparado com as espécies orgânicas. O nitrito também possui alta eletronegatividade, porém possui maior raio iônico que o cloreto por isso tem tempo de eluição maior. O nitrato, por conseguinte também possui maior raio e maior eletronegatividade que o nitrito.

O íon fosfato no tampão de bicarbonato e carbonato (pH ~ 11) se encontra na forma de HPO_4^{2-} , e devido à carga elui depois do nitrato. O átomo de fósforo (HPO_4^{2-}) é mais positivo, devido ao efeito indutivo do grupo OH, que provoca uma diminuição na sua área superficial, o que leva a eluição dessa espécie antes do íon sulfato.

O íon oxalato possui maior área superficial que sulfato, e como consequência tem maior tempo de eluição, devido à interação com os grupos da coluna.

Na coluna de cátions o tempo de retenção dos íons analisados é $Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$. Os íons monovalentes possuem tempos de eluição diferentes, devido à diferença de raio iônico entre eles, sendo que para o Na^+ o raio é de 98 pm, enquanto para o NH_4^+ e K^+ os raios são 138 e 151 pm, respectivamente. Portanto quanto maior o raio iônico maior a interação deste íon com os grupos aniônicos da coluna e maior tempo de eluição.

No caso dos íons bivalentes, o raio iônico do Ca^{2+} (106 pm) é maior que do Mg^{2+} (78 pm), e espera-se que o cálcio tenha um tempo de eluição superior ao do magnésio.

Porém isso não ocorre devido à adição do ácido dipicolínico ao eluente, que é responsável pela formação de complexos com ambos os íons bivalentes. Desta forma, a cinética e as constantes de equilíbrio destes íons no complexo são diferentes, o que acarreta a separação dos mesmos com os tempos de eluição com a sequência de eluição invertida (LI et al., 2015).

1.7. Análise exploratória

Os métodos quimiométricos de análise multivariada são utilizados principalmente para identificar semelhanças ou diferenças entre amostras e, dessa forma, agrupá-las e classificá-las, além de proporcionar o reconhecimento se determinado conjunto de dados é significativo para identificar essas diferenças e semelhanças.

As informações contidas nas n componentes principais não necessariamente são todas relevantes, portanto de acordo com a variância acumulada podemos determinar qual n primeiras componentes possuem informações relevantes, sendo que nesse momento a dimensionalidade é reduzida. Esse conjunto de componentes principais relevantes é chamado de dimensionalidade intrínseca (A) (FERREIRA, 2015).

Na matriz de peso, os valores variam de +1 e -1 e são os cossenos dos ângulos entre as componentes principais e os eixos das variáveis originais. Assim, “valores absolutos altos para esses pesos indicam altas correlações (coeficientes), ou seja, o ângulo entre o eixo da componente principal e a variável é pequeno ($\cos \theta = \pm 1$, para $\theta = 0$ ou 180°)” (FERREIRA, 2015, p.118). Essa redução da dimensionalidade do sistema ocorre devido às variações sistemáticas presentes nos dados que foram concentradas em um menor número de eixos.

A decomposição da matriz $\mathbf{X}$ no produto $\mathbf{TL}^T$ acontece por meio de algoritmos matemáticos, onde $\mathbf{T}$ é a matriz de escores e $\mathbf{L}$ a matriz de peso, nos quais existem três métodos diferentes para realizar essa decomposição, que são: (I) Decomposição por Valores Singulares – SVD; (II) Diagonalização da matriz de correlação (ou variância covariância) e (III) Algoritmo (NIPALS *Non-linear Iterative Partial Least-Squares*) (FERREIRA, 2015).

O método utilizado nesse trabalho foi o algoritmo NIPALS, portanto, a discussão será focada nesse método. A vantagem desse método é que os vetores de escores e pesos são calculados “iterativamente”, um por vez, que faz com que se possa escolher o número

de componentes principais sem que haja a necessidade de terminar o cálculo de todas. O segundo ponto vantajoso é que esse método não calcula a matriz de variância-covariância (FERREIRA, 2015).

O processo iterativo descrito pelo algoritmo NIPALS é iniciado com uma primeira estimativa dos escores para a primeira componente principal. Em seguida utilizando o valor de escores da primeira componente se calcula o autovalor: $\mathbf{T}^T \mathbf{T} = (\mathbf{U} \mathbf{S})^T (\mathbf{U} \mathbf{S}) = \mathbf{S}^T \mathbf{U}^T \mathbf{U} \mathbf{S} = \mathbf{S}^T \mathbf{S} = \mathbf{\Lambda}$, onde $\mathbf{T}$ é a matriz dos escores, $\mathbf{S}$ é a matriz de valores singulares e $\mathbf{\Lambda}$ é a matriz de autovalores. “Com esses mesmo escores, podem-se calcular os pesos que são usados para estimar novos escores, e o processo é repetido até à convergência dos autovalores” (FERREIRA, 2015, p.140).

As componentes principais podem ser submetidas a rotações, com o objetivo de aumentar o peso das variáveis que tem maior correlação e diminuir o peso das variáveis que possuem menor correlação, sem que ocorra a perda de ajuste ou de informação das componentes. A rotação mais utilizada é a varimax que consiste na rotação das componentes principais em torno da origem, onde o efeito é a redistribuição da variância das primeiras componentes para as últimas para obter resultados com padrões mais simples e facilitar a interpretação dos dados, além de explicar a máxima variância possível (FERREIRA, 2015).

2. Objetivo

O objetivo global deste trabalho foi determinar a concentração das espécies químicas majoritárias solúveis em fase aquosa, e a massa do material particulado atmosférico grosso e fino coletados no campus da USP de Ribeirão Preto no período de março de 2015 a fevereiro de 2016. O conhecimento desses parâmetros poderá trazer subsídios para melhor entender as principais fontes de emissão de MP na região e suas intensidades.

Os objetivos específicos foram:

- a) Avaliar a eficiência do processo de extração dos íons majoritários em meio aquoso;
- b) Avaliar a homogeneidade da distribuição das partículas amostradas na superfície das membranas;
- c) Comparar a dimensão de corte das partículas atmosféricas amostradas com o sistema utilizado neste trabalho com o sistema Stacked Filter Unit (SFU), utilizado pela *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (USA- EPA);
- d) Avaliar a composição química dos íons solúveis em fase aquosa no material particulado fino e grosso coletados durante 24 horas durante 1 ano, além de avaliar as possíveis variações nos períodos diurno e noturno;
- e) Comparar as concentrações dos íons solúveis em fase aquosa obtidos neste trabalho com aquelas obtidas em outros trabalhos realizados na cidade de Araraquara.

3. Parte experimental

3.1. Amostragem

3.1.1. Sítio amostral

O sítio de amostragem está localizado no campus da Universidade de São Paulo, na cidade de Ribeirão Preto (figura 4), a 313 km da capital. Ribeirão Preto ($21^{\circ}10'42''$ S e $47^{\circ}48'24''$ W), tem altitude média 546 m acima do nível do mar, e está a aproximadamente 400 km do litoral. A área total do município é de 650 km², tendo aproximadamente 50% (320 km²) de zona rural. A cidade possui clima tropical caracterizado por verão chuvoso e inverno seco com temperatura média anual de 26°C, e precipitação pluviométrica média anual de 1.426 mm (Arquivo público - <http://www.arquivopublico.ribeiraopreto.sp.gov.br.>).

Figura 4: Cidade de Ribeirão Preto - SP.

O estado de São Paulo apresenta cultivo intensivo de cana de açúcar, que soma aproximadamente 50% da produção do país (UNICA, 2014- www.unica.com.br). A principal atividade econômica da cidade de Ribeirão Preto é baseada no cultivo e processamento da cana de açúcar. O período de safra é relativamente variável, podendo iniciar em abril e finalizar em novembro, neste trabalho optou-se por considerar os períodos de safra/entressafra coincidentes com o regime de chuvas. Portanto, o período de safra foi considerado como sendo de abril a outubro (seco) e de entressafra de novembro a março (chuvoso).

3.1.2. Sistema de amostragem e amostrador

O sistema de amostragem de material particulado é composto por uma bomba de vácuo da marca Motorex (modelo DOA-V722-AA), com vazão de 31 L min^{-1} , pressão máxima de 4,14 bar com silenciador, acoplada a um medidor de volume, que por sua vez, é conectado ao amostrador.

O amostrador foi construído em Teflon® (PTFE), na oficina de precisão do campus da USP de Ribeirão Preto, sendo este composto de 4 estágios para permitir o uso de até 4 membranas (figura 5). No primeiro estágio foi utilizado membranas de polycarbonato (TCTP, 47 mm, porosidade $10 \mu\text{m}$) para coleta de material particulado grosso; segundo estágio membranas de Teflon® (PTFE, 47 mm, porosidade de $1 \mu\text{m}$) para coleta de material particulado fino. Nos terceiro e quarto estágios foram utilizados membranas de celulose (47 mm) com tratamento para amostragem de gases ácidos e básicos, respectivamente. As análises das amostras coletadas no terceiro e quarto estágio serão realizadas futuramente.

