



UNICAMP

PATRÍCIA LOPES DE OLIVEIRA

**“QUÍMICA DA ATMOSFERA DE UMA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO SUDESTE
DO BRASIL”**

**CAMPINAS
2012**



NÚMERO: 455/2012
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PATRÍCIA LOPES DE OLIVEIRA

**“QUÍMICA DA ATMOSFERA DE UMA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO SUDESTE
DO BRASIL”**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS,
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTORA EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE
GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS.

ORIENTADOR: PROF. DR. BERNARDINO RIBEIRO DE FIGUEIREDO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ARNALDO ALVES CARDOSO

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA PATRÍCIA LOPES
DE OLIVEIRA E ORIENTADA PELO PROF. DR. BERNARDINO
RIBEIRO FIGUEIREDO**

CAMPINAS / 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

OL4q	<p>Oliveira, Patricia Lopes de, 1981- Química da atmosfera de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil / Patricia Lopes de Oliveira--Campinas,SP.: [s.n.], 2012.</p> <p>Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo. Coorientador: Arnaldo Alves Cardoso. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Química atmosférica. 2. Ar - Poluição. 3. Águas pluviais. I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro, 1946- II. Cardoso, Arnaldo Alves, 1952- III. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. IV. Título.</p>
------	---

Informações para a Biblioteca Digital

Título em inglês: Atmosphere chemistry of an agroindustrial region of Southeastern Brazil.

Palavras-chaves em inglês:

Atmospheric chemistry

Air pollution

Rain-water (Water-supply)

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Adalgiza Fornaro

Andrew George Allen

Jacinta Enzweiler

Wanilson Luiz Silva

Data da defesa: 29-08-2012

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTORA: Patrícia Lopes de Oliveira

"Química da Atmosfera de uma Região Agroindustrial do Sudeste do Brasil"

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Arnaldo A. Cardoso

Aprovada em: 29 / 08 / 2012

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Handwritten signature of Bernardino Ribeiro de Figueiredo in black ink, written over a horizontal line.

-Presidente

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Handwritten signature of Wanilson Luiz Silva in black ink, written over a horizontal line.

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Handwritten signature of Jacinta Enzweiler in black ink, written over a horizontal line.

Prof. Dr. Andrew George Allen

Handwritten signature of Andrew George Allen in black ink, written over a horizontal line.

Profa. Dra. Adalgiza Fornaro

Handwritten signature of Adalgiza Fornaro in black ink, written over a horizontal line.

Campinas, 29 de agosto de 2012.

Aos meus amados pais, Romão e Marli,

Ao meu irmão, Patrick,

Ao meu esposo, Carlos,

Á minha pequena,

DEDICO.

*“...Terra!
És o mais bonito dos planetas
Tão te maltratando por dinheiro
Tu que és a nave nossa irmã
Canta!
Leva tua vida em harmonia
E nos alimenta com seus frutos
Tu que és do homem, a maçã
Vamos precisar de todo mundo
Um mais um é sempre mais que dois
Prá melhor juntar as nossas forças
É só repartir melhor o pão
Recriar o paraíso agora
Para merecer quem vem depois...”
O Sal da Terra – Beto Guedes*

“TUDO POSSO NAQUELE QUE ME FORTALECE”

Filipensis 4:13

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Bernardino R. Figueiredo por sua generosidade, orientação motivadora, pelas oportunidades incríveis e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao prof. Dr. Arnaldo A. Cardoso pela orientação, pelas discussões construtivas e pelas oportunidades de aprendizagem.

Ao Dr. Andrew pelas sugestões durante a banca de qualificação, pelas discussões dos dados e apoio com o software XLStat e cálculo das trajetórias retroativas das massas de ar.

À prof. Dra. Jacinta Enzweiler pelas sugestões durante a banca de qualificação, pelo incentivo, discussões dos dados químicos e sugestões para o tratamento de dados.

Ao prof. Dr. Wanilson L. Silva pelas sugestões durante a banca de qualificação, pela atenção e pelo incentivo para a participação em eventos científicos.

À Dra. Gabriela di Giulio pela amizade e pelas dicas para a minha primeira apresentação oral em congresso internacional.

Aos amigos de departamento: Tehra, Veridiana, Gisele, Alice, Sérgio, Geraldo, Ludmila, Carolina, Érico, Juliana e Eliza.

À querida Veridiana pela amizade e pelo auxílio com o software Statistica.

Ao Aloísio pela amizade e pelas leituras iniciais das amostras no ICP-MS.

Aos meus queridos amigos do Instituto de Química, Unesp-Araraquara: Juliano, João, Rodrigo, Gabriel, e em especial, Letícia e Michele. Vocês foram incríveis, obrigada pela ajuda durante as coletas de material particulado, pela convivência agradável, pelo lar querido e pela amizade.

Aos participantes do projeto temático pelas reuniões e sugestões pertinentes para o desenvolvimento deste trabalho.

Às técnicas do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências/Unicamp: Margareth S. Navarro, pela dedicação durante o desenvolvimento da metodologia de extração e digestão do material particulado e pelas discussões construtivas dos resultados dos elementos traço determinados via ICP-MS e Aparecida Vendemiatto e Lúcia dos Santos Carvalho pelo apoio durante as análises cromatográficas.

À técnica Érica Tonetto pelo auxílio durante as análises via microscopia eletrônica.

Ao pessoal do setor de informática que prontamente me atenderam quando precisei.

Ao prof. Rômulo e sua equipe pelas análises do material particulado via DRX.

À estimada e eficiente equipe da Secretaria de pós-graduação do IG/Unicamp: Valdirene, Gorete, Edinalva, Aline, Dilma e Valdir.

Á Capes pela bolsa de estudos.

Á Fapesp pelo apoio ao projeto de pesquisa no. 2008/58073-5.

Aos meus queridos Marta e Alexandre, vocês que foram meus primeiros orientadores, obrigada pelo carinho e incentivo de sempre!

Á minha amiga Katlen pela paciência e por compartilhar de bons e não tão bons momentos.

À minha amiga Érica Letícia pelo apoio e por estar sempre presente em minha vida.

Aos meus familiares e amigos que sempre torceram por mim, em especial minha sogra, D. Nalva (in memorian), que sempre me incentivou.

E por fim,

Ao meu pai pelo exemplo de dignidade, perseverança e respeito ao próximo e à minha mãe pelo carinho, força e dedicação.

Ao meu irmão Patrick pela amizade e momentos de descontração.

Ao meu esposo Carlos pelo amor, companheirismo, apoio e compreensão em todos os momentos.

À minha pequena Giuly pela alegria de todos os dias.

A todos os anjos, em especial àqueles que estavam de plantão no dia 17 de Outubro de 2010.

BIOGRAFIA

Patrícia Lopes de Oliveira cursou Tecnologia em Saneamento Ambiental, modalidade Controle Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas, graduando-se em 2005.

Em 2004 iniciou suas atividades de pesquisa no Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas – CPQBA/Unicamp. Foi contemplada com bolsa de iniciação científica Fapesp entre 2004 e 2005, para o desenvolvimento do projeto “Produção, caracterização e purificação de xilanase produzida por *B. pumilus*”, sob a orientação da Prof. Dra. Marta Cristina Teixeira Duarte.

Em março de 2006 iniciou o mestrado em Biodegradação, pelo Departamento de Ciências de Alimentos/FEA/Unicamp, com o projeto “Purificação e caracterização bioquímica de manganês peroxidase de *B. pumilus* e *Paenibacillus* sp. e sua atuação na remoção da cor do efluente da indústria papelreira”, sob orientação da Prof. Dra. Lúcia Regina Durrant e co-orientação da Prof. Dra. Marta Cristina Teixeira Duarte (CPQBA/FEA/Unicamp).

Em março de 2008 iniciou o doutorado em Geociências, pelo Departamento de Geologia e Recursos Naturais, Instituto de Geociências/Unicamp, com a proposta do desenvolvimento do projeto “Química da atmosfera de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil”, sob orientação do Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo e co-orientação do Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso (IQ/Unesp).

As publicações mais relevantes referentes aos trabalhos desenvolvidos, inclusive os relacionados com esta tese de doutorado, são listadas a seguir:

Oliveira, P.L., Duarte, M.C.T., Durrant, L.R., Ponezi, A.N. Utilização de bactérias na redução dos impactos causados por lignina nos recursos hídricos. In: 44º Congresso Brasileiro de Geologia, 2008, Curitiba. Anais.

Oliveira, P.L., Duarte, M.C.T., Ponezi, A.N., Durrant, L.R. 2009. Purification and partial characterization of manganese peroxidase from *Bacillus pumilus* and *Paenibacillus* SP. *J. Braz. Microbiol.*, **40**: 818-826.

Oliveira, P.L., Duarte, M.C.T., Ponezi, A.N., Durrant, L.R. 2009. Use of *Bacillus pumilus* CBMAI 0008 and *Paenibacillus* sp. CBMAI 868 for colour removal from paper mill effluent. *J. Braz. Microbiol.*, **40**: 354-357.

- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Atmospheric pollutants in rural and urban areas in São Paulo State, Brazil and effects on human health. In: 3rd Hemispheric Conference on Medical Geology, 2009, Montevideu. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Material particulado e sua composição química na atmosfera de zona canavieira. In: XII Congresso Brasileiro de Geoquímica – VIII International Symposium on Environmental Geochemistry, 2009, Ouro Preto. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Elementos traço na atmosfera da região central do Estado de São Paulo. In: 45^o Congresso Brasileiro de Geologia, 2010, Belém. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Arsenic, cadmium, copper and lead in atmospheric particulate matter in the central region of São Paulo State, Brazil. In: 4th International Conference on Medical Geology, 2011, Bari. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Elementos traço no material particulado e nas águas de chuva na região central do Estado de São Paulo. In: 13^o Congresso Brasileiro de Geoquímica, 3^o Simpósio de geoquímica dos países do Mercosul, 2011, Gramado. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Chemical characterization of Rainwater from a sugarcane site of São Paulo State, Brazil. In: 9th International Symposium on Environmental Geochemistry, 2012, Aveiro. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A., Angélica, R.S. Elementos traço presente no material particulado ultrafino, fino e grosso de uma importante região canavieira do Brasil. In: 46^o Congresso Brasileiro de Geologia, 2012, Santos. Anais.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Atmospheric pollutants in São Paulo State, Brazil and effects on human health – a review. *Geochim. Bras.* Publicação *on line*.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Major and trace elements contents in rainwater from a sugar cane region in southeastern Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, in press.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A., Angélica, R.S. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil. *Quím. Nova.*, no prelo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	vii
EPÍGRAFE	ix
AGRADECIMENTOS	xi
BIOGRAFIA	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS	xviii
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. AEROSSOL ATMOSFÉRICO: CONCEITOS, PROCESSOS DE REMOÇÃO E FONTES	1
1.2. AGROINDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR	3
1.3. MICROCONSTITUINTES ATMOSFÉRICOS DA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO ESTADO DE SÃO PAULO	4
1.4. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SAÚDE PÚBLICA	6
1.5. ÁREA DE ESTUDO	8
1.6. OBJETIVO	9
1.7. ESTRUTURA DA TESE	10
1.8. PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO	12
1.9. REFERÊNCIAS	14
2. MAJOR AND TRACE ELEMENT CONTENTS IN RAINWATER FROM A SUGAR CANE REGION IN SOUTHEASTERN BRAZIL	17
2.1. INTRODUCTION	17
2.2. EXPERIMENTAL	18
2.2.1. SAMPLING	18
2.2.2. SAMPLING PROCEDURES	19
2.2.3. ANALYTICAL PROCEDURES	19