A figura 6 mostra uma foto do amostrador de teflon montado e desmontado, e o local onde este foi suspenso do solo até aproximadamente 1,75 m de altura, para evitar contaminação pela ressuspensão direta do solo. Uma garrafa PET cortada foi colocada sobre o amostrador para não molhar o sistema em caso de chuva. O abrigo junto ao solo foi usado para proteger a bomba e o contador de volume. Os resultados referentes aos estágios 1 e 2 são discutidos neste trabalho.

Figura 5: Esquema do amostrador tipo holder (filter Pack) usado nas amostragens de material particulado e gases (Fonte: adaptado de DA ROCHA, 2003).

Figura 6: Amostrador desmontado (A), montado (B) e sistema de amostragem no campo (C).

3.1.3. Estratégia amostral

Foram realizadas amostragens de material particulado fino e grosso, de março de 2015 até fevereiro de 2016, uma vez por semana durante um período de 24 h no campus da USP de Ribeirão Preto.

Também foram realizadas coletas no período diurno (7 - 19 h) e noturno (19 - 7 h) por três dias consecutivos (31/08, 01 e 02/09/15) durante o período seco/safra, e outros três dias (01, 02 e 03/03/16) no período chuvoso/entressafra da cana de açúcar.

3.1.4. Preparação das membranas

As membranas de Teflon® foram lavadas individualmente no próprio sistema de amostragem passando água ultrapura (Milli-Q® > 18MΩ.cm) de 20 em 20 mL até atingir 100 mL. Em cada alíquota foi realizada a análise dos ânions majoritários, sendo que na última alíquota, os sinais cromatográficos ficaram abaixo do limite de detecção. A análise do branco foi realizada para 3 membranas.

No caso das membranas de polycarbonato, primeiramente foi necessário inseri-las em 100 mL de água ultrapura da noite para o dia (12 h). Após esse período, cada membrana foi lavada com alíquotas de 20 mL até atingir 100 mL, sendo realizado o mesmo tipo de análise descrito para as membranas de Teflon®.

Todas as membranas preparadas foram embaladas individualmente em sacos plásticos até o uso. Após a coleta, as membranas contendo as amostras foram dobradas ao meio, ensacadas individualmente e armazenadas em freezer a -22 °C.

3.1.5. Extração

O processo de extração dos íons das amostras de material particulado consistiu em cortar as membranas (polycarbonato e Teflon®) com tesoura em pequenas porções para facilitar a extração, e posteriormente, colocá-las dentro de tubos de centrifuga de polietileno de 5 mL. No tubo foram adicionados 200 µL de 2- propanol, para diminuir o caráter hidrofóbico da membrana, e 5,00 mL de água ultrapura.

Em seguida, os tubos contendo as membranas foram colocados em agitador mecânico horizontal EL560- velocidade de 40 rpm durante cerca de 40 minutos em temperatura ambiente. Os extratos foram filtrados em membrana de polietersulfona 0,2 µm de porosidade (Sartorius). Esse procedimento é essencial para evitar obstrução da coluna cromatográfica durante a análise das amostras (DA ROCHA, 2003).

3.2. Análises

3.2.1. Cromatografia Iônica (CI)

Os íons majoritários foram determinados utilizando cromatógrafo de troca iônica Methrom Pensalab Compacto 881 com detector de condutividade. Para análise de cátions foi utilizada coluna para cátions modelo METROSEP C 4-150/4.0, com eluente 1,7 mmol.L⁻¹ de ácido nítrico (J.T. Baker) e 0,7 mmol.L⁻¹ de ácido dipicolínico (Sigma-Aldrich). Para ânions, foi a METROSEP A SUPP 5, com dimensão de 250X4 mm, sendo a solução eluente de 3,2 mmol.L⁻¹ de Na₂CO₃ (J.T. Baker) e 1,0 mmol.L⁻¹ de NaHCO₃ (Sigma-Aldrich). As curvas analíticas foram construídas utilizando padrões certificados da marca Sigma-Aldrich próprios para cromatografia iônica. Para a análise de ânions a supressão química foi realizada utilizando H₂SO₄ (J.T. Baker), com a finalidade de diminuir a condutividade de fundo.

3.2.2. Gravimetria

Para as análises gravimétricas, as membranas foram expostas ao ambiente da sala de balanças por um período de 24 h antes da pesagem. Para determinação da massa, as membranas foram pesadas antes e depois da amostragem de acordo com o protocolo internacional ISO/CD 15767 (OLIVEIRA et al., 2013). Foi utilizada a balança Mettler Toledo AX26, com exatidão de 1 µg e capacidade máxima de 22 g. Essas pesagens foram realizadas em colaboração com o Prof. Bernardino Ribeiro de Figueiredo e a pós-doutoranda Cátia Vanessa Maio Gonçalves no Instituto de Geociências da UNICAMP, e em colaboração com o Prof. Arnaldo Alves Cardoso e sua aluna de doutorado Michele Lima Souza do Instituto de Química da UNESP-Araraquara.

3.2.3. Teste de recuperação

Os ensaios de recuperação foram realizados em triplicata com as membranas de polycarbonato e Teflon, com o objetivo de avaliar a efetividade do método de extração empregado.

O ensaio consistiu primeiramente na preparação da solução de fortificação, a partir de padrões contendo todos os íons majoritários. Posteriormente, as membranas

previamente limpas e secas foram apoiadas na parte superior de um béquer de 10 mL, sendo adicionados 100 µL da solução de fortificação em toda a sua superfície. As membranas fortificadas foram mantidas em capela de fluxo laminar durante 3 h. Em seguida, estas foram cortadas, extraídas e analisadas por cromatografia de troca iônica, de acordo com o procedimento descrito acima.

As concentrações teóricas ($\mu\text{mol L}^{-1}$) das espécies no extrato foram: Na^+ (12,5); NH_4^+ (26,2); K^+ (28,0); Ca^{2+} (9,5); Mg^{2+} (8,0); F^- (3,5); $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$ (4,7); H_3CCOO^- (22,0); HCOO^- (35,0); Cl^- (18,0); NO_2^- (7,0); NO_3^- (22,0); PO_4^{3-} (7,0) e SO_4^{2-} (15,0). Essas concentrações correspondem a cerca de 30-75% da curva analítica elaborada para cada espécie.

3.2.4. Teste de homogeneidade

O teste de homogeneidade consistiu em avaliar se a dispersão do material particulado atmosférico coletado sobre a membrana se dá de maneira uniforme. Esse teste foi realizado para as membranas de PTFE (MP fino) e TCTP (MP grosso) após amostragem de 24 h, sendo utilizados dois métodos de partição. No primeiro método (A) as membranas foram cortadas aproximadamente ao meio e tratadas separadamente. No segundo método (B), as membranas foram cortadas em oito partes, sendo que as partes ímpares e pares foram agrupadas separadamente gerando duas porções de membrana (Figura 7).

Os cálculos da concentração de cada espécie em ng m^{-3} foram realizados de acordo com a Equação 39. Cada porção foi pesada para calcular exatamente a porção relativa a cada uma das partes, sendo em seguida efetuada a extração (volume 5,2 mL) e separada das respectivas partes para análise. Uma vez obtida a concentração molar para cada parte, a massa de cada porção foi calculada. Tendo conhecimento do volume total de ar que passou pelo sistema, foi possível calcular o volume correspondente de cada porção cortada da membrana.

$$C_{\text{porção}} = (C_{\text{média}} \cdot V_{\text{extração}} \cdot \text{MM}) / (V_{\text{total}} \cdot (M_{\text{porção}} / M_{\text{total}})) \quad (\text{Equação 39})$$

Onde $C_{\text{porção}}$ é a concentração da porção da membrana (mol.L^{-1}), $C_{\text{média}}$ é a concentração média obtida por meio de análise cromatográfica (mol.L^{-1}), $V_{\text{extração}}$ é o volume de extração (0,0052 L), MM é a massa molecular da espécie analisada, V_{total} é o

volume de ar total (m^{-3}), $M_{\text{porção}}$ é a massa da porção A ou B, e M_{total} é a massa da membrana inteira, após amostragem.

Figura 7: Diagrama representativo dos diferentes métodos de partição adotados no teste de homogeneidade.

4.1. Parte Analítica

4.1.1. Curva analítica

As curvas analíticas foram construídas utilizando padrões certificados, marca Sigma-Aldrich próprios para cromatografia iônica. A Figura 8 mostra um exemplo de cromatograma para uma solução padrão de ânions (Figura 8A) e de cátions (Figura 8B). As Figuras 9 e 10 mostram as curvas analíticas para todas as espécies analisadas neste trabalho. O coeficiente de correlação linear (r) foi $\geq 0,9986$.

Figura 8: Exemplos de cromatogramas de padrões de (A) ânions e (B) cátions.

Figura 9: Curvas analíticas para os ânions analisados neste trabalho.

Figura 10: Curvas analíticas para os cátions analisados neste trabalho.

4.1.2. Limites de quantificação e detecção

Os limites de detecção e quantificação das espécies analisadas foram determinados utilizando o método da relação sinal ruído de 1:10 para o limite de quantificação e de 1:3 para o limite de detecção (Tabela 2, RIBANI et al., 2004).

Tabela 2: Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) para os íons estudados

Espécies	Limite de Quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de Detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Na^+	0,094	0,028
NH_4^+	0,076	0,023
K^+	0,084	0,025
Ca^{2+}	0,081	0,024
Mg^{2+}	0,141	0,042
F^-	0,005	0,002
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	0,024	0,007
H_3CCOO^-	0,060	0,018
HCOO^-	0,072	0,022
Cl^-	0,025	0,007
NO_2^-	0,019	0,006
NO_3^-	0,032	0,009
PO_4^{3-}	0,009	0,003
SO_4^{2-}	0,020	0,006
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,024	0,007

4.1.3. Teste de recuperação

Foram realizados ensaios de recuperação em triplicata com as membranas de polycarbonato e Teflon fortificadas com soluções padrões nas concentrações citadas na parte experimental. O percentual de recuperação dos íons majoritários (Figura 11) para ambas as membranas foi próximo de 100%, o desvio padrão relativo em relação a concentração média teórica da solução de referência foi inferior a 15%, como preconizado pela ANVISA (ANVISA - <http://portal.anvisa.gov.br>).

Figura 11: Percentual dos ensaios de recuperação (n=3) realizado com padrões dos íons majoritários em fase aquosa: (A) membrana de polycarbonato e (B) membrana de Teflon.

4.1.4. Teste de homogeneidade da coleta de MP

Quatro amostras de material particulado foram coletadas durante 24 h, sendo posteriormente cortadas em 2 ou 8 partes antes da etapa de extração e análise. Os resultados das concentrações iônicas para cada parte estão mostrados nas Figuras 12 e 13. De maneira geral, houve boa homogeneidade nos resultados obtidos tanto para o corte em 2 partes como para 8 partes. As maiores diferenças entre as partes das membranas foram observadas para os íons formiato e sódio para o material grosso, que poderiam ser justificadas pelas variações que ocorrem na preparação e análise do material. No caso do material particulado fino também houve boa concordância na concentração dos íons, independentemente do modo de partição da membrana.

Esses resultados demonstram que o equipamento utilizado na amostragem produz uma distribuição homogênea tanto das partículas grossas como das finas em toda superfície da membrana. Outro ponto relevante é que os resultados da composição

química desse material fracionado em partes, também mostrou que houve boa precisão por parte do analista e do método analítico.

MP- grosso

Figura 12: Concentrações dos principais íons analisados no material particulado grosso coletados em membrana de policarbonato posteriormente cortada em 2 ou 8 partes.

MP- fino

Figura 13: Concentrações dos principais íons analisados no material particulado fino coletados em membrana de Teflon posteriormente cortada em 2 ou 8 partes.

4.1.5. Comparação analítica

O sistema *Stacked Filter Unit* (SFU, Figura 14) é um amostrador dicotômico composto por uma bomba de vácuo, medidor de volume e um *inlet* (Figura 14A) com um ciclone e uma pastilha de pré-impactação (Figura 14B) que tem dimensões estabelecidas para desempenhar a função de impactar partículas que possuem diâmetro aerodinâmico superior de 10 μm . Com esse sistema é possível coletar separadamente as frações grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) e frações finas ($\text{MP}_{\leq 2,5}$) do material particulado. Esse sistema é consolidado pela EPA e empregado na coleta de material particulado por diversos autores (BOUROTTE et al., 2007; HOPKE et al., 1997). O amostrador foi cedido por empréstimo pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, por meio da pesquisadora Prof^a Dr^a Maria Cristina Forti.

Figura 14: Representação do sistema SFU, (A) amostrador dicotômico, (B) zoom do ciclone e pastilha de pré-impactação (Fonte: Adaptada - FERREIRA, 2012).

O objetivo da utilização do amostrador dicotômico foi de avaliar a eficiência de separação entre a fração grossa e fina em relação ao amostrador de Teflon, utilizado nesse trabalho, desenvolvido segundo Da Rocha (2003).

Para comparação foram realizadas amostragens em paralelo com o amostrador dicotômico e Teflon® (n=4). Os parâmetros adotados para coleta foram baseados no método de Hopke (1997), onde o fluxo de bomba de vácuo foi ajustado entre 14 – 16 L min^{-1} com auxílio de uma válvula de controle.

As coletas (n=4) foram realizadas durante 24 h e as membranas foram pesadas antes e depois da coleta. As massas, normalizadas para 1 m^3 de volume de ar, para os dois sistemas estão apresentadas na Tabela 3. Foi calculada a variação da concentração em massa entre os sistemas e o desvio percentual do amostrador de Teflon em relação ao

dicotômico (SFU). A composição química das frações coletadas será posteriormente avaliada.

Tabela 3: Comparação das concentrações em massa obtidas utilizando o sistema SFU e Teflon empregado nesse trabalho

Data	SFU ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Sequencial ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Δ (SFU – Teflon)	Desvio *
Fração Grossa				
18.04.16	6,2	3,8	2,4	-39%
28.04.16	4,6	3,3	1,3	-28%
02.05.16	6,4	6,6	-0,2	+3%
04.05.16	12,1	15,0	-2,9	+24%
Fração Fina				
18.04.16	10,1	7,3	2,8	-28%
28.04.16	4,4	4,2	0,2	-5%
02.05.16	3,9	4,1	-0,2	+5%
04.05.16	4,0	3,8	-0,2	+5%

(*) Desvio percentual do amostrador de amostrador sequencial em relação ao sistema SFU.

No caso do material grosso foram observadas as maiores diferenças das massas entre os dois sistemas, tanto para mais como para menos, não sendo observado um padrão de variação consistente no amostrador de Teflon®. Na fração fina os desvios entre os sistemas foram menores, com exceção de uma amostra. Isso implica numa maior homogeneidade da distribuição do material fino no ar após o impacto do material particulado $> 10 \mu\text{m}$ na primeira membrana.

É importante notar que o número de amostras foi pequeno e, portanto, será necessário ampliar a amostragem para melhor comparar a faixa de distribuição de tamanho do material particulado no amostrador de Teflon® com relação ao dicotômetro.

4.2. Análise Gravimétrica

A concentração de material particulado na atmosfera está diretamente relacionada com a intensidade de emissão e o mecanismo de deposição, que por sua vez é influenciado pelas condições meteorológicas (OLIVEIRA, et al. 2013). As amostras deste trabalho foram coletadas no período de menor intensidade de chuva, até mesmo durante a estação chuvosa, para evitar a remoção do MP pela chuva, além de tentar minimizar a influência da umidade do ar sobre o material particulado coletado. Os resultados da análise gravimétrica para o período seco e chuvoso são mostrados na Figura 15.

Figura 15: Concentração em massa do material particulado atmosférico coletado no período de seco/safra e chuvoso/entressafra para o material grosso (A) e material fino (B).

Em termos de massa total coletada, a fração grossa do material particulado é predominante com 53 – 75%. Isso já era esperado, por que as partículas que compõem o material grosso são formadas por processos mecânicos que geram partículas com maior massa.

A concentração média de material particulado na fração grossa durante o período seco/safra e chuvoso/entressafra foi de $21,7 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ e $7,0 \pm 3,8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (Figura 15A). Essa variação significativa na massa de material grosso pode ser atribuída à maior ressuspensão do solo, que ocorre pelo uso de maquinário agrícola e pelo transporte da cana em rodovias não pavimentadas. Há também a possibilidade de a ressuspensão do solo ocorrer de maneira natural, pelos ventos, sendo que no período de chuva, pode haver uma diminuição dessa ressuspensão devido à maior umidade do solo.

Na fração fina, a concentração média de material particulado no período seco/safra foi de $10,8 \pm 4,8 \mu\text{g m}^{-3}$, que é significativamente maior que no chuvoso/entressafra de $4,0 \pm 1,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (teste-t; $P=0,05$; Figura 15B). As principais fontes de emissão direta de material particulado fino e de seus precursores são a queima de biomassa (que na época de safra é mais intensa) e a emissão veicular, que pode aumentar devido ao aumento do uso de veículos e maquinário agrícola (GRAHAM; BELISLE; BAAS, 2008). Além disso, no período de entressafra há um maior número de eventos de chuva, o que pode diminuir a concentração de material particulado na atmosfera.

A composição química das frações fina e grossa nos períodos seco/safra e chuvoso/entressafra também foi avaliada. O íon oxalato foi quantificado, porém os resultados não foram apresentados. Isso porque durante a amostragem, foi inserido um filtro de celulose impregnado com ácido oxálico para coleta de gases (resultados não mostrados), que pode ter contaminado os outros filtros durante a amostragem.

No material grosso, especialmente no período seco/safra, os íons nitrato, sulfato, cálcio, sódio e potássio apresentam a maior massa (Figura 16A). As possíveis origens desses íons são a ressuspensão do solo, o uso de fertilizantes e calagem do solo, além da condensação de ácido nítrico no material particulado grosso (CAETANO-SILVA et al., 2013). Essas espécies continuam a ser majoritárias no MP grosso, no período chuvoso/entressafra, com a diminuição das suas respectivas massas. Na época chuvosa, a variabilidade entre as concentrações de diferentes amostras é menor, possivelmente por causa da umidade do solo.