2.3. RESULTS AND DISCUSSION	21
2.3.1. CHEMICAL COMPOSITION OF THE RAINWATER SOLUBLE FRACTION.....	21
2.3.2. MINERALOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE RAINWATER INSOLUBLE FRACTION	25
2.3.3. PROVENANCE OF AIR POLLUTANTS IN ARARAQUARA	28
2.4. CONCLUSIONS	29
2.5. ACKNOWLEDGEMENTS	30
2.6. REFERENCES	31
3. ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE UMA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO SUDESTE DO BRASIL	35
3.1. INTRODUÇÃO.....	35
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.3.1. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	39
3.3.2. VARIAÇÃO SAZONAL DOS ELEMENTOS TRAÇO EM MPA.....	42
3.3.3. DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO MP GROSSO, FINO E ULTRAFINO	48
3.3.4. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO MPA.....	51
3.4. CONCLUSÕES	52
3.5. AGRADECIMENTOS	53
3.6. REFERÊNCIAS.....	54
4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PARTICULADO TOTAL EM SUSPENSÃO (PTS) NA REGIÃO CENTRAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.	57
4.1. INTRODUÇÃO.....	57
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.3.1. MÉTODO DE SELEÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO DO PTS ABORDADOS NESTE ESTUDO	60

4.3.2. ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS TRAÇO NO PTS.....	62
4.3.3. VARIAÇÃO SAZONAL DOS ELEMENTOS TRAÇO DO PTS DE ARARAQUARA	63
4.3.4. INFLUÊNCIA DA METEOROLOGIA E PROVENIÊNCIA DOS ELEMENTOS TRAÇO NO PTS DE ARARAQUARA	67
4.4. CONCLUSÕES	69
4.5. REFERÊNCIAS.....	70
ANEXOS	73
ANEXOS REFERENTE AO CAPÍTULO 2 “MAJOR AND TRACE ELEMENT CONTENTS IN RAINWATER FROM A SUGAR CANE REGION IN SOUTHEASTERN BRAZIL”	75
ANEXOS REFERENTE AO CAPÍTULO 3 “ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE UMA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO SUDESTE DO BRASIL”	85
ANEXOS REFERENTE AO CAPÍTULO 4 “COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PARTICULADO TOTAL EM SUSPENSÃO (PTS) NA REGIÃO CENTRAL DO ESTADO DE SÃO PAULO”.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

Fig. 1.1. Localização da cidade de Araraquara-SP.....	9
Fig. 2.1 Sampling site location.....	18
Table 2.1. Chemical composition of the rainwater soluble fraction (VWM- $\mu\text{mol L}^{-1}$) in the dry and wet seasons, respective standard deviations and dry/wet ratio.....	21
Fig. 2.2. Seasonal variation of major cation and anion contents in the soluble fraction of the Araraquara rainwater.....	22
Table 2.2. Average chemical compositions of rainwater from different places in Brazil (VWM- $\mu\text{mol L}^{-1}$).....	23
Table 2.3. Trace element contents in the rainwater soluble and insoluble fractions (VWM- $\mu\text{g L}^{-1}$) for dry ($n = 7$) and wet ($n = 14$) seasons and respective standard deviations.....	24
Fig. 2.3. SEM images of selected samples of the insoluble fraction of the Araraquara rainwater: (a), (b) and (c) biogenic material; (d) C-rich particle; (e) zircon; (f) Fe-Ni-Cr metallic alloy; (g) feldspar; (h) kaolinite; (i) quartz; (j) Ti-Fe-V oxide (squares at analyzed points).....	26
Fig. 2.4. Seasonal variation of total (soluble + insoluble) trace element contents in the Araraquara rainwater.....	28
Fig. 3.1. Exemplos de trajetórias retroativas das massas de ar alcançando a cidade de Araraquara, calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT. (a) origem continental e (b) origem oceânica..	39
Fig. 3.2. Variação da massa de material particulado em função da pluviosidade. As datas são referentes ao início da coleta.....	40
Fig. 3.3. (a) Distribuição percentual da massa por tamanho e por amostra de MP. As datas são referentes ao início da coleta. (b) Distribuição média da massa (mg) nos diferentes tamanhos de MP nos períodos de safra e entressafra.....	41
Tabela 3.1. Concentração média (ng m^{-3}) dos elementos traço (ET) do MP grosso, fino e ultrafino nos períodos de safra (MS) e entressafra (ME), desvio padrão (DP), mediana, concentrações mínimas (Mín.), máximas (Máx.) e contribuição relativa (CR, em %)......	45
Tabela 3.2. Concentrações médias (ng m^{-3}) de Na, K, Mg e Ca no MPA de Araraquara.....	48

Tabela 3.3. Distribuição percentual média (%) da concentração dos elementos por tamanho de material particulado, nos períodos de safra e de entressafra.....	50
Fig. 4.1. Localização da cidade de Araraquara-SP.....	59
Fig. 4.2. Contribuição percentual dos elementos traço no PTS.....	63
Fig. 4.3. Concentração média mensal de K (ng m^{-3}) no PTS de Araraquara e número total mensal de focos de queimadas no Estado de São Paulo, entre julho de 2010 e junho de 2011.....	64
Tabela 4.1 Concentração média dos elementos traço (expresso em ng m^{-3}), respectivos desvios-padrão (σ) e contribuição relativa (CR, expresso em %) para os períodos de safra e de entressafra.....	66
Fig. 4.4. Trajetórias retroativas das massas de ar de 5 dias calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT. A trajetória indica massa de ar alcançando o ponto de coleta nos dias: (a) 01 de outubro de 2010; (b) 07 de novembro de 2010.....	68



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

QUÍMICA DA ATMOSFERA DE UMA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO SUDESTE DO BRASIL

RESUMO

TESE DE DOUTORADO

PATRÍCIA LOPES DE OLIVEIRA

O presente estudo foi realizado na cidade de Araraquara, a qual está inserida na região agroindustrial do Estado de São Paulo. Nesta região, a sazonalidade do cultivo da cana-de-açúcar exerce uma forte influência na química da atmosfera. A composição química das águas de chuva e do material particulado atmosférico grosso, fino e ultrafino foi investigada no período de agosto-setembro de 2009 (estação seca e período de safra) e no período de janeiro-março de 2010 (estação chuvosa e período de entressafra). Subsequentemente, a composição química do particulado total em suspensão (PTS) foi ainda investigada em amostras coletadas entre julho de 2010 e junho de 2011. As análises das partículas insolúveis das águas de chuva em MEV-EDS e do material particulado via DRX revelaram uma variedade de materiais incluindo matéria biogênica e carbonácea, resultantes de queimada, bem como minerais de argila, feldspato e óxidos que retratam a geologia local. No período do estudo, entre 46% e 65% do material particulado apresentava-se nas partículas menores que $1,9 \mu\text{m}$ que é potencialmente a mais prejudicial à saúde humana, e que houve um aumento de 72% na concentração de $\text{MP}_{10,2}$ no período de safra devido à intensificação das atividades agrícolas. Elevadas concentrações de Al, Fe, K, Ca e as fases minerais presentes em MPA indicaram que a ressuspensão de poeiras do solo, é a principal fonte de elementos traço no material particulado grosso. O material particulado fino concentrou mais de 50% do K, Zn, As, Cd, Sn e Pb. Já o material particulado ultrafino apresentou baixas concentrações de elementos como Fe, Mn, Al, Ca, Na, K, Cu, Pb, Zn, As, Cd e Sn. Com respeito à coleta de PTS, observou-se que o Ca e K representaram juntos 80% da concentração total de traços, o Mg e Fe apresentaram contribuição inferior a 10% cada um e Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Zn e Pb representaram juntos 2,2% da concentração total determinada. Confirmando observações dos demais estudos, o potássio, utilizado como traçador de queima de biomassa, apresentou concentração cerca de 6 vezes mais elevada no período de safra do que no período de entressafra. Os elementos Mn, Fe, Co e Sr também exibiram as maiores concentrações no período de safra. A partir dos resultados das análises químicas e mineralógicas das amostras atmosféricas, bem como da aplicação de ferramentas estatísticas aos dados químicos, foi possível sugerir que as atividades locais/regionais, como a queima da palha da cana-de-açúcar, ressuspensão de poeiras do solo e emissões veiculares são as principais fontes de emissão de elementos traço para a atmosfera na região de Araraquara.

Palavras-chave: química da atmosfera, cana-de-açúcar, Araraquara.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ATMOSFERIC CHEMISTRY OF AN AGROINDUSTRIAL REGION IN SOUTHEASTERN BRAZIL

ABSTRACT

PH.D. THESIS

PATRÍCIA LOPES DE OLIVEIRA

This study was conducted in Araraquara city, located in an important agroindustrial region in São Paulo State. In that region, the seasonality of the sugar cane crops is responsible for a great influence on the chemical composition of the atmosphere. The rainwater compositions as well as the coarse, fine and ultrafine atmospheric particulate matter were investigated from August-September 2009 (dry and burning season) and from January-March 2010 (wet and non-burning season). Subsequently, the chemical composition of the total suspended particulate (TSP) was further studied in samples collected from July 2010 and June 2011. SEM-EDS and XRD analyses in the insoluble fraction of rainwater and particulate matter samples, respectively, revealed a number of different sort of materials such as biogenic matter and black carbon, mainly originated from sugar cane burning, as well as clay minerals, feldspars and oxides that portrait the local geology. It was possible to verify that between 46% and 65% of particulate matter consisted of particles smaller than 1.9 μm , which are the most harmful particles to the human health and that there was an increase of 72% in $\text{MP}_{10.2}$ concentration in the harvest period due to intensive agricultural activities. High concentrations of Al, Fe, K, Ca and the mineral composition in particulate matter suggested that dust re-suspension are the mainly sources of trace elements in coarse particles. Fine particles accumulated more than 50% of K, Zn, As, Cd, Sn and Pb, while ultrafine particles showed low content of elements such as Fe, Mn, Al, Ca, Na, K, Cu, Pb, Zn, As, Cd and Sn. In relation to TSP, Ca and K represented 80% of the total trace element concentration, Mg and Fe contributed with less than 10% each one, while Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Zn and Pb yielded only 2.2% of total concentration. In agreement with other previous researches, the concentration of potassium, taken as a biomass burning tracer, was about 6 times higher in harvest period than in non-harvest period. Mn, Fe, Co and Sr also exhibited the highest concentrations in harvest period. According to the chemical and mineralogical analyses, as well as the application of statistic tools to the chemical data, it is suggested that local and regional activities, such as sugar cane burning, dust re-suspension and vehicular emissions are the mainly sources of trace elements to the atmosphere in the region of Araraquara.

Keywords: atmospheric chemistry, sugar cane crops, Araraquara

1. INTRODUÇÃO

A ampliação da participação do álcool na matriz energética do Brasil tem levado a uma expansão das áreas de plantio da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo e em outras regiões do Brasil.

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia no Brasil, do Ministério de Minas e Energia, o consumo de álcool no Brasil aumentará de 14 mil m³ em 2007 para aproximadamente 29 mil m³ em 2016. Para alcançar estas projeções, o Governo Federal investirá mais de 17,4 bilhões de reais no setor de combustíveis renováveis, a fim de assegurar a liderança do Brasil neste setor (MME 2008).

Por outro lado, existem impactos negativos relacionados à expansão desta atividade, como alta demanda de áreas cultiváveis, recursos hídricos, uso excessivo de fertilizantes e as alterações que ocorrem na atmosfera devido às emissões de aerossóis. No Estado de São Paulo a queima da palha da cana-de-açúcar está sendo reduzida devido à Lei 11.241/2002, porém, mesmo com a legislação vigente, as zonas canavieiras ainda apresentarão importante papel na mudança da composição da atmosfera, já que a tendência é aumentar a mecanização da agricultura e conseqüentemente aumentar a ressuspensão de poeiras do solo nas plantações de cana-de-açúcar e as emissões de combustão (maquinário e veículos de transporte). Além disso, a palha da cana-de-açúcar será queimada em aplicações industriais, decompostas na superfície do solo ou utilizadas como produto secundário na produção de biocombustível, processos que também são responsáveis pela emissão de aerossóis (Allen *et al.* 2010) .

1.1. AEROSSOL ATMOSFÉRICO: CONCEITOS, PROCESSOS DE REMOÇÃO E FONTES

O estudo da química da atmosfera teve início no século dezoito, quando o principal objetivo era identificar os componentes químicos majoritários da atmosfera como nitrogênio, oxigênio, água, gás carbônico e gases nobres. No final do século dezenove, a atenção se voltou para os chamados “gases traço”, espécies presentes em concentrações menores que 1 parte por milhão de volume de ar. Atualmente são conhecidas diversas espécies traço, algumas com concentrações na ordem de 1 parte por trilhão de volume de ar. A importância das espécies traço é desproporcional à sua abundância atmosférica; são responsáveis por fenômenos como *smog* fotoquímico, deposição ácida, depleção do ozônio estratosférico e contribuem para as mudanças climáticas (Seinfeld & Pandis 2006).