Na fração fina do material particulado destacam-se com maior massa os íons sulfato, potássio, nitrato e amônio (Figura 16B). O sulfato tem como principais fontes de emissão e geração de precursores, a queima de biomassa e de combustível fóssil. A emissão de SO_x leva a formação de ácido sulfúrico, que pode ser neutralizado pela amônia formando sulfato de amônio. A grande diferença de massa de material fino no período de safra e entressafra para os íons NO_3^- e K^+ indica que ainda há uma importante queima de biomassa no período seco/safra.

Figura 16: Massa correspondente aos íons analisados no material particulado coletado no período seco/safra e chuvoso/entressafra da cana de açúcar: (A) MP grosso e (B) MP fino.

4.3. Comportamento diurno e noturno

As concentrações médias e os desvios padrões das espécies analisadas durante o período diurno (7-19 h) e noturno (19-7 h), na estação seca/safra e chuvosa/entressafra, durante três dias consecutivos, estão apresentados na Figura 17.

Os desvios padrões relativos no período da safra variaram de 1 a 48%, e na entressafra de 7 a 75%, sendo que as maiores variações ocorreram principalmente no período noturno. Esses elevados desvios padrões demonstraram a grande variabilidade nas fontes de emissão, na formação de partículas secundárias, assim como nas condições meteorológicas.

O material particulado grosso coletado no período noturno na época de seca/safra apresentou as maiores concentrações médias dos íons, com exceção do formiato e potássio. Já na entressafra, as diferenças nas concentrações das espécies no período noturno e diurno foram menos marcantes (Figura 17). No caso do material fino na estação seca/safra, o que mais chamou a atenção foram os íons sulfato e nitrato, com predominância no período diurno, possivelmente devido a uma maior formação fotoquímica. Outro ponto relevante, é que as concentrações de sulfato e nitrato foram mais elevadas na estação seca/safra do que na chuvosa/entressafra, indicando uma importante fonte da queima de biomassa. O potássio na fração fina apresentou maior concentração no período diurno, possivelmente devido a queimas urbanas, incêndios florestais e da queima do bagaço da cana de açúcar na indústria. Um maior número de amostras precisa ser coletados para melhor representatividade.

É importante ressaltar que o número de amostras neste estudo foi pequeno, havendo necessidade de aumentar o espaço amostral para gerar conclusões mais representativas.

Figura 17: Comportamento diurno e noturno do material particulado grosso e fino no período seco/safra e chuvoso/entressafra.

4.4. Amostragem 24 h

A concentração dos diversos íons estudados no material grosso e fino coletados durante 24 h no período de março de 2015 a fevereiro de 2016 estão mostradas na Figura 18 e na Tabela 4. Foram coletadas 50 amostras ao longo de 12 meses, sendo que no caso do material grosso houve um acidente com uma das membranas (14/11/2015) impossibilitando sua análise com confiança.

As concentrações médias das espécies quantificadas nas partículas grossas seguem a seguinte ordem decrescente: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{H}_3\text{CCOO}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NH}_4^+ > \text{HCOO}^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$. Nas partículas finas, a ordem

decrecente das concentrações das espécies é: $\text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{HCOO}^- > \text{H}_3\text{CCOO}^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$.

Os íons fluoreto, glicolato, e nitrito estiveram próximos do limite de quantificação para uma parte significativa das amostras e, portanto, a interpretação dos seus comportamentos ao longo do ano ficou comprometidas, e não foi realizada.

Os resultados mostrados na Figura 18 mostraram maiores concentrações de amônio e sulfato na fração fina ao longo de todo o ano. Já no caso do potássio as maiores concentrações na fração fina foram observadas de julho a outubro, quando a queima de biomassa é mais intensa. Os íons marcadores de ressuspensão do solo, cálcio e magnésio, estiveram presentes em maiores concentrações no material grosso ao longo de todo o ano.

No caso da fração grossa, as maiores concentrações médias em relação à fração fina foram para as espécies: nitrato, cálcio e magnésio (teste-t, $P=0,05$, Tabela 4). Os íons cálcio e magnésio têm como fonte principal a ressuspensão de partículas grossas do solo.

O íon nitrato na fração grossa possui duas origens principais, a ressuspensão do solo contendo fertilizantes, e a absorção de ácido nítrico gasoso, que é facilitada pelo caráter básico dessas partículas provenientes do solo (CAETANO-SILVA et al., 2013). Neste trabalho, a concentração média de nitrato na fração grossa foi cerca do dobro da fração fina. Já para o caso das amostras de Araraquara coletas em 2014 e 2015 não houve diferença marcante na concentração média de nitrato para os dois tamanhos de partículas (SOUZA, 2016). Essa diferença observada entre os dois trabalhos pode ter origem nos diferentes períodos amostrais e diferentes tipos de amostradores utilizados, que será melhor discutida mais adiante.

A maior variação da razão entre o mínimo e máximo para o material fino foi obtido para os íons fosfato e acetato, que variou 3 ordens de magnitude (Tabela 4). No caso do sódio, cloreto, nitrato e sulfato a variação foi de 2 ordens de magnitude, e para os demais, 1 ordem de magnitude. No material grosso também houve uma ampla faixa de concentração dos íons variando de 1 a 4 ordens de magnitude. Esses resultados demonstram a variabilidade da intensidade das fontes de emissão ao longo do ano.

Continuação

Figura 18: Concentração das espécies analisadas no material particulado grosso (■) e fino (□) para amostragem 24 h coletados de março de 2015 a fevereiro de 2016.

Tabela 4: Dados estatísticos do material particulado fino e grosso

Material particulado grosso ng m ⁻³ (n=49)						
Espécies	Média	Mediana	dp	dpr	Mínimo	Máximo
Na ⁺	66,9	42,6	75,9	114%	7,4	431
NH ₄ ⁺	21,9	17,2	31,4	143%	0,25	206
K ⁺	84,4	81,0	41,9	50%	25	252
Ca ²⁺	123,3	111,1	71,6	58%	18	329
Mg ²⁺	20,9	19,1	10,5	50%	4,9	48
H ₃ CCOO ⁻	29,5	20,1	31,7	108%	0,023	112
HCOO ⁻	18,4	15,3	10,2	55%	6,4	56
Cl ⁻	39,2	33,9	22,2	57%	13	130
NO ₃ ⁻	217,2	207,5	119,3	55%	8,9	482
PO ₄ ³⁻	24,9	20,1	30,3	121%	0,01	217
SO ₄ ²⁻	147,4	125,7	108,2	73%	7,3	628
Material particulado fino ng m ⁻³ (n=50)						
Espécies	Média	Mediana	dp	dpr	Mínimo	Máximo
Na ⁺	41,6	30,9	38,8	93%	5,4	250
NH ₄ ⁺	134,9	122,4	81,9	61%	13	318
K ⁺	148,9	105,5	129,3	87%	16	520
Ca ²⁺	70,2	53,8	49,2	70%	11	199
Mg ²⁺	8,5	6,5	5,9	69%	1,4	28
H ₃ CCOO ⁻	17,1	11,3	17,9	104%	0,024	65
HCOO ⁻	21,3	18,5	10,3	48%	6,3	54
Cl ⁻	22,4	16	19,7	88%	6	109
NO ₃ ⁻	124,4	98,4	101,8	82%	1,6	452
PO ₄ ³⁻	13,8	11,5	9,2	67%	0,01	38
SO ₄ ²⁻	502	435,6	305,9	61%	27	1356

O material fino apresentou concentrações médias significativamente maiores do que o material grosso (teste-t; P= 0,05) para as seguintes espécies: sulfato, potássio, e amônio (Tabela 4). Esse comportamento pode ser explicado pelas emissões diretas pela queima de biomassa e formação secundária de ácido sulfúrico. Na fração fina do material particulado, o potássio tem como fonte principal a queima de biomassa. Já o íon amônio tem como precursor a amônia gasosa, que por sua vez pode ser liberada diretamente por queima de biomassa, pela atividade agropecuária e pelas emissões veiculares (FELIX; CARDOSO, 2004).

O íon sulfato no material particulado fino é principalmente proveniente do ácido sulfúrico em fase gasosa, que reage com amônia formando partículas de (NH₄)₂SO₄. O ácido nítrico é mais volátil do que o ácido sulfúrico, e a reação de neutralização do ácido sulfúrico é cineticamente favorecida em relação à formação de NH₄NO₃. Consequentemente, o ácido nítrico que não reage com a amônia pode ser absorvido pelo material particulado grosso, enquanto o ácido sulfúrico irá predominantemente formar

partículas finas. Esses resultados corroboram com aqueles obtidos para o material particulado coletado na cidade de Araraquara (SOUZA, 2016).

Baseado nos dados históricos de precipitação na cidade de Ribeirão Preto, o período amostral foi dividido como chuvoso de novembro a março (que coincide com a entressafra da cana) e como seco, de abril a outubro (coincidente com a safra da cana).

As possíveis diferenças nas concentrações dos íons estudados em cada período foram avaliadas utilizando a mediana e a média aritmética (Figuras de 19 a 22). O gráfico do tipo *box-plot* é útil para observar a dispersão dos dados durante todo o período amostral, sendo possível identificar o número de amostras ‘atípicas’, que neste estudo foram sempre de valores superiores que a mediana, tanto para a fração fina como para a grossa (Figura 19 e 20). No caso do material fino, observa-se uma maior dispersão dos resultados no período seco/safra, quando ocorre um maior número de focos de queimada. O mesmo não é observado para o material grosso, que mostra dispersão semelhante em ambos os períodos, em detrimento da diferença entre as medianas.