Com o decorrer dos anos, o avanço econômico e tecnológico, aliado ao crescimento populacional, originou uma produção industrial e um elevado consumo energético. Associado a este desenvolvimento, encontra-se o aumento dos níveis de poluição ambiental, incluindo a poluição atmosférica. Uma das principais espécies que contribuem para a poluição atmosférica são os aerossóis (Paterlini 2007).

Tecnicamente, aerossóis são espécies traço que estão presentes na atmosfera na forma de partículas sólidas ou líquidas dispersas no gás, porém é comum se referir ao aerossol apenas como o componente particulado. As partículas podem variar em tamanho, concentração e composição, dependendo da topografia e das contribuições das fontes e podem ser removidas da atmosfera por dois mecanismos: deposição seca e deposição úmida (chuvas, neve, etc.) (Seinfeld & Pandis 2006).

As partículas emitidas diretamente pelas fontes, podendo ser de origem natural ou antrópica são consideradas as partículas de emissão primária, enquanto que as partículas formadas na atmosfera por processos físico-químicos são consideradas partículas de formação secundária. Processos mecânicos como moagens, ressuspensão de poeiras de solos e dispersão de gotículas de sais marinhos geram partículas grossas, enquanto que a combustão e outros processos de elevadas temperaturas são as principais responsáveis pelas emissões primárias de partículas finas (Colbeck 2008).

As fontes naturais de material particulado incluem poeiras do solo e pequenos fragmentos de rochas, emissões vulcânicas, aerossol marinho, queima de biomassa (quando se inicia naturalmente) e reações entre gases. As emissões relacionadas às atividades antrópicas são atribuídas a quatro categorias principais: queima de combustíveis, processos industriais, fontes não industriais (poeiras provenientes de rodovias pavimentadas e não-pavimentadas, ventos que ressuspendem poeiras em áreas agrícolas, construção civil, etc), e transportes. As queimadas intencionais da vegetação é a principal fonte produtos de combustão para a atmosfera. A queima de biomassa emite CO_2 , CO , NO_x , CH_4 e outros hidrocarbonetos, material particulado inorgânico e orgânico. O efeito das emissões provenientes da queima de biomassa na química da atmosfera e no clima, particularmente nos trópicos, tem se revelado preocupante, uma vez que são emitidos compostos químicos que são prejudiciais à saúde humana e aos diversos sistemas terrestres, contribuem para o aquecimento global e podem participar da formação de partículas secundárias (Seinfeld & Pandis 2006).

1.2. AGROINDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR

A atmosfera terrestre é formada por gases e partículas sólidas e líquidas, desempenhando um papel chave nas condições de existência dos seres vivos, pois participa no mecanismo da respiração e no processo inverso (fotossíntese), intervém no ciclo da água e nos ciclos de vários elementos químicos. Porém, a degradação ambiental da atmosfera vem crescendo nos últimos anos, decorrente da emissão de contaminantes, provenientes dos processos industriais e queima de combustíveis fósseis e de biomassa.

No Brasil está ocorrendo uma expansão do setor sucro-alcooleiro, com construção de novas usinas e ampliação da participação do álcool na matriz energética. O país é o maior produtor e exportador mundial de álcool, considerado combustível limpo, pois provém de fontes renováveis. O Estado de São Paulo, com exceção do litoral, Serra do Mar e Vale do Ribeira, produz cerca de 60% da cana-de-açúcar brasileira (UNICA 2010).

Porém esse avanço econômico acarreta em problemas de saúde pública devido à queima da palha da cana-de-açúcar. Esta prática é generalizada no mundo, sobretudo em países em desenvolvimento. O corte da cana é mecanizado em 25% da produção brasileira e em 40% da paulista, sendo o restante queimado no pré-corte e logo cortado manualmente. Em São Paulo, a safra da cana vai de maio a novembro, coincidindo com períodos de baixas precipitações de chuvas (Lara *et al.* 2005).

Durante o período de queima, aumentam as chances de impactos negativos sobre a qualidade do ar e sobre a saúde da população. Tais impactos também podem ocorrer em locais mais afastados das regiões canavieiras, pois de acordo com as condições climáticas, os contaminantes atmosféricos são dispersos, alcançando regiões onde não ocorrem as atividades sucro-alcooleiras.

O Governo do Estado de São Paulo por meio do decreto número 47.700 de 2002 estabeleceu a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e eliminação total da queima da palha até 2021 em áreas mecanizáveis e até 2031 em áreas não mecanizáveis, com declividade superior a 12% e ou menor que 150 hectares. Posteriormente, a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), representando a indústria paulista produtora de açúcar e etanol e o Governo do Estado de São Paulo, assinaram em 2007, o protocolo no qual a eliminação da queima em áreas mecanizáveis é antecipado para 2014 e em 2017 para outras áreas.

Porém, mesmo com a legislação vigente, as zonas canavieiras ainda apresentarão importante papel na mudança da composição da atmosfera. A velocidade dos ventos, em todos os períodos, mas especialmente durante a estação seca, é o maior fator que influencia a ressuspensão de solos, e tal processo provavelmente irá aumentar no futuro com a mecanização da agricultura e consequente aumento dos movimentos veiculares nas plantações de cana-de-açúcar (Allen *et al.* 2004). Além disso, a palha da cana-de-açúcar será utilizada na produção de energia (Leme 2005), decompostas na superfície do solo ou utilizadas como produto secundário na produção de biocombustível, processos que também emitem aerossóis.

As emissões veiculares também contribuem de forma significativa para o aumento da poluição atmosférica. O Estado de São Paulo possui uma imensa malha viária, assim, além das emissões dos veículos movidos a diesel, necessários ao transporte dos produtos agrícolas, é notável a emissão proveniente de veículos de médio e pequeno porte nas regiões de cultivo da cana-de-açúcar.

Adicionalmente, a ressuspensão do solo contribui para o aumento da concentração de elementos na atmosfera. A ressuspensão do solo pode ocorrer em decorrência da presença de ventos, do deslocamento de veículos e maquinários agrícolas em vias não pavimentadas, e até mesmo da turbulência atmosférica causada pelas queimadas (Yamasoe *et al.* 2000).

1.3. MICROCONSTITUINTES ATMOSFÉRICOS DA REGIÃO AGROINDUSTRIAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Nos últimos anos, devido à crescente preocupação com a degradação ambiental, estudos vêm sendo realizados em regiões predominantemente canavieiras com o objetivo de compreender as variações dos microconstituintes que ocorrem na atmosfera oriunda desta atividade.

Lara *et al.* (2001) estudaram as águas de chuvas de quatro cidades localizadas na Bacia do Piracicaba (Bragança Paulista, Campinas, Piracicaba e Santa Maria), quanto à presença de íons, carbono orgânico dissolvido e carbono inorgânico dissolvido. A região apresentou precipitações com baixos valores de pH (entre pH 4,4 e pH 4,5). Elevadas concentrações de K^+ , Cl^- e NO_x foram associadas às atividades que ocorrem durante o período de safra da cana-de-açúcar. O potássio solúvel tem sido utilizado como um dos traçadores da queima de biomassa (Yamasoe *et al.* 2000, Vasconcellos *et al.* 2007, Coelho 2007), enquanto que o K, como também o cálcio presente na fração insolúvel são principalmente de poeiras dos solos (Ernest 2000). O íon cloreto (Cl^-) presente na atmosfera, geralmente é derivado do sal marinho, incineração de

resíduos sólidos, entretanto os estudos realizados em regiões distantes do litoral indicam que o íon cloreto é proveniente da queima de biomassa (Vasconcellos *et al.* 2007, Yamasoe *et al.* 2000). Já os íons H^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- presentes na Bacia do Piracicaba foram associados principalmente às emissões industriais das cidades estudadas.

A variabilidade da composição dos íons maiores solúveis no material particulado presente na atmosfera da região central do Estado de São Paulo foi tema de estudo de Allen *et al.* (2004). As frações grossas ($> 3,5 \mu m$) e finas ($< 3,5 \mu m$) foram analisadas para $HCOO^-$, CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} e constatou-se que todas as espécies medidas, exceto íons sódio e cloreto, apresentaram concentrações mais elevadas durante a estação de queimada da palha da cana-de-açúcar.

Rocha *et al.* (2005) também descreveram os impactos causados pela queima de biomassa na baixa troposfera, calculando o fluxo de deposição anual de aerossol na região canavieira do Estado de São Paulo. Os maiores fluxos de deposição encontrados foram (em $Kg.ha^{-1}$): NO_3^- (4,47), SO_4^{2-} (3,59), Ca^{2+} (3,19), CH_3COO^- (1,38) e Cl^- (1,34). A partir do cálculo do fluxo de deposição anual e do coeficiente de correlação de Pearson, verificou-se que além das queimadas, outras fontes contribuem para a elevada presença destes elementos na atmosfera, como ressuspensão de poeiras (cálcio), emissões veiculares e transporte de aerossóis de longa distância (sulfato e nitrato).

Na cidade de Ribeirão Preto – SP, amostras de chuva foram coletadas de agosto de 2002 a dezembro de 2005. Aproximadamente 84% das amostras apresentaram pH menor que 5,5, com uma média ponderada pelo volume (MPV) de 5,12. Devido à dissolução de CO_2 e NO_3^- , derivados de processos orgânicos, a água da chuva é naturalmente ácida, com um pH em torno de 5,6 (Drever 1997), porém estes resultados demonstram que a maioria dos eventos de chuva em Ribeirão Preto tem um excesso de acidez, indicando que a região possui forte influência de atividades antrópicas, como queima de biomassa, emissões industriais e veiculares. As concentrações de íons K^+ e Ca^+ apresentaram variação sazonal, indicando a queima de biomassa como principal fonte. Os metais Pb, Cu, Al e Zn também apresentaram concentrações significativamente maiores nas chuvas durante o período de safra, o que pode estar relacionado com a maior queima de biomassa e também à maior ressuspensão de poeiras do solo neste período (Coelho 2007).

Em estudo realizado por Oppenheimer *et al.* (2004) na região de Araraquara – SP, verificou-se que as emissões de N ocorrem na forma de NO_x na atmosfera. De acordo com os resultados, as emissões de N nas plantações alcançam 2,5 g.m⁻², equivalente a 30% da massa de fertilizantes nitrogenados aplicados. Os autores estimaram que a no Estado de São Paulo, a emissão anual de NO_x é superior a 45 Gg N, valor elevado quando comparado ao estudo de Isichei *et al.* (1995), que estimaram que aproximadamente 20 Gg N como NO_x são emitidos durante as queimadas nas savanas Nigerianas.

A partir dos estudos citados, observa-se que dados de alta qualidade podem ser encontrados na literatura internacional, principalmente abordando os gases, íons maiores e compostos orgânicos, porém estudos sobre elementos traço no material particulado atmosférico ainda são bem restritos nesta região. Neste trabalho o termo elementos traço é utilizado para se referir aos elementos metálicos (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Sn, Pb) e semi-metálico (As) do material particulado e águas de chuvas. O aumento das emissões de elementos traço na atmosfera é uma das principais preocupações, pois são responsáveis pelo enriquecimento desses elementos na atmosfera e podem alterar a composição das diferentes precipitações atmosféricas e a biodisponibilidade de nutrientes do solo.

1.4. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SAÚDE PÚBLICA

Exposição à poluição do ar pode desencadear vários efeitos negativos sobre a saúde (IPCC 2001). O sistema respiratório é a principal rota de entrada das partículas atmosféricas, sendo que o efeito no organismo humano depende da composição química das partículas, tempo de exposição e susceptibilidade individual.

A relação entre danos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir de episódios agudos de poluição atmosférica, ocorridos no Vale de Meuse, Bélgica, na década de 1930 (Nemery *et al.* 2001), na Pensilvânia, Estados Unidos, em 1948 (Snyder 1994) e na cidade de Londres, Inglaterra, em 1952 (Paterlini 2007). A partir desses episódios, medidas de controle de contaminação atmosférica passaram a ser aplicadas em diversos países.

Atualmente há um consenso na literatura que o material particulado fino, com tamanho aerodinâmico menor 3 µm, é um dos poluentes mais prejudiciais à saúde. Estas partículas são capazes de penetrar nos alvéolos pulmonares com mais facilidade do que o material particulado grosso (MP₁₀). Adicionalmente ao tamanho das partículas, o conhecimento da composição

química das partículas também é imprescindível para estimar a toxicidade do material particulado (Harrison & Yin 2000).

Para aplicações regulatórias, as frações finas têm sido descritas como aquelas com diâmetro menor que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$). Na literatura, entretanto, há estudos que utilizam outras granulometrias para se referir às frações finas. Em estudo realizado por Allen *et al.* (2004) as partículas finas foram aquelas com tamanho aerodinâmico menor que 3,5 μm , enquanto que Oliveira *et al.* (no prelo) associaram as frações finas com partículas menores que 1,9 μm . Estas variações na granulometria das frações finas (como também nas frações grossas e ultrafinas) são decorrentes do ponto de corte das partículas dos diferentes tipos de coletores utilizados durante os trabalhos científicos (Wilson & Suh 1997).

Estudos que relacionam as emissões atmosféricas das áreas canavieiras do Estado de São Paulo com os efeitos na saúde podem ser encontrados na literatura. Na cidade de Araraquara – SP, Arbex (2001) associou a poluição atmosférica, principalmente as partículas finas proveniente da queima de plantações de cana-de-açúcar com a morbidade respiratória, mostrando ter um efeito agudo após curto período de exposição. Segundo o mesmo autor, em Piracicaba o número de internações de crianças e adolescentes com problemas respiratórios aumentam em até 21% durante o período das queimadas (Arbex *et al.* 2004).

As concentrações de $\text{MP}_{2,5}$, alumínio, sílica, manganês, potássio e sulfato foram positivamente associados com o aumento no risco relativo das internações hospitalares por doenças respiratórias em crianças, adolescentes e idosos na cidade de Piracicaba – SP (Cançado 2003). Nesse estudo foram analisados somente os efeitos mais severos sobre a saúde humana, resultante da exposição aos poluentes do ar, não sendo quantificados efeitos leves a moderados como tosse, falta de ar, aumento da utilização de medicamentos e aumento da procura por atendimento médico nos postos de saúde.

De acordo com os estudos realizados na região central do Estado de São Paulo, a poluição proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar causa problemas ao sistema respiratório, aumentando as admissões hospitalares. Este efeito é mais elevado em crianças e idosos e são comparáveis aos efeitos observados em áreas urbanas devido às emissões industriais e veiculares (Cançado *et al.* 2006). Atualmente é notória a redução no número de queimadas no Estado de São Paulo devido à legislação estadual, entretanto é preocupante a expansão do cultivo da cana-de-

açúcar para regiões do país onde ainda não foram estabelecidas restrições quanto à queima da palha da cana-de-açúcar.

1.5. ÁREA DE ESTUDO

A presente pesquisa foi realizada na cidade de Araraquara, localizada na região central do estado de São Paulo, a 21°47'31" de latitude e 48°10'52" de longitude (Fig. 1.1). Está, em média, a 646 m acima do nível do mar, com máxima de 715 m e mínima de 600 m. Apresenta clima "Tropical de Altitude" CWA pela classificação Köppen, caracterizado por duas estações bem definidas: um verão com temperaturas altas (média de 31°C) e pluviosidade elevada e inverno de temperaturas amenas e pluviosidade reduzida.

A área total do município de Araraquara é de 1.312 km², com cerca de 80 km² ocupados pelo espaço urbano, contando com aproximadamente 208.662 habitantes, segundo o censo de 2010 do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). A rodovia Washington Luis (SP 310) é uma via importante que cruza a cidade, por onde trafegam aproximadamente 12000 veículos por dia.

A vegetação nativa predominante é o cerrado, que se caracteriza pela fisionomia e composição florística variável. Essas composições formam uma grande vegetação que não possui uma fisionomia única em toda a sua extensão. Ao contrário, ela é bastante diversificada, apresentando desde formas campestres bem abertas, como os campos limpos de cerrado, até formas relativamente densas, florestais, como os cerradões (Teixeira *et al.* 2007). Por toda a região são encontrados fragmentos de vegetação nativa, normalmente cercada pela cultura canavieira, como um dos resultados da expansão agrícola do estado de São Paulo, onde as áreas de florestas naturais encontram-se reduzidas a fragmentos florestais (Fuller 2008).



Fig. 1.1. Localização da cidade de Araraquara-SP.

De acordo com a divisão geomorfológica do estado de São Paulo, a área de estudo está inserida na província geomorfológica Planalto Ocidental. O relevo caracteriza-se por vales relativamente pouco profundos com encostas de inclinações suaves, proporcionando um relevo ondulado sob a forma de colinas amplas e baixas com topos aplainados (Ross & Moroz 1997).

Na área de estudo são encontradas as seguintes unidades geológicas: Formação Botucatu; Formação Serra Geral; Formação Adamantina; Coberturas Recentes (sedimentos arenosos inconsolidados) e sedimentos associados aos fundos de vales (Meaulo 2004). Segundo Oliveira (1999) os solos que ocorrem na região de Araraquara – SP são predominantemente latossolos vermelhos, subordinados por latossolos vermelho amarelo e localmente neossolos quartzarênicos.

1.6. OBJETIVO

O objetivo desta tese foi estudar os microconstituintes como íons solúveis, minerais e principalmente os elementos traço da atmosfera da cidade de Araraquara, uma cidade importante da região agroindustrial do Estado de São Paulo. Os tópicos abaixo foram abordados, considerando a sazonalidade (períodos de safra e de entressafra) e ferramentas estatísticas foram utilizadas numa tentativa de rastrear as fontes dos microconstituintes:

- (i) Composição química das águas de chuvas quanto aos íons e elementos traço na fração solúvel e elementos traço e partículas minerais na fração insolúvel;

- (ii) Distribuições gravimétricas e de elementos traço no material particulado grosso, fino, e ultrafino.
- (iii) Composição do particulado total em suspensão (PTS) quanto aos elementos traço e estudo das trajetórias retroativas.

1.7. ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho apresenta-se em formato alternativo, de acordo com o Informativo da Comissão Central de Pós-Graduação do Instituto de Geociências, da UNICAMP (nº 001/2008).

O Capítulo 1 aborda conceitos gerais sobre material particulado atmosférico e águas de chuva, as características econômicas e geológicas da região de estudo e o objetivo. Os resultados obtidos são apresentados nos Capítulos 2, 3 e 4. Uma vez que o tema é comum, algumas superposições entre os capítulos são inevitáveis mesmo se tratando o tema sob aspectos diferentes.

O Capítulo 2, intitulado “Major and Trace Element Contents in Rainwater from a Sugar Cane Region in Southeastern Brazil” foi aceito para publicação no Journal of Brazilian Chemical Society. Neste capítulo são apresentados os resultados da composição das águas de chuvas de Araraquara-SP. As amostras foram coletadas no período de safra (período seco) de 2009 e de entressafra (período úmido) de 2010. A composição química e mineralógica da fração insolúvel das águas de chuva de Araraquara é relatada na literatura pela primeira vez. A fração insolúvel apresentou partículas biogênicas e carbonáceas durante o período de safra, como também silicatos, argilas e minerais óxidos, estes que retratam a geologia local. As atividades agrícolas, como queima da palha da cana-de-açúcar e aplicação de fertilizantes, foram responsáveis pelo contraste na composição química das amostras do período de safra e de entressafra. Adicionalmente à agricultura, a ressuspensão de poeiras do solo, emissões veiculares e em menores proporções, as brisas marítimas podem estar relacionadas com as mudanças químicas na atmosfera de Araraquara.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados das análises do material particulado atmosférico coletado com o MOUDI (*Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor*), que segrega o material particulado em 12 tamanhos de partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico. Foram realizadas 5 coletas durante o período de safra de 2009 e 5 coletas durante o período de entressafra de 2010. No período de safra houve um aumento de mais que 70% no MP_{10,2} e a

partir da análise gravimétrica, constatou-se que mais de 45% do material particulado se concentrou nas partículas menores que 1,9 μm , estas que são potencialmente as mais prejudiciais à saúde. Os 12 tamanhos de partículas coletados foram agrupados em partículas grossas (1,9 μm < MP < 10,2 μm), finas (0,19 μm < MP < 1,9 μm) e ultrafinas (MP < 0,19 μm). Nas partículas grossas Al e Fe foram os elementos predominantes nos períodos de safra e de entressafra, confirmando a contribuição das poeiras nestas partículas. Nas partículas finas, a elevada contribuição do K no período de safra foi devido à queima da palha da cana-de-açúcar e no período de entressafra, a redução da contribuição do K foi responsável pela maior contribuição relativa do Na e Ca. Nas partículas ultrafinas, destacou-se o Ca, que contribuiu com aproximadamente 30% no período de safra, enquanto que o Ca não foi medido no período de entressafra (período úmido), devido à sua propriedade higroscópica. A partir do estudo da composição das partículas grossas, finas e ultrafinas e da aplicação de ferramentas estatísticas, foi possível identificar as possíveis fontes de elementos traço na atmosfera de Araraquara: ressuspensão de poeiras do solo, queima de biomassa e emissões veiculares. Este capítulo é referente a um manuscrito que foi aceito para publicação no periódico Química Nova.

O Capítulo 4, “Composição química do particulado total em suspensão (PTS) na região central do Estado de São Paulo” é uma contribuição ao projeto temático intitulado “Effects of emissions on current and future rainfall patterns in Southeast Brazil” (Fapesp proc. n° 2008/58073-5). O particulado total em suspensão (PTS) foi coletado em membrana de fibra de vidro entre os meses de julho de 2010 e junho de 2011, utilizando um amostrador de grandes volumes tipo Hi-Vol. Devido à presença de metais nas membranas fibra de vidro, testes iniciais foram realizados utilizando membrana “branco” e amostra a fim de determinar a solução mais adequada para a extração de elementos traço do PTS. Após a seleção dos elementos traço de interesse para este estudo, verificou-se que o Ca e K tiveram participação majoritária na composição relativa do PTS, Mg e Fe tiveram uma participação média, enquanto que Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Zr e Pb tiveram uma contribuição minoritária. Confirmando observações dos demais estudos, no período de safra, a concentração do K foi cerca de 6 vezes mais elevada do que no período de entressafra. Esta variação do K, juntamente com o Mg, foi associada principalmente à queima de biomassa, enquanto que a ressuspensão das poeiras do solo contribuíram para maiores concentrações de Mn, Fe, Co e Sr, no período de safra. A partir dos resultados do cálculo das trajetórias retroativas das massas de ar, juntamente com a composição

química do PTS é possível sugerir que a atmosfera da região eventualmente pode ser influenciada por espécies químicas provenientes de longa distância. Entretanto, a partir da aplicação da ACP nos dados químicos, sugere-se que as atividades locais/regionais como atividades agrícolas e emissões veiculares são as principais responsáveis pela emissão de elementos traço para a atmosfera de Araraquara.

Em Anexos são apresentadas figuras que complementam a metodologia utilizada, resultados das análises químicas das águas de chuvas e do material particulado, composição química do “branco” da membrana fibra de vidro, espectros das análises via SEM-EDS e difratograma das análises via DRX. Adicionalmente, é apresentada uma publicação, disponível em: <http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/328>

Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Atmospheric pollutants in São Paulo State, Brazil and effects on human health – a review. *Geochim. Bras.*

1.8. PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

- i. As frações insolúveis das águas de chuva apresentaram partículas biogênicas, minerais, metálicas, sendo que principalmente no período de safra, as partículas carbonáceas foram observadas com grande frequência;
- ii. Durante o período de safra, houve um aumento de 70% em massa no MP_{10,2} e as frações finas, as mais prejudiciais à saúde, representaram mais que 45% das partículas;
- iii. Nas partículas grossas, as elevadas concentrações de Al, Fe, K, Ca e a presença de minerais como caulinita, quartzo e gibbsita indicaram que este tamanho de particulado é altamente influenciado pela ressuspensão de poeiras do solo, as partículas finas concentraram mais de 50% do K, Zn, As, Cd, Sn e Pb, sendo que na região estes elementos estão principalmente relacionados com as atividades agrícolas e emissões veiculares, enquanto que as partículas ultrafinas concentraram uma baixa porcentagem de elementos provenientes das poeiras (Fe, Mn, Al, Ca e Na) e da queima de biomassa e emissões veiculares (K, Cu, Pb, Zn, As, Cd e Sn).