As razões entre as médias aritméticas no período seco/safra e chuvoso/entressafra foram realizadas para as espécies com diferença significativa entre as médias. No caso do material fino as razões variaram de 1,5 a 3,9. As maiores razões foram observadas para os íons nitrato (3,9) e potássio (3,6), demonstrando a importância da queima de biomassa na emissão direta ou na emissão de precursores dessas espécies. Um comportamento similar foi observado em amostras de água de chuva coletadas na cidade de Ribeirão Preto (COELHO et al., 2011).

A ausência de sazonalidade no caso do íon acetato no material fino pode estar relacionada com a emissão veicular ao longo de todo ano. No Brasil, cerca de 50% do combustível veicular é etanol e, portanto, há intensa emissão direta de ácido acético e de seus precursores devido à combustão incompleta ou simples emissão evaporativa. O ácido acético pode ser neutralizado formando assim uma partícula fina (VASCONCELLOS; POOL; CARVALHO, 2005).

No caso do material grosso as razões entre safra e entressafra variaram menos, sendo estas de 1,4 a 2,8. Os íons que tiveram diferença significativa entre os dois períodos foram: sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato e sulfato, possivelmente devido a uma maior ressuspensão do solo por causa do uso de maquinário agrícola e mais tráfego de veículos em vias não pavimentadas durante a safra.

Figura 19: *Box-plot* do material particulado fino no período seco/safra e chuvoso/entressafra.

Figura 20: *Box-plot* do material particulado grosso no período seco/safra e chuvoso/entressafra.

Figura 21: Média aritmética e desvio padrão do material particulado fino no período seco/safra e chuvoso/entressafra. A razão entre as médias de safra e entressafra estão indicadas para as espécies com diferença significativa ($P=0,05$) entre os dois períodos.

Figura 22: Média aritmética e desvio padrão do material particulado grosso no período seco/safra e chuvoso/entressafra. A razão entre as médias de safra e entressafra estão indicadas para as espécies com diferença significativa ($P=0,05$) entre os dois períodos.

4.5. Balanço iônico

Para o estudo do balanço iônico neste trabalho, os seguintes íons foram quantificados: sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio, fluoreto, glicolato, acetato, formiato, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato e sulfato.

A somatória dos ânions *versus* a somatória dos cátions no material particulado grosso e fino está apresentada na Figura 23. A linha tracejada representa a regressão linear onde a somatória dos ânions é numericamente equivalente a somatória dos cátions, com coeficiente angular da reta igual 1. A linha contínua apresenta a regressão linear das amostras analisadas. O coeficiente angular da regressão linear para a fração grossa foi de 0,488 e para a fina foi de 0,766, demonstrando que houve um déficit na identificação e quantificação de espécies aniônicas com relação às catiônicas analisadas. Baseado no coeficiente angular, tem-se que no caso do material particulado grosso (Figura 23A) houve um déficit médio de espécies aniônicas de 51%, comparado com 23% no material fino (Figura 23B). Esse maior déficit de ânions determinados no MP grosso também pode ser evidenciado pela razão entre a somatória dos cátions e dos ânions analisados. Esse cálculo foi feito para cada uma das amostras, e a média geral para a razão $\Sigma \text{cátions} : \Sigma \text{ânions}$ foi de $1,5 \pm 0,5$ para a fração grossa, e $1,3 \pm 0,4$ para a fina. O desvio padrão relativamente elevado demonstra a variabilidade da composição da fração solúvel presente no material particulado.

Figura 23: Somatória de ânions versus cátions no material particulado grosso (n=49) e fino (n=50). A linha tracejada representa o coeficiente angular igual a unidade, e linha contínua se refere à regressão linear das amostras.

As possíveis espécies aniônicas não quantificadas nas análises podem incluir, os íons hidroxila, bicarbonato e carbonato, principalmente no material grosso, que tem

importante fonte de emissão na ressuspensão do solo. Apesar do solo da região ter caráter ácido, a correção do pH por meio da calagem eleva a concentração desses íons que podem ser ressuspensos na atmosfera. Na fração fina provavelmente as espécies aniônicas não quantificadas são substâncias orgânicas de fonte pirogênica e carbonatos, solúveis em fase aquosa. É importante salientar que os íons H^+ (além de outros como Li^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+}) não foram quantificados neste trabalho e, portanto, como a concentração de cátions foi subestimada, poderia haver um déficit de ânions ainda maior que aquele aqui calculado.

Um déficit de ânions também foi observado no material particulado coletado em Araraquara de 2003 a 2004, sendo este de 1,3 para o material grosso e 1,2 para o fino (PATERLINI, 2007). Outro trabalho também com amostragens de aerossol realizadas em Araraquara de 1999 a 2001, identificou uma razão entre cátions e ânions de 1,1 para o MP grosso e 0,7 para o fino (DA ROCHA, 2003). A justificativa apresentada para um valor médio menor que a unidade no material fino foi a presença de concentrações relativamente elevadas dos íons H^+ , não mensurados.

Na água de chuva coletada na cidade de Ribeirão Preto (2005-2006) foi observado um déficit de ânions de aproximadamente 20%, em concordância com este trabalho (COELHO, et al., 2011).

4.6. Razão formiato/acetato (F/A)

As principais fontes de emissão direta de ácido acético e fórmico na forma gasosa são, a queima de biomassa e de combustíveis (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999). Como visto anteriormente, esses gases também podem ser produzidos por diversos tipos de reações secundárias, como, por exemplo, oxidação de metanol e formaldeído, reação de alcanos e alcenos com radical hidroxila, e reação de alcenos com ozônio. (DE ANDRADE et al., 2002).

Os ácidos emitidos diretamente ou gerados por formação secundária podem sofrer diversas modificações na atmosfera. Estes podem ser neutralizados pela reação com amônia gasosa formando partículas finas, podem ser condensados em partículas grossas pré-existentes, além de serem removidos da atmosfera durante os eventos de chuvas.

O valor da razão entre ácido acético e fórmico (F/A) ou entre os sais de acetato e formiato (no caso do material particulado e da água de chuva) pode auxiliar na identificação das suas fontes. Razões maiores que a unidade ($F/A > 1$) indicam a predominância da formação secundária do ácido fórmico, e razões menores ($F/A < 1$)

indicam a prevalência da emissão direta de ácido acético (VASCONCELLOS; POOL; CARVALHO, 2005). É importante lembrar que a formação fotoquímica do ácido fórmico, que irá compor o material particulado, é favorecida cineticamente com relação ao ácido acético. Na Tabela 5 estão apresentadas as razões F/A oriundas de diversos tipos de emissão e sítios amostrais.

Foram estudadas as razões F/A em fase gasosa na atmosfera de túneis da cidade de São Paulo com predominância de veículos leves (Túnel Jânio Quadros) ou pesados (Túnel Maria Maluf). A razão F/A menor que 1 dentro do túnel pode ser explicada pela ausência de reações mediadas pela luz, e, portanto, maior emissão direta de ácido acético do que fórmico. A formação fotoquímica de ácido fórmico em fase gasosa foi bastante rápida fora do túnel levando a razão $F/A = 4,3$ no exterior do túnel de veículos pesados e de $F/A = 2,7$ no exterior do no túnel de veículos leves.

As razões F/A para amostras de gases coletados no campus da UNESP de Araraquara e na cidade de São Paulo foram de 6,9 e 4,3, respectivamente. Apesar da pequena frota automotiva de Araraquara comparada com São Paulo, a disponibilidade de luz solar, e a emissão (direta e de precursores) pela queima de biomassa podem explicar a elevada razão F/A observada em Araraquara (ROCHA; FRANCO; ALLEN; CARDOSO, 2003).

A razão F/A na água da chuva para ambas as cidades de Ribeirão Preto (COELHO et al., 2011) e de São Paulo (FORNARO; GUTZ, 2003) foi de 1,6. Ambos os ácidos e sais de formiato e acetato são solúveis em fase aquosa e, portanto, é de se esperar uma maior predominância nos compostos de um carbono.

O material particulado coletado na cidade de São Paulo apresentou razão F/A de 5,7 comparado com 1,7 nos municípios de Piracicaba e Ribeirão Preto, ambos com uma forte indústria canavieira. Esses resultados indicam que a principal fonte direta e de precursores desses ácidos carboxílicos é a emissão veicular.

A Figura 24 mostra as concentrações de formiato *versus* acetato presentes no material fino deste trabalho, onde a linha contínua representa a razão entre formiato e acetato igual a unidade. Observa-se que 65% das amostras possuem razão maior do que a unidade, demonstrando que a formação secundária do formiato nas amostras aqui estudadas foi predominante, com média de $1,7 \pm 1,1$ (n=40).

Durante o período de safra, 60% das amostras apresentaram a razão F/A maior que a unidade. Apesar da diferença não ser robusta, esse resultado pode ser um indicativo que

a queima de biomassa e as condições meteorológicas podem favorecer a formação fotoquímica de ácido fórmico com relação ao período chuvoso.

Figura 24: Concentração de formiato *versus* acetato no material particulado fino.