- iv. As atividades agrícolas, como queima de biomassa, e aumento da ressuspensão de poeiras do solo foram provavelmente os fatores que mais influenciaram no aumento da concentração de diversas espécies na atmosfera no período de safra. Além disso, a atmosfera da região é influenciada pelas emissões veiculares e eventualmente o transporte de longas distâncias pode afetar a composição química da atmosfera de Araraquara.

O setor sucroalcooleiro está em processo de mudanças devido às restrições das queimadas e às diversificações no uso da biomassa excedente, esta que poderá ser aplicada nos solos ou utilizada para geração de energia. A princípio, a extinção da queima da palha da cana-de-açúcar parece ser um benefício ao ambiente e à saúde pública, porém é necessário que este processo de mudanças seja monitorado, pois ainda não há o entendimento de como estas mudanças poderão afetar o ambiente e o clima da região. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho representam uma base dados importante que pode ser relacionado com outras variáveis físicas e químicas, incluindo a concentração de espécies orgânicas, que estão sendo reunidas em um projeto maior e que tem como objetivo avaliar os efeitos das emissões atmosféricas nos padrões atuais e futuros das chuvas no sudeste do Brasil.

1.9. REFERÊNCIAS

- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Rocha, G.O. 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brasil. *Atmos. Environ.*, **38**: 5025-5038.
- Arbex, M.A. 2001. *Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara – SP*. Tese Doutorado. São Paulo: Departamento de Patologia, Universidade de São Paulo (USP). 149p.
- Arbex, M.A., Cançado J.E.D., Pereira, L.A.A. 2004. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. *J. Bras. Pneumologia*, **30**: 158-175.
- Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Procópio, A.S., Pauliquevis, T.M., Andreae, M.O., Guyon, P., Gatti, L.V., Leal, A.M.C. 2001. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazônia. *J. Geoph. Res.*, Special Issue on LBA.
- Cançado, J.E.D. 2003. *A poluição atmosférica e sua relação com a saúde humana na região canavieira de Piracicaba – SP*. Tese Doutorado. Piracicaba: Departamento de Patologia, Universidade de São Paulo (USP). 141p.
- Cançado, J.E.D., Saldiva, P.H.N., Pereira, L.A.A., Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Arbex, M.A., Zanobetti, A., Braga, A.L.F. 2006. The impact of sugar cane burning emissions on the respiratory system of children and the elderly. *Environ. Health Perspec.*, **114**: 725–729.
- Coelho, C.H. 2007. *Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto, uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo*. Dissertação Mestrado. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP). 129p.
- Colbeck, I., 2008. Environmental chemistry of aerosols. Blackwell publishing Ltd.
- Drever, J.I. 1997. The geochemistry of natural waters, surface and groundwater environments, 3rd ed. Chap. The Hydrologic Cycle. Prentice-Hall, Inc.
- Ernest, W.G. 2000. Earth Systems, processes and issues, Cambridge University Press.
- Fuller, B.B. 2008. *Caracterização espaço-temporal dos recursos hídricos superficiais da sub-bacia do Ribeirão do Ouro, Araraquara, SP*. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário Araraquara (UNIARA), 159p.

- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change 2001. The Scientific basis. Contribution of working group I to the Third Assessment Report of the IPCC. Cambridge Uni. Press, Cambridge.
- Isichei, A.O., Muoghalu, J.I., Akeredolu, F.A., Afolabi, O.A. 1995. Fuel characteristics and emissions from biomass burning and land-use change in Nigeria. *Environ. Monit. Assess.*, **38**: 279-289.
- Lara, L.L., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Camargo, P.B., Victoria, R.L., Ferraz, E.S.B. 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.*, **39**: 4627-4637.
- Lara, L.L., Artaxo, P., Marinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V. 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast Brazil. *Atmos. Environ.*, **35**: 4937-4945.
- Meaulo, F.J. 2004. *Vulnerabilidade natural à poluição dos recursos hídricos subterrâneos da área de Araraquara (SP)*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 141p.
- MME (Ministério de Minas e Energia). 2008. Plano Decenal de Expansão de Energia. <http://www.mme.gov.br/mme>. Acessado em 15/05/2010.
- Nemery, B., Hoet, P.H.M., Nemmar, A. 2001. The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster. *Lancet*, **357**: 704-708.
- Oliveira, J.B., 1999. *Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico*. Campinas: Instituto Agrônômico.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A., Angélica, R.S. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do Sudeste do Brasil. *Quím. Nova.*, no prelo.
- Oppenheimer, C., Tsanev, V.I., Allen, A.G., McGonigle, A.J.S., Cardoso, A.A., Wiatr, A., Paterlini, W., Dias, C.M. 2004. NO₂ emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 4557-4561.
- Paterlini, W.C. 2007. *Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 168p.

- Rocha, G.O., Allen, A.G., Cardoso, A.A. 2005. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in Southeastern Brazil. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 5293-5301.
- Ross, J.L.S. & Moroz, I.C. 1997. *Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo*. São Paulo: Laboratório de Geomorfologia, Depto. de Geografia FFLCH/USP – IPT/Fapesp.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. 2006. Atmospheric chemistry and physics – from air pollution to climate change. 2^o edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Snyder, L.P. 1994. The death-dealing smog over Donora, Pennsylvania: industrial air pollution, public health policy, and the politics of expertise. *Environ. History Review*, **18**: 117-139.
- Teixeira, D., Alberto, A., Molina Junior, V.E., 2007. *Relatório técnico: caracterização ambiental do município de Araraquara (SP)*. Araraquara, 31p.
- Teixeira, E.C., Meira, L., Santana, E.R.R., Wiegand, F. 2009. Chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} and seasonal variation in South Brazil. *Water Air Soil Poll.*, **199**: 261-275.
- UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar). 2010. Ranking de produção das unidades do Estado de São Paulo, safra 2008/2009. <http://www.unica.com.br/downloads/estatisticas>. Acessado em 18/04/2010.
- Vasconcellos, P.C., Balasubramanian, R., Bruns, R.E., Sanches-Ccoyllo, O., Andrade, M.F., Flues, M. 2007. Water-soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the State of São Paulo, Brazil: influences of local sources and long range transport. *Water Air Soil Pollut.*, **186**: 63-73.
- Wilson, W.E. & Suh, H.H. Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. 1997. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **47**: 1238–1249.
- Yamasoe, M.A., Artaxo, P., Miguel, A.H., Allen, A.G. 2000. Composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmos. Environ.*, **34**: 1641-1653.

2. MAJOR AND TRACE ELEMENT CONTENTS IN RAINWATER FROM A SUGAR CANE REGION IN SOUTHEASTERN BRAZIL

2.1. INTRODUCTION

Rainwater plays an important role in scavenging atmospheric soluble and insoluble components, making the chemical investigation of rainwater compositions a useful tool to trace different sources of atmospheric pollutants (Özsoy & Örnektekin 2009).

The scavenging of atmospheric pollutants affects the chemical composition and the pH of the rainwater. The rainwater pH in a clean atmosphere is generally around 5.6 due to the dissolution of CO₂ in rain droplets (Seinfeld & Pandis 2006). The acidic precipitation is primarily caused by incorporation of anthropogenic input of SO_x, NO_x and other acid precursors (Migliavacca *et al.* 2005, Al-Khashman 2005). In addition, acid precipitation favors the dissolution and the bioavailability of many pollutants, such as metals and other trace elements. Thus, rainfall can be responsible for both reduction of the atmospheric load of pollutants and contamination of the receiving compartments (soil, water, vegetation) on the Earth's surface (Al-Khashman 2009).

This study was carried out in a rural area of São Paulo State, southeastern Brazil, near Araraquara city where sugar cane crops constitute a major agricultural enterprise (Allen *et al.* 2010). Although a gradual phasing out of sugar cane burning has been implemented in São Paulo State until its complete ban in 2031, nowadays, about 40% of the sugar cane plantations are still burned prior to manual harvest (the remainder being mechanized), typically during the months of May to November. This practice is traditionally used to prevent injury to workers and to increase the sugar content by weight due to water evaporation (Lara *et al.* 2001, UNICA 2011). Additionally, biomass burning of sugar cane residue is also used to generate electricity for industrial plants (Coelho *et al.* 2008). In the region dust is also generated during agricultural activities due to the intense traffic on dirty roads, in addition to vehicle emissions of different fuel types like ethanol, gasoline or diesel (Allen *et al.* 2010, Vasconcellos *et al.* 2007).

High quality data on the chemistry of the rainwater in Brazil can be found in the international literature, especially when it comes to inorganic and organic soluble compounds (Migliavacca *et al.* 2005, Lara *et al.* 2001, Mello & Almeida 2004, Vautz *et al.* 2003, Fornaro & Gutz 2006, Santos *et al.* 2007, Coelho *et al.* 2011). On the other hand equivalent information on

chemical and mineralogical composition of the rainwater insoluble components is not easily found. The present study contributes to fill the data gap on rainwater chemistry in this important region considered to be the main sugar cane and ethanol producing area of southeastern Brazil, providing analytical data on both rainwater soluble and insoluble components, on their seasonal variation and on the major processes and sources that control rainwater composition.

2.2. EXPERIMENTAL

2.2.1. SAMPLING

Sampling was carried out in the Araraquara region (21°47'31" S and 48°10'52" W), located *ca.* 270 km northwest of São Paulo city, southeastern Brazil (Fig. 2.1). The average minimum and maximum temperatures are 16 °C and 30 °C (IAC 2011), and the mean wind speed is 2.5 m s⁻¹ with atmospheric circulation dominated by easterly-southeasterly winds (Allen *et al.* 2010). The geologic units in the study area include sedimentary and volcanic rocks of the Paraná Sedimentary Basin. The soils in the region are oxysols represented mainly by red latosol, subordinated red-yellow latosol and more locally quartzenic neosol, according to Meaulo (2006). São Paulo State is responsible for about 60% of the sugar cane production in Brazil (UNICA 2011). Only in the Araraquara region there are 416,000 ha of sugar cane crops, 40% of which are burned from May through November to facilitate harvesting (INPE 2010). Rainwater sampling was carried out on the roof of the Institute of Chemistry, São Paulo State University (UNESP), situated on the limit of the urban area which is completely surrounded by sugar cane plantation and close to an important highway (SP 310) with traffic of approximately 12,000 vehicles per day.

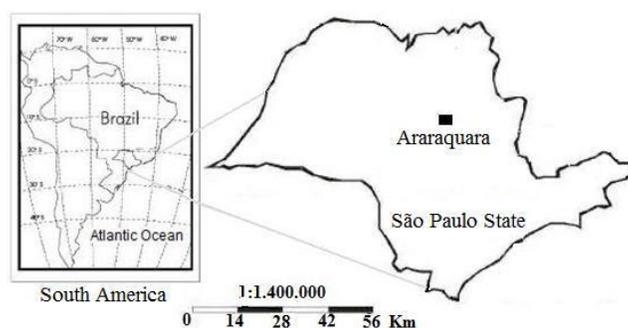


Fig. 2.1 Sampling site location.

2.2.2. SAMPLING PROCEDURES

The sampler was installed on the building at about 25 m from the ground and 1 m from the floor of the building roof. Rainwater samples were collected using an automatic wet-only collector (Eigenbrodt Environmental Measurement Systems, D-21255) on an event basis, defined as the span of rain between two dry periods of duration greater than 1 h (Al-Khashman 2005). In total, 21 rainwater samples were collected covering 90% of events of rainwater larger than 2 mm of precipitation in two periods, from mid-August to the end of September 2009 (harvest, dry period) and from mid-January to the end of February 2010 (non-harvest, wet period). In the atypical 2009 dry period in Araraquara, 161 mm of a total precipitation of 210 mm were collected (7 samples), corresponding to 70% of the rainfall in this period. The rainwater volume sampled in January and February (14 samples) was 440 mm, which corresponds to 51% of the average precipitation in this period.

Conductivity and pH measurements were carried out in an unfiltered water aliquot and the remaining aliquot was filtered through a 0.22 μm cellulose acetate membrane and further separated into 3 bottles for analyses of major anions, cations and trace elements. All the recommended cleaning procedures were followed (Cotta & Enzweiler 2009). Samples for cations and trace element analyses were previously acidified with distilled HNO_3 (2% v/v) and kept in a refrigerator at 4 °C until the time of chemical analyses. Cellulose membranes containing the rainwater insoluble fraction were sealed in plastic bags and kept in a refrigerator at 4 °C until the time of mineralogical and chemical analyses.

2.2.3. ANALYTICAL PROCEDURES

The rainwater pH and conductivity were measured using a Tecnal pH-meter, model TEC-2, with a previously calibrated glass electrode, and a Digimed conductivity-meter, model DM-3, respectively.

Concentrations of sodium (Na^+), magnesium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}), potassium (K^+), ammonium (NH_4^+), chloride (Cl^-), nitrate (NO_3^-) and sulfate (SO_4^{2-}) ions in rainwater were determined by means of a Dionex ion chromatographer (model ICS 2500) equipped with a self-regenerating suppressor system. The concentrations of ions were determined using CS12 and AS18 columns with elution of 20 mM methanesulfonic acid and gradient KOH for cations and anions, respectively. The detection limits were estimated to be $< 0.05 \text{ mg L}^{-1}$ for all species.

Trace element concentrations in rainwater were determined by means of a Thermo quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) (*Xseries^{II}*, Germany) equipped with a hexapole collision cell (CC) following the instrumental optimization and measuring the isotopes recommended by Cotta and Enzweiler (2009). A total of 27 elements were analyzed but a group of elements including As, Cd, Ag, Be, B, Ba, Co, Cr, Li, Mo, Rb, Sb, Se and Si yielded concentrations close or even lower than their respective detection limits. Thus, only concentrations of K, Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Pb, V and Zn are reported in this paper. Additionally, the insoluble fraction of rainwater samples collected on the cellulose acetate membrane filters was analyzed for the same set of elements listed above under ICP-MS after digestion in a 65% HNO₃ and 37% HCl (3:1) acid solution for 48 h at 120 °C. The detection limits (DL) of the method were estimated as the mean (\bar{x}) plus three times the standard deviations of ten measurements of procedural blank ($DL = \bar{x} + 3s$). The DL were ($\mu\text{g L}^{-1}$): 0.01 for V and Sr, 0.02 for Mn and Pb, 0.07 for Ni, 0.1 for Cu, 0.3 for Zn, 0.6 for Al, 0.7 for Fe and 36 for K.

All element concentrations including the pH-derived H⁺ concentration were standardized as rainwater volume weighted mean concentrations (VWM) according to the formula: $VWM = [(\sum C_x \times V_x) / \sum V_x]$ where C_x is the element concentration and V_x the rainwater volume of the corresponding rain event sampled.

Additionally, the rainwater insoluble fraction was examined by scanning electron microscopy. Chemical analyses of these particles were obtained with a LEO430I SEM via an energy dispersive X-ray microanalysis system (EDX) (Oxford Instruments) with a Si (Zn) detector. Operation conditions were 20 kV accelerating voltage and 3000 nA beam current with spectral acquisition times of 100 s. The diameter of the electron beam spot was 2 μm .

Dionex seven anion standard and Dionex six cation standard were used for quality control of anion and cation determinations, respectively. NIST certified materials were analyzed by ICP-MS for the purpose of quality control, SRM 1640 (trace elements in natural water) and 1643e (trace elements in water) for the rainwater soluble fraction, with recoveries of all elements between 100%-115% and 102%-117%, respectively and SRM 1648a (urban particulate matter) for the rainwater insoluble fraction, with recoveries between 82%-100%. A field blank was also prepared using deionized water to mimic rainwater sampling and the analytical measurements were below the detection limit. Regarding the rainwater insoluble fraction, one-eighth size of a

blank cellulose acetate membrane filter was analyzed by ICP-MS and no metal contamination from sampling, handling or from purified acids was found.

2.3. RESULTS AND DISCUSSION

2.3.1. CHEMICAL COMPOSITION OF THE RAINWATER SOLUBLE FRACTION

The major ion contents in rainwater samples are listed in Table 2.1. The average and standard deviations of volume weighted mean (VWM- $\mu\text{mol L}^{-1}$) of ionic species are presented for dry and rainy seasons as well as for all set of samples. For the whole set of analyses an electro neutrality imbalance ($\Sigma\text{anions}-\Sigma\text{cations}$) of $-10.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ in average was found. This imbalance is very often observed in rainwater chemistry data sets due to unmeasured anionic species, such as HCO_3^- , HCO_2^- , CH_3CO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$.

Table 2.1. Chemical composition of the rainwater soluble fraction (VWM- $\mu\text{mol L}^{-1}$) in the dry and wet seasons, respective standard deviations and dry/wet ratio.

Sampling periods	Dry n=7		Wet n=14		Annual n=21		Ratio Dry/Wet
	X_{WMD}	σ	X_{WMD}	σ	X_{WMD}	σ	
pH	5.2	0.6	5.8	0.3	5.5	1.1	0.9
Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	11.4	1.2	4.3	0.3	10.9	0.5	2.6
H^+	11.1	2.3	2.3	0.2	5.9	0.6	4.8
Na^+	4.5	0.4	3.6	0.2	4.0	0.1	1.3
NH_4^+	5.6	1.0	19.0	2.3	7.8	0.8	0.3
K^+	4.9	0.5	3.0	0.2	3.8	0.4	1.6
Mg^{2+}	2.1	0.3	0.7	0.3	1.2	0.1	3.0
Ca^{2+}	13.9	2.6	7.4	0.4	10.1	0.7	1.9
Cl^-	7.4	0.5	11.0	0.84	9.5	0.4	0.7
SO_4^{2-}	2.9	0.2	3.1	0.2	3.0	0.1	0.9
NO_3^-	11.2	0.7	9.4	0.7	10.1	0.4	1.2

Rainwater pH in Araraquara ranged from 4.7 to 6.7, with an average pH at 5.5 and corresponding VWM concentration of H^+ of $5.9 \mu\text{mol L}^{-1}$. In Araraquara 43% of all samples yielded pH below 5.6, which is the value expected for rainwater in a clean atmosphere (Seinfeld & Pandis 2006). Rainwater conductivity ranged from 2.1 to $30.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ with the highest values corresponding to samples collected in the dry period (Table 2.1).

In general, cations and anions concentrations decreased, respectively, according to the following sequences: $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ \sim \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ and $\text{NO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. VWM concentrations of Ca^{2+} and NH_4^+ were responsible for 55% of the cations and VWM concentrations of NO_3^- were responsible for 45% of anions in rainwater.

Ratios between harvest and non-harvest periods for these components showed higher concentrations in the dry, harvest season, a common feature observed elsewhere, except for NH_4^+ and Cl^- , which were more concentrated in the rainy season (Table 2.1). This seasonal variation of ion concentrations (VWM) in percentage is also displayed in Fig. 2.2.

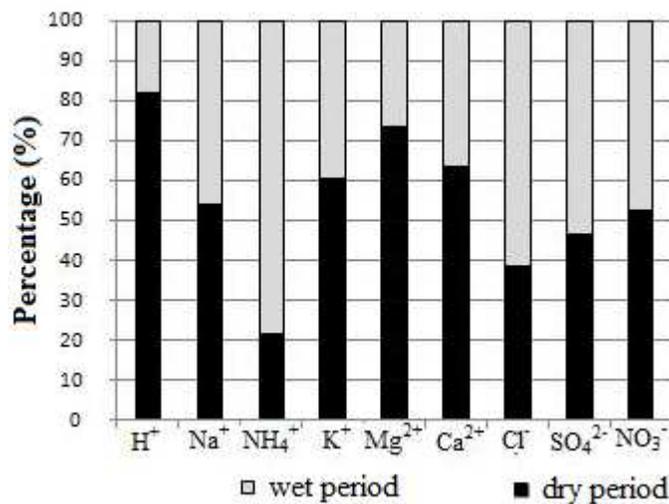


Fig. 2.2. Seasonal variation of major cation and anion contents in the soluble fraction of the Araraquara rainwater.

As shown in Fig. 2.2, almost all ions had higher percentage of VWM concentrations in the harvest, dry period when the atmosphere keeps up higher concentration of elements before being scavenged by rainwater droplets. Exceptions observed for NH_4^+ and Cl^- can be explained since agricultural activities, including planting and application of fertilizers such as NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and the enrichment of soil with chloride due to application of industrial sugar cane waste as a fertilizer can therefore contribute to enrichment of these ions in rainwater during the non-harvest period (Allen *et al.* 2010, Coelho *et al.* 2011). Decomposition of biological materials can also contribute to emissions of NH_3 in the wet period, since degradation process is favored by humid and high temperature (Akeredolu & Isichei 1991).

Rainwater chemical compositions from other places in Brazil are reproduced in Table 2.2 for comparison. Piracicaba and Ribeirão Preto, located in the interior of São Paulo State, are also part of the “sugar cane belt”, but the atmosphere composition in these areas is more influenced by industrial emissions than in Araraquara. São Paulo City (11.2 million inhabitants) is an industrial center with heavy vehicular traffic whereas Tabatinga is a small town in the western Amazon.

Table 2.2. Average chemical compositions of rainwater from different places in Brazil (VWM- $\mu\text{mol L}^{-1}$).

ions	This study		Piracicaba, Brazil ^a		São Paulo, Brazil ^b		Ribeirão Preto, Brazil ^c		Tabatinga, Amazonia, Brazil ^d	
	dry	wet	dry	wet	dry	wet	dry	wet	dry	wet
H ⁺	11.1	2.3	17.4	34.0	4.9	6.7	11.1	11.5	37.2	2.7
Na ⁺	4.5	3.6	4.2	2.1	10.8	14.4	2.5	0.9	7.0	8.1
NH ₄ ⁺	5.6	19.0	26.0	11.6	36.3	31.5	23.4	9.4	-	-
K ⁺	4.9	3.0	4.5	2.1	4.5	3.5	5.7	1.0	2.0	1.5
Mg ²⁺	2.1	0.7	3.1	1.9	3.0	3.2	2.8	0.9	0.8	0.5
Ca ²⁺	13.9	7.4	7.8	4.3	10.6	6.3	7.1	3.2	5.8	3.1
Cl ⁻	7.4	11.0	8.4	6.0	10.9	10.7	4.5	1.1	1.2	5.0
SO ₄ ²⁻	2.9	3.1	27.4	14.8	13.4	11.6	5.3	1.8	1.5	1.6
NO ₃ ⁻	11.2	9.4	20.6	13.8	19.7	20.4	17.5	8.1	3.8	13.8

^a Lara *et al.* 2001; ^b Santos *et al.* 2007; ^c Coelho *et al.* 2011; ^d Honório *et al.* 2010.

The elevated concentration of H⁺ in the rainwater from Piracicaba is reported to be related to the occurrence of weathered tropical soils with natural low pH (Lara *et al.* 2001). For São Paulo City, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ in rainwater are usually associated with the re-suspension of dust from soil and the intensive building activities involving the use of cement and gypsum (Santos *et al.* 2007). Na⁺, Mg²⁺ and Cl⁻ concentrations in the rainwater from Araraquara, Piracicaba, São Paulo and Ribeirão Preto have partially been explained by sea breeze input by several authors (Lara *et al.* 2001, Santos *et al.* 2007, Coelho *et al.* 2011). However the soil contribution for these ions, Ca²⁺ as well elements such as Fe and Al has also been considered.