Tabela 5: Razão média F/A em fase gasosa, na água de chuva e no material particulado atmosférico fino de diferentes trabalhos

Sítio amostral	Razão F/A	Referência
Fase gasosa		
SP- Túnel JQ- veículos leves - interna	0,2	VASCONCELLOS; POOL; CARVALHO, 2005
SP- Túnel JQ- veículos leves - externa	2,7	
SP- Túnel MM- veículos pesados - interna	0,5	
SP- Túnel MM- veículos pesados - externa	4,3	
Araraquara – campus UNESP	6,9	DA ROCHA et al, 2003
SP- cidade Universitária (USP)	4,3	MONTERO et al., 2001
Água de chuva		
Campus USP – São Paulo	1,6	FORNARO, GUTZ, 2003
Campus USP – Ribeirão Preto -SP	1,6	COELHO et al., 2011
Material particulado fino		
Cidade de São Paulo	5,7	SOUZA et al., 2014
Piracicaba	1,7	
Campus USP – Ribeirão Preto - SP	1,7 ± 1,1	Este trabalho

4.7. Análise multivariada

A análise multivariada dos dados empregando componentes principais (CP) foi realizada com o objetivo de identificar as principais fontes de emissão direta de material particulado, e de precursores que levam a formação secundária do material particulado. Outro objetivo do emprego dessa análise, é avaliar a importância dessas fontes, e verificar se há diferenças significativas entre as emissões que ocorrem no período seco (safra) e no período chuvoso (entressafra).

A análise univariada possui vantagens como a redução da dimensionalidade sem perda de informação, identificação de *outliers*, capacidade de reconhecimento de padrões e correlação de todas as variáveis com os novos eixos das componentes simultaneamente (FERREIRA, 2015).

A análise de componente principal se trata de um método que gera vetores (componentes principais) perpendiculares entre si, que são formados de acordo com a maior variância amostral, reduzindo assim a dimensionalidade. Esses vetores são novos eixos que descrevem informações distintas e relevantes sobre as variáveis e as amostras, sendo estas decompostas em matrizes de pesos e escores, respectivamente.

A matriz de pesos relaciona de forma linear as variáveis com as componentes de análises (CP), portanto, quanto maior o peso de uma variável, melhor a correlação entre a variável e a componente em questão. Sendo assim, se duas ou mais variáveis possuem altas correlações com a componente, espera-se que também tenham alta correlação entre si.

As matrizes com os dados deste trabalho são compostas por 49 e 50 amostras de material particulado grosso e fino, respectivamente, e as variáveis são as concentrações de 11 íons em ng m^{-3} : Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} .

Os dados passaram por pré-tratamento autoescalado de acordo com a Equação 40. As concentrações das espécies apresentaram ordens de magnitude diferentes, e sem o tratamento seria dado maior peso às espécies de maior concentração, independente da sua importância ambiental. Após o pré-tratamento, todas as variáveis passaram a ter a mesma importância relativa.

$$x_{ij}(ae) = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (\text{Equação 40})$$

Onde $x_{ij(ae)}$ é a concentração autoescalada da amostra i na variável j , x_{ij} é a concentração bruta da amostra i na variável j , $\bar{x}$ é a média aritmética das concentrações de todas as amostras na variável j e s_j é o desvio padrão da concentração de todas as amostras para a variável j .

A análise das componentes principais foi realizada utilizando o *software* Pirouette (PIROUETTE®, versão 4.5, rev.1) que emprega o algoritmo *Non-linear Iterative Partial Least-Squares- NIPALS*, com validação cruzada ($P = 0,05$), com rotação Varimax normalizada ($G.L. = 3$). Para montar a matriz, os valores de concentração abaixo do limite de detecção foram substituídos pelos respectivos limites de detecção (FERREIRA, 2015).

Para caracterizar as fontes de emissão do material particulado por análise multivariada foram utilizadas as três primeiras componentes para o MP grosso e fino com variância acumulada de 66,3% e 71,3%, respectivamente (Tabelas 6 e 7). Com as três componentes (novos eixos) houve redução na dimensionalidade de 73%, facilitando a visualização das correlações entre as variáveis simultaneamente, sem perda de informação e sem superestimação do método.

4.7.1. Análise multivariada do material particulado grosso

Na tabela de pesos para o material particulado grosso, a primeira componente explica 43,2% da variância dos dados. Houve correlação entre os íons amônio, cálcio, magnésio, amônio, nitrato e sulfato (Tabela 6). Os íons cálcio e magnésio presentes no material grosso são típicos de ressuspensão do solo, além do sulfato, que em menor grau também pode ter o solo como fonte no material grosso. O íon amônio e nitrato podem estar relacionados ao uso de fertilizantes nitrogenados. Outro ponto relevante é que o ácido nítrico na sua forma volátil pode ser absorvido pelas partículas grossas de origem primária. Esse mesmo tipo de comportamento para o íon nitrato foi observado nos aerossóis coletados na cidade de Araraquara entre os anos de 2014 e 2015 (SOUZA, 2016).

A segunda componente (12,4% da variância) mostra a correlação entre os íons amônio, acetato e formiato. O material particulado grosso, que tem o solo como principal origem, possui características básicas que facilitam a absorção e neutralização de ácidos voláteis, como é o caso do ácido acético e fórmico. O aumento da acidez da partícula num primeiro momento pode favorecer a reação com o gás amônia numa etapa posterior.

A terceira componente (10,7% variância) mostra maior correlação entre os íons amônio, potássio, cloreto e fosfato. Essas espécies fazem parte da constituição do tecido vegetal e, portanto, podem estar associadas com a queima de biomassa.

O gráfico de escores para as duas primeiras componentes de análise do material grosso mostra a separação em dois grupos, identificados pelo período seco (abril-outubro) e chuvoso (novembro – março), havendo uma intersecção entre eles (Figura 17A). O gráfico de pesos (Figura 17-B) mostra que as variáveis que possuem maior influência no período seco/safra, são típicas da ressuspensão do solo. Nessa época há uma maior quantidade de máquinas agrícolas no campo que promovem uma maior ressuspensão do solo, além de haver menor quantidade de chuva. Esse resultado é corroborado com as análises gravimétrica e química realizadas no material grosso deste trabalho, e com o trabalho de Souza (2016), que também observou maiores concentrações de cálcio e magnésio na época de safra em Araraquara.

Tabela 6: Matriz de pesos das componentes principais de análise do material particulado grosso coletado no período de março de 2015 a fevereiro de 2016 (n=49 amostras)

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Na ⁺	0,268	0,111	-0,042
NH ₄ ⁺	0,392	-0,340	-0,432
K ⁺	0,138	-0,117	0,505
Ca ²⁺	0,414	0,026	0,026
Mg ²⁺	0,386	0,006	0,197
H ₃ CCOO ⁻	-0,083	0,695	-0,063
HCOO ⁻	0,233	0,569	-0,025
Cl ⁻	0,148	0,164	0,391
NO ₃ ⁻	0,427	-0,010	0,028
PO ₄ ³⁻	-0,092	-0,151	0,598
SO ₄ ²⁻	0,401	-0,004	0,025
Variância percentual	43,2%	12,4%	10,7%
Variância acumulada	43,2%	55,6%	66,3%
Fonte	Ressuspensão do solo, fertilizantes	Absorção de ácidos voláteis e NH ₃	Queima de biomassa

Figura 25: Análise multivariada por componentes principais no material particulado atmosférico grosso (A) gráfico de escores (n=49 amostras) e (B) gráfico de pesos (n=11 variáveis).

4.7.2. Análise multivariada do material particulado fino

A Tabela 7 apresenta os resultados dos pesos para a análise das três componentes principais para o material particulado fino. A primeira componente (49,3% variância) mostra a correlação entre as variáveis: potássio, cálcio, magnésio, nitrato e fosfato. Essas espécies são constituintes do tecido vegetal, sendo o potássio na fração fina do material particulado o principal marcador de queima de biomassa.

A segunda componente (11,8%) mostra a correlação entre os íons amônio, formiato e sulfato. O crescente emprego de catalisadores automotivos tem aumentado a emissão de amônia durante a queima de combustíveis (KEAN et al., 2009). A fonte veicular do íon amônio é reforçada pelo fato de haver correlação com o íon sulfato, que tem como principal precursor o SO_2 , emitido principalmente por queima de combustíveis fósseis. O ácido sulfúrico produzido por reações fotoquímicas pode reagir com a amônia levando à nucleação de partículas. Esse processo é favorecido cineticamente com relação ao processo de nucleação com o ácido nítrico (SOUZA, 2016).

A oxidação fotoquímica de formaldeído para formar o ácido fórmico é mais rápida do que a reação correspondente para o acetaldeído, reforçando a origem da correlação observada entre formiato e sulfato.

A terceira componente (10,2% variância) correlaciona os íons sódio, acetato e cloreto. Os íons sódio e o cloreto podem ter origem no *spray* marinho, embora a cidade de

Ribeirão Preto esteja distante do mar, essas espécies podem ser carregadas por massas de ar até regiões continentais. O acetato pode ter origem na emissão veicular direta.