K⁺ and Cl⁻ are mainly associated with sugar cane burning and with other kinds of biomass burning, once large amounts of these elements are stored in the crops. Although in Piracicaba sugar cane burning appears to exert the main control on the atmospheric chemistry (Lara *et al.* 2001), nitrate and sulfate concentrations in this site are comparable with São Paulo City and exceed those found in Araraquara and Ribeirão Preto. In the latter, rather similar concentrations

of NO_3^- and SO_4^{2-} were found in rainwater, corroborating that these regions are dominated by sugar cane crops, with some influence of emissions produced by combustion of fossil fuels. High nitrate and sulfate concentrations in Piracicaba and São Paulo are due to industrial and vehicular contributions of gas phase NO_x and SO_x that can be oxidized to nitrate and sulfate, respectively, via secondary reactions (Vasconcellos *et al.* 2007).

Low concentrations of major ions and trace elements in the rainwater soluble fraction were found by Honório *et al.* (2010) in Tabatinga. These authors considered Tabatinga as having the most pristine rainwater environment in western Amazonia. The volume weighted mean concentrations of trace elements in the Araraquara rainwater soluble fraction are shown in Table 2.3. In the soluble fraction, the VWM concentrations of trace elements for all samples decreased as follows: $\text{K} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Pb} > \text{V}$.

Table 2.3. Trace element contents in the rainwater soluble and insoluble fractions (VWM- $\mu\text{g L}^{-1}$) for dry ($n = 7$) and wet ($n = 14$) seasons and respective standard deviations.

	Soluble fraction			Insoluble fraction		
	Dry	Wet	Annual	Dry	Wet	Annual
Al	11.3±1.2	10.9±0.9	11.1±0.5	80.3±9.7	139.1±13.1	115.0±6.6
K	167.8±14.3	115.3±7.7	136.9±5.5	8.9±1.8	12.9±1.3	11.3±0.8
V	0.1±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0	0.2±0.0	0.4±0.0	0.3±0.0
Fe	7.5±1.5	3.7±0.3	5.4±0.5	75.7±9.9	133.7±13.2	109.9±6.7
Mn	2.2±0.2	1.9±0.2	2.0±0.1	0.6±0.1	1.0±0.1	0.8±0.1
Ni	0.4±0.0	1.9±0.2	1.3±0.1	0.0±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0
Cu	1.0±0.1	1.3±0.1	1.2±0.0	0.2±0.1	0.3±0.0	0.3±0.0
Zn	12.5±1.7	38.7±2.3	27.9±1.3	0.8±0.0	0.3±0.0	0.5±0.0
Sr	1.0±0.1	1.0±0.1	1.0±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0
Pb	0.3±0.0	0.4±0.0	0.3±0.0	0.1±0.0	0.3±0.0	0.2±0.0

Concentrations of crustal elements K, Al, Fe, Mn, V were higher in the harvest, dry period, whereas higher concentrations of Zn, Ni, Cu, Sr, Pb were found in the rainy season. The former can be originated from re-suspended soil caused by wind and by cane crops transportation on dirty roads in the region. Metal contribution from other sources in the city revealed to be important during the wet period in combination with enhanced concentrations of Cl^- and NH_4^+ .

2.3.2. MINERALOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE RAINWATER INSOLUBLE FRACTION

All samples collected in the dry period (0.22 μm cellulose acetate membrane) were selected for investigation of the insoluble fraction of the Araraquara rainwater by scanning electron microscopy. The images of a number of particles are shown in Fig. 2.3 and their chemical formulas were inferred from SEM-EDX analyses. These particles in the insoluble fraction were made of (i) biogenic particles - fungal spores, pollen, plant debris and insects matter; (ii) geogenic particles - mineral fragments, agglomerates of various compositions formed by re-suspended dust derived from soils and weathered rocks including quartz, feldspar, zircon (ZrSiO_4), mica, clay minerals, such as kaolinite and gibbsite, and oxides, such as hematite (Fe_2O_3) and ilmenite (FeTiO_2); and (iii) anthropogenic particles that include particles of varied forms and compositions, originated mainly from combustion.

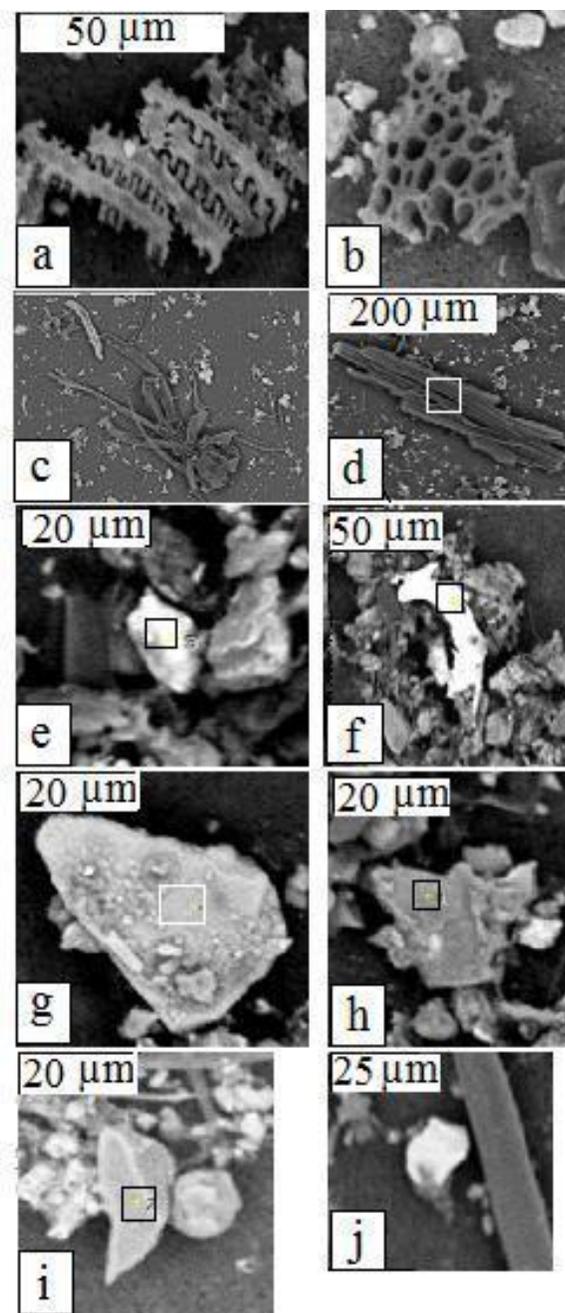


Fig. 2.3. SEM images of selected samples of the insoluble fraction of the Araraquara rainwater: (a), (b) and (c) biogenic material; (d) C-rich particle; (e) zircon; (f) Fe-Ni-Cr metallic alloy; (g) feldspar; (h) kaolinite; (i) quartz; (j) Ti-Fe-V oxide (squares at analyzed points).

In particular, the occurrence of such particles indicates that sugar cane burning is likely to be the main source of insoluble anthropogenic particles in Araraquara. Loads of amorphous C-rich particles were present in the samples and they are unlikely to be originated from other

alternative activities (e.g. oil refineries, steel industry) since these industries are not found in the region.

The volume weighted mean concentrations of trace elements and standard deviations in the Araraquara rainwater insoluble fraction are shown in Table 2.3. Al, Fe and K yielded the highest VWM concentrations in the insoluble fraction followed by Mn, Zn, V, Cu, Pb, Sr and Ni. These elements in soil can be in forms of hydroxides, oxyhydroxides, sulfides and silicates which are less soluble than oxides of elements that are commonly found in anthropogenic emissions (Kaya & Tuncel 1997). The low concentration of Mn, Zn, V, Cu, Pb, Sr and Ni can indicate that these elements are impurities in mineral particles. Despite the occurrence of silicates, Si contents were below the detection limit due to the inability of the acid digestion to attack silicate phases. The percentage of total (soluble + insoluble) trace element contents in the Araraquara rainwater (in VWM- $\mu\text{g L}^{-1}$) are presented in Fig. 2.4 for the harvest (dry) period and the non-harvest (wet) period. Total potassium contents for the harvest season exceed that in samples collected in the non-harvest season. The total contents of V, Mn, Cu, Sr and Pb were similar in both periods. Enrichments in Ni and Zn on one hand and of Al and Fe on the other may indicate contributions of vehicular emission and soil dust re-suspension, respectively.

Reference data on chemical composition of the rainwater insoluble fraction from other places in Brazil are scarce. However, extremely high contents of crustal elements such as Al and Fe are commonly found in other locations. Özsoy and Örnektekin (2009) reported high Al and Fe contents in rainwater from Mersin (Turkey) as an indication that the area is strongly influenced by sporadic dust transport from the Sahara Desert. Other trace element contents in the insoluble fraction of the Araraquara rainwater are not as high as those found in urbanized areas like Mersin (Özsoy & Örnektekin 2009) and Mexico City (Báez *et al.* 2007) since Araraquara is located in a rural area, influenced mainly by agricultural activities.

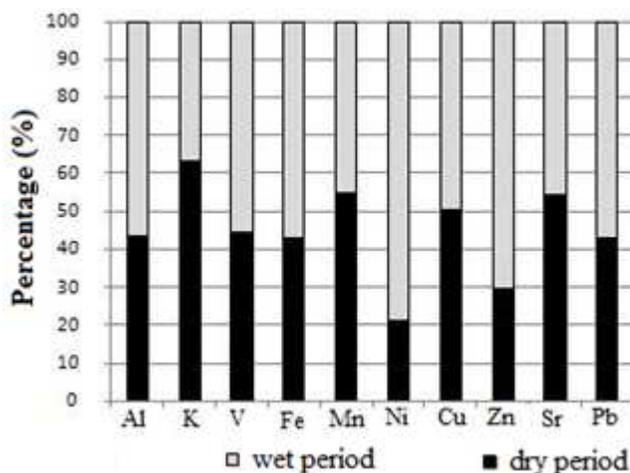


Fig. 2.4. Seasonal variation of total (soluble + insoluble) trace element contents in the Araraquara rainwater.

2.3.3. PROVENANCE OF AIR POLLUTANTS IN ARARAQUARA

The chemistry of the Araraquara rainwater clearly indicates the concurrence of a variety of chemical sources, from natural to anthropogenic, as already commented in this article. In spite of the small number of samples, the principal component analysis (PCA) was applied to the data set of total major and trace elements the Araraquara rainwater (soluble + insoluble fractions) as an attempt to quantify the contributions from probable sources. Three principal component factors explain 79.7% of the total variance in the system.

Factor 1 contributes with 34.4% and the soluble Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} rainwater components are highly positive loaded. Na^+ and Cl^- are usually related to marine aerosol contribution (Al-Khashman 2005). According to Allen *et al.* (2010) minor sea salt contribution might be possible in Araraquara due to air masses originated in the mid-Atlantic. However, Na^+ is also a typical crustal component (US EPA 2001) and silicates occur among the sampled insoluble phases. Chloride is also related to application of industrial sugar cane waste as a fertilizer (Coelho *et al.* 2011). In addition, it can be originated from combustion processes (biomass burning and vehicular emission) that seem to be the major suppliers of Cl^- into atmosphere in the region. Cl^- and K^+ were proved to be major components of emissions from agricultural field burning according to Watson and Chow (2001). Hence, high loadings of Cl^- and K^+ in the Araraquara rainwater may certainly indicate sugar cane burning and agricultural practices, which enhance the suspension of soil particles into the atmosphere. Ca^{2+} and Mg^{2+} are moderately positive loaded in factor 1 and they probably originated from natural sources.

Factor 2 accounts for 29.3% of the total variance for Cu, Mn and Ni. It is well known that these elements are mainly originated from anthropogenic sources when present in fine particles (Seinfeld & Pandis 2006, Chow & Watson 1998). Chow and Watson (1998) revealed the occurrence of Ni, Pb, Cr and V in vehicle fuels. Experiments carried out by Hays *et al.* (2011) revealed that brake emission is responsible for Cu emission. Highly negative loadings for Al, Fe and V in factor 3 correspond to 16.0% of the total variance. As mentioned before, this third factor indicates the influence of soil/dust released by intense traffic of heavy vehicles on dirty roads in the region (Vasconcellos *et al.* 2007).