Tabela 7: Matriz de pesos das componentes principais de análise do material particulado fino coletado no período de março de 2015 a fevereiro de 2016 (n = 50 amostras)

Variáveis	CP 1	CP 2	CP 3
Na ⁺	-0,065	0,112	0,570
NH ₄ ⁺	-0,102	0,698	-0,116
K ⁺	0,474	0,023	0,007
Ca ²⁺	0,352	0,022	0,101
Mg ²⁺	0,443	-0,007	-0,042
H ₃ CCOO ⁻	-0,058	-0,175	0,629
HCOO ⁻	0,040	0,381	0,271
Cl ⁻	0,110	0,040	0,425
NO ₃ ⁻	0,440	0,025	-0,020
PO ₄ ³⁻	0,474	-0,035	-0,017
SO ₄ ²⁻	0,068	0,566	0,007
Variância percentual	49,3%	11,8%	10,2%
Variância acumulada	49,3%	61,1%	71,3%
Fonte	Queima de biomassa	Emissão veicular e formação fotoquímica	Emissão veicular e aerossóis marinho

Na Figura 26 estão apresentados os gráficos de escores e pesos para as duas primeiras componentes principais para o material particulado fino. O gráfico de escores mostra a separação das amostras referentes ao período de seco/safra em relação a amostras do período chuvoso/entressafra, havendo uma região de intersecção.

Segundo o gráfico de pesos, as variáveis que tem maior contribuição para as amostras do período seco, são referentes à queima de biomassa. Esse resultado contribui para reafirmar aqueles obtidos pela análise química e gravimétrica que mostraram a importância da queima de biomassa durante o período seco. Além da queima da palha da cana que é queimada no campo (em proporção relativamente pequena), ainda há grande queima de biomassa de cana (bagaço) na indústria canavieira, além da queima de urbana e rural que ocorrem predominantemente no período mais seco do ano.

Figura 26: Análise multivariada por componentes principais no material particulado atmosférico fino (A) gráfico de escores (n=50 amostras) e (B) gráfico de pesos (n=11 variáveis).

4.8. Comparações entre regiões canavieiras

As regiões canavieiras do estado de São Paulo estão finalizando o processo de transição entre a colheita manual, que envolvia a queima de palha da cana-de-açúcar e a colheita mecanizada. Vários estudos apontam que o processo de queima da palha da cana emite gases e material particulado para a atmosfera que levam a um importante impacto ambiental e na saúde da população (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004; URBAN et al., 2016). Com a mudança no modo de colheita, há um maior número de maquinário no campo, que poderia contribuir para aumentar a ressuspensão do solo. Outro ponto relevante é que embora a queima da palha da cana não ocorra no campo, o bagaço ainda é utilizado pelas indústrias como fonte de energia, mantendo elevadas as emissões relacionadas à queima de biomassa.

A fim de avaliar como as mudanças nas práticas agrícolas podem alterar as emissões atmosféricas, a composição química do material particulado relatada neste trabalho foi comparada com aquelas obtidas em trabalhos anteriores. A Tabela 8 traz a média da concentração de diversos íons solúveis do material particulado fino e grosso do trabalho de Da Rocha (2003), que fez as coletas com o mesmo sistema amostral utilizado neste trabalho, com amostragem de 24 h, entre os anos de 1999 e 2001. Nessa época, a palha da cana de açúcar era queimada indiscriminadamente.

Outro trabalho analisado foi o de Souza (2016) que coletou material particulado entre os anos de 2014 e 2015, utilizando um sistema MOUDI com 12 tamanhos de partícula. Para construção da Tabela 8, as partículas grossas foram consideradas como aquelas com diâmetros menores que 21,5; 11,9; 6,68 e 3,82 μm , e as partículas finas com diâmetros menores que 2,15; 1,19; 0,670; 0,385; 0,214; 0,123; 0,067 e $< 0,067 \mu\text{m}$. Souza (2016) fez cada amostragem durante 7 dias contínuos, somando 34 amostras, sendo 11 no período chuvoso/entressafra (novembro- abril) e 23 no período seco (maio- outubro).

As médias das concentrações iônicas obtidas para o material grosso de Araraquara amostrados durante o período de 2014 e 2015, foram menores que aquelas relatadas anteriormente no mesmo sítio amostral, com exceção do sódio e nitrato. Segundo Souza (2016), o aumento da concentração de nitrato está relacionado com fontes locais, porque seu tempo de residência na atmosfera é relativamente curto. Essa concentração relativamente elevada de nitrato nas partículas grossas e finas foi explicada pela queima de biomassa ainda intensa na região, no uso de maquinário agrícola a diesel e na queima de biomassa para produção de energia. Talvez o diâmetro de corte das partículas definido por diferentes amostradores possa ser mais um fator que influenciou nas diferenças observadas.

Outro ponto relevante foi a diminuição da concentração de sulfato em Araraquara observada por Souza (2016), principalmente na fração grossa. Como a reação do sulfato com amônia é cineticamente mais favorável do que nitrato com amônia, há o favorecimento de partículas finas de sulfato de amônio, provocando diminuição da concentração na fração grossa do sulfato. Já o ácido nítrico precursor do nitrato é mais volátil que o ácido sulfúrico, e como consequência, tende a estar na fase gasosa e a se condensar na partícula promovendo o crescimento (SOUZA, 2016).

No caso deste trabalho, foi utilizado o mesmo sistema amostral que Da Rocha (2003), no entanto, o sítio amostral localizado na USP de Ribeirão Preto tem uma densidade de árvores muito maior do que na UNESP de Araraquara. Apesar do sítio de amostragem estar relativamente distante de árvores, todo o campus é muito rico em vegetação de grande porte. O impacto das partículas na vegetação pode diminuir a quantidade de material particulado amostrado, levando a menores concentrações dos íons avaliados do que em Araraquara em 1999-2001. Outro ponto importante é que em Araraquara, o sítio amostral está próximo da rodovia Washington Luís sofrendo impacto direto das emissões veiculares. No entanto, é preciso também avaliar as modificações que ocorreram na forma da queima de biomassa.

Tabela 8: Concentração e desvio padrão das espécies analisadas em Araraquara e Ribeirão Preto no material particulado grosso e fino em diferentes datas

Concentração e desvio padrão (ng m⁻³)			
Espécies	Araraquara¹ (n=139)	Araraquara² (n= 34)	Ribeirão Preto³ (n= 50)
Material particulado grosso			
Na ⁺	135 ± 98	151	67 ± 76
NH ₄ ⁺	18 ± 37	12	22 ± 31
K ⁺	174 ± 208	76	84 ± 42
Ca ²⁺	395 ± 294	244	123 ± 72
Mg ²⁺	107 ± 77	33	21 ± 11
H ₃ CCOO ⁻	70 ± 88	nd	30 ± 32
HCOO ⁻	50 ± 59	13	18 ± 10
Cl ⁻	154 ± 174	67	39 ± 22
NO ₃ ⁻	317 ± 276	398	217 ± 119
PO ₄ ³⁻	nd	29	25 ± 30
SO ₄ ²⁻	544 ± 457	90	147 ± 108
Material particulado fino			
Na ⁺	75 ± 47	288	42 ± 39
NH ₄ ⁺	265 ± 269	210	135 ± 82
K ⁺	380 ± 312	386	149 ± 129
Ca ²⁺	163 ± 136	287	70 ± 49
Mg ²⁺	36 ± 29	36	8,6 ± 5,9
H ₃ CCOO ⁻	112 ± 179	nd	17 ± 18
HCOO ⁻	112 ± 205	69	21 ± 10
Cl ⁻	181 ± 155	37	22 ± 20
NO ₃ ⁻	384 ± 389	355	125 ± 102
PO ₄ ³⁻	nd	58	14 ± 9,2
SO ₄ ²⁻	1581 ± 1080	1287	502 ± 306

1- DA ROCHA, 2003

2- SOUZA, 2016

3- Este trabalho

As maiores diferenças observadas neste trabalho, com relação aos anteriores foram para os íons nitrato e sulfato no material fino. No entanto, é importante observar o grande desvio padrão das respectivas médias, indicando grande variabilidade temporal. Essa redução na concentração de nitrato e sulfato, ao fato do sítio amostral de Araraquara estar próximo da rodovia, e pelo fato da USP ser muito arborizada, retendo os gases e material particulado. Este trabalho também mostra uma drástica queda na concentração de potássio no material particulado fino, que poderia estar relacionada à queima controlada de bagaço dentro da indústria. É importante relembrar que a concentração de potássio no

material fino, coletado nesse trabalho, foi cerca de 3 vezes maior na época de safra, comparada com entressafra. A diminuição na concentração dos íons sulfato no material particulado fino, observada neste trabalho, também poderia estar correlacionada com a redução do teor de enxofre no diesel na última década.

Ainda tomando por base os resultados obtidos em 1999-2001, ambos os trabalhos mais recentes mostram uma diminuição da concentração de cálcio e magnésio no material particulado grosso, que pode indicar uma diminuição média da ressuspensão do solo. Vale ressaltar que as condições de chuva podem ser determinantes na coleta do material particulado em cada período amostral.

5. Conclusões

O método de extração do material particulado em fase aquosa utilizado nesse trabalho, foi avaliado por meio de testes de recuperação, e apresentou resultados próximos de 100%. A distribuição das espécies químicas na superfície da membrana se mostrou homogênea para os dois métodos de corte das membranas testados.

O sistema de amostragem utilizado neste trabalho foi comparado com o sistema SFU utilizado pela EPA, em termos de massa amostrada ($n=4$). As coletas do material grosso apresentaram maiores variações do que aquelas para o material fino. Tendo em vista que o número de amostras coletadas com os dois sistemas foi pequeno, e que a análise química não foi realizada, ainda não é possível concluir se o sistema de coleta utilizado nesse trabalho é compatível com aquele recomendado pela EPA.

A análise gravimétrica mostrou que a massa do material particulado grosso foi predominante em relação ao material particulado fino. Houve significativa sazonalidade tanto para o material grosso como para o fino, com maiores massas na época da safra. Maiores concentrações para a maioria das espécies químicas analisadas também foram obtidas na época de safra. Isso demonstra que apesar da diminuição da queima da palha da cana na safra (período mais seco), ainda há maior quantidade de material particulado em suspensão na atmosfera local.

As maiores concentrações dos íons sulfato e nitrato no período diurno evidenciaram que as reações fotoquímicas têm grande importância na composição do material particulado. As concentrações dos íons sulfato e nitrato no material fino foram mais elevadas na safra, revelando que além das reações fotoquímicas a queima de biomassa pode ser uma fonte importante de emissão de seus precursores.

As amostragens de 24 horas mostraram que os íons sulfato, potássio e amônio, estiveram presentes predominantemente na fração fina do material particulado, sugerindo que suas fontes dominantes sejam a queima de biomassa, e a emissão veicular, com subsequente produção fotoquímica. As demais espécies, incluindo cálcio, magnésio, fosfato e nitrato, apresentaram-se majoritariamente na fração grossa, que é caracterizada pela ressuspensão do solo. No caso do íon nitrato, este também pode ser oriundo da absorção de ácido nítrico pelo material particulado grosso.

O íon potássio no material fino apresentou picos de concentração nos meses de junho a outubro, que coincidem com o auge da safra e com os meses mais secos do ano.

Isso indica a importância da queima de biomassa regional, seja pela queima da palha da cana, ou ainda devido à queima do bagaço da cana nas indústrias, ou também a queima de biomassa urbana e rural para limpeza de terrenos.

A concentração média de todas as espécies estudadas no material particulado fino foram maiores na safra do que na entressafra, com exceção do íon acetato. Isso indica que enquanto a queima de biomassa é uma importante fonte de espécies orgânicas e inorgânicas para a atmosfera, no caso do ácido acético, o processo dominante de emissão poderia ser veicular, que ocorre de forma relativamente homogeneia durante todo o ano.

No caso da fração grossa, houve maior evidência de sazonalidade para os íons cálcio, magnésio, e potássio, que podem estar relacionados com uma maior ressuspensão do solo por causa do tráfego agrícola ser mais intenso na época de safra. Além disso, a menor quantidade de chuva nessa época facilita a ressuspensão do solo. Maiores concentrações dos íons nitrato e sulfato no material particulado grosso na época de safra podem estar relacionadas à emissão das respectivas espécies ácidas durante a queima de biomassa, e o maior uso de diesel combustível.

O balanço iônico realizado para ambas as frações demonstrou que houve um déficit de ânions. Isso pode ser explicado pela limitação da técnica utilizada, que não possibilita a quantificação de bicarbonato e carbonato, espécies que devem estar em abundância no material grosso. Além disso, podem existir ânions orgânicos no material particulado que não foram determinados, sobretudo na fração fina, que é composta principalmente por espécies oriundas da queima de biomassa, emissão veicular direta e de formação secundária.

A razão entre os íons formiato e acetato na fração fina foi maior do que a unidade, demonstrando a importante formação secundária de ácido fórmico na atmosfera em relação à emissão direta dos ácidos.

Na análise multivariada para o material grosso a componente principal 1 explica 43% da variância dos dados. A maior correlação nessa componente foi com os íons cálcio, magnésio, nitrato e sulfato, característicos da ressuspensão do solo. Os gráficos de pesos e escores mostraram que houve separação das amostras do período seco/safra e chuvoso/entressafra, com maior contribuição das espécies de ressuspensão do solo para o período seco.

Para o material particulado fino, a CP 1 explicou 49% da variância, havendo maior correlação com os íons potássio, cálcio, magnésio, nitrato e sulfato, característicos

de queima de biomassa. Essas espécies apresentaram maior contribuição para a separação das amostras no período da seco/safra e chuvoso/entressafra.

Este trabalho indica que houve uma diminuição importante na concentração de todas as espécies no material particulado (com exceção da amônia no MP grosso) coletado em Ribeirão Preto em 2015 com relação aquele coletado em Araraquara em 1999-2001. Na fração grossa houve diminuição nos íons cálcio e magnésio, o que pode indicar uma diminuição média da ressuspensão. Em comparação com a concentração dos íons coletados em Araraquara em 2014-2015, a concentração iônica na fração fina encontrada neste trabalho também foi menor para todas as espécies, indicando que pode haver diferenças importantes no tipo de amostradores utilizados nos dois trabalhos, além dos sítios amostrais terem características bastante diferentes.

Referências Bibliográficas

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2010.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 856-870, 2005.

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

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

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÊNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/laboratorios-analiticos>> Acesso em julho de 2016.

ARQUIVO PÚBLICO. Disponível em: <<http://www.arquivopublico.ribeiraopreto.sp.gov.br>> Acesso em julho de 2016.

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

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

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

CIOLA, R., **Fundamentos da Cromatografia A Líquido de alto Desempenho HPLC**, Ed. Edgard Blucher LTDA., 1998.

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

CONAMA 03- RESOLUÇÃO, conama N.º 003 de 28 de junho de 1990, Publicada no D.O.U, de 22/08/90, Seção I, Págs. 15.937 a 15.939. Disponível em : (<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>) Acesso em julho de 2016.

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

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

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

DECRETO DO ESTADO DE SÃO PAULO Nº 59.113, DE 23 DE ABRIL DE 2013-
Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Disponível em:
(<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113>
23.04.2013>) acesso em julho de 2016.

DETRAN – DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. Disponível em:
<<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>> Acesso em julho de 2016.

EITH, C.; KOLB, M.; RUMI, A.; SEUBERT, A.; VIEHWEGER, K. H. **Práticas em Cromatografia de íons Uma Introdução**, 2ª Ed., Metrohm, 2006.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em:
<<https://www.cfpub.epa.gov/airnow/index.cfm?action=aqibasics.particle>> Acesso em
julho de 2016.

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

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

FERREIRA, M. M. C., **Quimiometria- Conceitos, Métodos e Aplicações**. 1. Ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 493, 2015.

FEREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; ALVALA, P. C. **Protocolo para coleta de Material Particulado atmosférico**. Sao Jose dos Campos: INPE, 2012. v. 1, 26 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.30.16.15-NTC). Disponível em:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B9PGQL>> Acesso julho 2016.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS J., J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. SanDiego: Academic Press, 2000, p. 955.

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

GARCIA, G.; SANTOS, O. A. M.; CARDOSO, A. A. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio, **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013.

GRAHAM, L. A.; BELISLE, S. L. BAAS, C. L.; Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85, **Atmospheric Environmental**, v. 42, p. 4498-4516, 2008.

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

HOLMES, N. S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2183-2201, 2007.

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

IPCC, 2001: climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group 1 to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson (eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, USA, 2001.

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

LI, Y.; PAULL, B.; MULLER, M. N.; NESTERENKO, P. N. Determination of trace magnesium and strontium in calcium carbonate and calcareous skeletons of marine planktonic organism using high performance chelation ion chromatography. **Analytical Methods**, v. 7, p. 416, 2015.

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

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

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Elementos traços em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil. **Química Nova**, v. 36, p. 533-539, 2013.

PALMANARI, C.; TIMELLINI, G. A indústria de revestimento italiana e o meio ambiente. **Cerâmicas Industriais**, v. 7, fev/mar de 2002.

PATERLINI, W. C. **Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do estado de São Paulo**, 2007.178 p. Tese (Doutorado em Química Ambiental) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho, Araraquara, 2007.

PIROUETTE® Multivariate Data Analysis, versão 4.5, Infometrix, Inc.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001.p. 284

RAIJ, B.Van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. **2.ed. Campinas: IAC**, p. 285, 1996.

REID, J. P.; SAYER, R. M. Heterogeneous atmospheric aerosol chemistry: laboratory studies of chemistry on water droplets. **Chemical Society Reviews**, v. 32, p. 70-79, 2003.

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

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

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

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

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques**. 2ª Ed., Wiley, 1994.

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

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

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

SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P. C.; LEE, H; AURELA, M.; SAARNIRO, K.; TEINILA, K.; HIILAMO, L. Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ Collected at Urban Sites in Brazil, **Aerosol and Air Quality Research**, V. 14, p. 168–176, 2014.

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

UGUCIONE, C.; FELIX, E. P.; ROCHA, G. O.; CARDOSO, A. A. Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO₂ and NH₃ in Araraquaras region- SP, **Eclet. Quím.** v. 27, n. special, São Paulo, 2002

UNICA- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <<https://www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=25497159>> Acesso em julho de 2016.

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

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