2.4. CONCLUSIONS

The purpose of the present study was to assess the composition of rainwater in Araraquara, which is one of the main sugar cane producing regions in southeastern Brazil. Samples well represent the dry winter of 2009 since they covered 70% of the rainfall in this period, and the rainy summer of 2010 when the sampled rainfall events corresponded to 51% of average precipitation in the period.

Well documented data on rainwater composition is available for this region and they commonly include major organic and inorganic compounds of the soluble fraction. However information on metal and other trace element contents in rainwater is scarce in previous studies. Chemical and mineralogical composition of the insoluble fraction of the Araraquara rainwater is here reported for the first time. Examination of insoluble particles under SEM-EDS revealed a complex variety of materials including biogenic and carbonaceous, as expected during the harvest period, as well as silicates, clays and oxide minerals that portrait the local geology.

The chemical contrasts in rainwater compositions for samples collected in the harvest (dry) period and non-harvest (wet) period clearly indicate that seasonality of agriculture activities is the main inducing factor for chemical changes in rainwater.

In addition to agriculture activities (use of fertilizers and biomass burning), re-suspension of soil particles, vehicular emissions and, at lesser extent, upcoming sea salt, may be responsible for chemical changes in the atmosphere in rural areas of São Paulo State. These potential sources of air pollutants in Araraquara were quantified and confirmed by applying principal component analysis to the assembled chemical data obtained both for rainwater soluble and insoluble fractions.

2.5. ACKNOWLEDGEMENTS

The present work is a contribution to the ongoing project “Effects of Emissions on Current and Future Rainfall Patterns in Southeast Brazil” financially supported by FAPESP (São Paulo State Foundation for Scientific Research Support, Grant 08/58073-5) and to the Dust Working Group of the IUGS-GEM (Geoscience for Environmental Management). Additional financial support provided by CAPES (Brazilian Governmental Coordination for Higher Level Personal Improvement) and CNPq (National Research Council) are here acknowledged. The assistance provided by the staff of UNICAMP and UNESP laboratories was much appreciated.

2.6. REFERENCES

- Akeredolu, F. & Isichei, A. O. 1991. *Global biomass burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, MIT Press, Cambridge, MA.
- Al-Khashman, O.A. 2005. Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan. *Atmos. Environ.*, **39**: 6175–6183.
- Al-Khashman, O. A. 2009. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmos. Environ.*, **91**: 53-61.
- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Wiatr, A.G., Machado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J. 2010. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 87-97.
- Baez, A., Belmont, R., García, R., Padilla, H., Torres, M.C. 2007. Chemical composition of Rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. *Atmos. Res.*, **86**: 61-75.
- Chow, J.C. & Watson, J.G. 1998. Guideline on Speciated Particulate Monitoring, Draft 3, prepared for Office of Air Quality Planning and Standards, US Environmental Protection Agency, NC, August.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M. 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmos. Environ.*, **45**: 5260-5265.
- Coelho, C.H., Francisco, J.G., Nogueira, R.F.P., Campos, M.L.A.M. 2008. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. *Atmos. Environ.*, **42**: 7115-7121.
- Cotta, A.J.B. & Enzweiler, J. 2009. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **24**: 1406-1413.
- Fornaro, A. & Gutz, I.G.R. 2006. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983-2003. *Atmos. Environ.*, **40**: 5893-5901.
- Hays, M.D., Cho, S. H., Baldauf, R., Schauer, J.J., Shafer, M. 2011. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. *Atmos. Environ.* **45**: 925-934.

- Honório, B.A.D., Horbe, A.M.C., Seyler, P. 2010. Chemical composition of rainwater in western Amazonia – Brazil. *Atmos. Res.*, **98**: 416-425.
- IAC (Instituto Agronômico de Campinas), 2011. <http://www.iac.sp.gov.br> (accessed 18.10.03).
- INPE (Instituto nacional de pesquisas espaciais), 2010. Mapa do Estado de São Paulo com destaque para a safra de cana 2009/2010. <http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/data> (accessed 16.09.10).
- Kaya, G. & Tuncel, G. 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry depositions in Ankara, Turkey. *Atmos. Environ.*, **31**: 3985-3998.
- Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V. 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmos. Environ.*, **35**: 4937–4945.
- Meaulo, F.J. 2006. Mapping of the natural vulnerability to pollution of groundwater in Araraquara (SP). *Holos Environ.*, **6**: 70-90.
- Mello, W.Z. & Almeida, M.D. 2004. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environ. Pollut.*, **129**: 63-68.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanches J. 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmos. Environ.*, **39**: 1829-1844.
- Özsoy, T. & Örnektekin, S. 2009. Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean. *Atmos. Res.*, **94**: 203-219.
- Santos, M.A., Illanes, C.F., Fornaro, A., Pedrotti, J.J. 2007. Acid rain in downtown São Paulo city, Brazil. *Water Air Soil Poll.*, **7**: 85-92.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. 2006. Atmospheric chemistry and physics – from air pollution to climate change. 2^o edition. John Wiley & Sons, Inc.
- UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar), 2011. Ranking de produção das unidades do Estado de São Paulo, safra 2008/2009. <http://www.unica.com.br/downloads/estatisticas> (accessed 18.05.11).
- US EPA, 2001. Air quality criteria for particulate matter. In: Environmental Effects of Particulate Matter. EPA-600/P-99/002Bb, Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC, USA.

- Vasconcellos, P.C., Balasubramanian, R., Bruns, R.E., Sanches-Ccoyllo, O., Andrade, M.F., Flues, M. 2007. Water-soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the State of São Paulo, Brazil: influences of local sources and long range transport. *Water Air Soil Pollut.*, **186**: 63-73.
- Vautz, W., Pahl, S., Pilger, H., Schilling, M., Klockow, D. 2003. Deposition of trace substances via cloud droplets in the Atlantic Rain Forest of the Serra do Mar, São Paulo state, SE Brazil. *Atmos. Environ.*, **37**: 3277-3287.
- Watson, J.G., Chow, J.C. 2001. Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border. *Sci. Total Environ.*, **276**: 33-47.

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

3.1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é majoritariamente composta de nitrogênio e oxigênio que juntos correspondem a aproximadamente 99% da sua composição. Os componentes minoritários são gases, como o argônio e o dióxido de carbono, e material particulado atmosférico (MPA) (Seinfeld & Pandis 2006). Mesmo como componentes minoritários, estes possuem um papel importante na modificação das propriedades químicas e físicas da atmosfera. O MPA, por exemplo, pode afetar a visibilidade (Seinfeld & Pandis 2006), a saúde humana (Arbex *et al.* 2000, Arbex *et al.* 2007), mobilizar macro nutrientes em larga escala (Allen *et al.* 2010) e são capazes de atuar como núcleo de condensação de nuvens na presença de supersaturação de vapor d'água (Seinfeld & Pandis 2006).

Os diferentes tamanhos de MPA geralmente estão relacionados com fontes distintas e apresentam uma composição química diversificada (Ntziachristos *et al.* 2007, Cabada *et al.* 2004, Ynoue & Andrade 2004). Processos químicos que ocorrem na atmosfera e processos de combustão favorecem a formação de particulados mais finos do MPA. Processos físicos, como a ressuspensão de poeiras de solos, transferem principalmente partículas grossas para a atmosfera (Birmili *et al.* 2006, Teixeira *et al.* 2009). Desta forma, a determinação da composição de MPA em diferentes faixas de tamanho é importante para conhecer o tipo e a intensidade das fontes de emissão que atuam em uma determinada região.

Estudos realizados sobre a composição química dos componentes minoritários da atmosfera da região agroindustrial no interior do Estado de São Paulo apontaram a queima da palha da cana-de-açúcar como uma das principais fontes de contaminantes durante o período de safra, além da ressuspensão de poeiras do solo causada pela ação dos ventos e pelos maquinários agrícolas. O Estado de São Paulo é responsável por cerca de 60% da produção de cana-de-açúcar do Brasil (UNICA 2011). O Governo do Estado de São Paulo em 2002, através do decreto número 47 700 estabeleceu a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar, devendo a eliminação da queima da palha ocorrer até 2021 em áreas mecanizáveis e até 2031 em áreas não mecanizáveis, com declividade superior a 12% e ou menor que 150 hectares. Posteriormente, a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), representando a indústria

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

No momento, a atmosfera da região está em um processo de mudanças, tanto na qualidade, quanto na quantidade das emissões que ocorrem, devido ao processo de colheita da cana-de-açúcar. Com o intuito de avaliar tais mudanças, a caracterização do MPA tem sido realizada para determinar a sua composição quanto a íons solúveis (Allen *et al.* 2004), carbono orgânico solúvel em água (Souza 2011) e de gases precursores de partícula finas (Machado *et al.* 2008).

Apesar do volume de informação disponível, ainda são escassos os dados sobre composição de elementos traço presentes no MPA do interior do Estado de São Paulo. Como alguns destes elementos podem ser provenientes de fontes específicas, o conhecimento da distribuição do MPA juntamente com a concentração destes elementos nas diferentes faixas de tamanho é importante devido à possibilidade de indicar fontes e o tempo de permanência na atmosfera (Allen *et al.* 2001), além de possibilitar prever efeitos devido à sua toxicidade.

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

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado na cidade de Araraquara, localizada na região central do Estado de São Paulo. A amostragem de material particulado foi realizada no topo do prédio do Instituto de Química da UNESP (21°47'31'' de latitude e 48°10'52'' de longitude), localizado na borda oeste da cidade de Araraquara à margem da Rodovia Washington Luís, por onde trafegam aproximadamente 12000 veículos por dia. A temperatura média da cidade é de 16 °C no inverno e de 30 °C no verão (IAC 2010), com uma velocidade média dos ventos de 2,5 m s⁻¹. A área destinada ao cultivo da cana-de-açúcar corresponde a aproximadamente 50% dos 1.312 km² da área territorial do município (INPE 2012), e as plantações mais próximas estão localizadas aproximadamente a 2 km de distância do local de amostragem. O material particulado foi coletado em filtros de polycarbonato (GTTP04700, Millipore), usando um *Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor* – MOUDI (MSP Corporation, EUA), que segrega os particulados em 12

estágios (50% de eficiência de corte), de acordo com o tamanho aerodinâmico (μm): >18,6, 18,6-10,2, 10,2-6,4, 6,4-3,2, 3,2-1,9, 1,9-1,0, 1,0- 0,58, 0,58-0,33, 0,33-0,19, 0,19-0,1, 0,1-0,063 e <0,063 (figura do coletor MOUDI encontra-se em Anexos). Foram realizadas 5 coletas no período de agosto a setembro de 2009 (período de safra) e 5 coletas entre janeiro e fevereiro de 2010 (período de entressafra). Cada coleta se estendeu por um período contínuo de 7 dias com fluxo de ar de 28 L min^{-1} . Para o controle de contaminação de amostras, foram utilizados filtros para branco de coleta. Estes filtros foram transportados até o local de coleta, juntamente com os filtros a serem amostrados e ficavam expostos no ambiente durante a troca dos filtros (Paterlini 2007).

Para a determinação da massa do material particulado coletado, os filtros foram pesados antes e depois da coleta da amostra, usando uma balança Mettler Toledo AX26, com sensibilidade de $1 \mu\text{g}$, de acordo com o protocolo internacional ISO/CD 15767 (Allen *et al.* 2010).

Amostras de MPA coletado para testes foram utilizadas para a otimização dos procedimentos de extração e digestão do material particulado. Para a extração dos elementos traço presentes no MPA, foram utilizados reagentes purificados por sub-ebulição. Cada um dos filtros de policarbonato foi colocado individualmente num tubo de centrífuga ao qual foram adicionados 5 mL de solução acetona (Synth , 99,5%) e HNO_3 (Merck, 65%), numa proporção de 3:1. Os tubos de centrífuga seguiram para um sistema de ultrassom por um período que variou entre 1 e 3 h, sem aquecimento, até a extração completa do MPA solúvel neste meio. A solução foi transferida para um frasco digestor (Savillex®) e permaneceu em chapa aquecedora até a redução do volume da solução para aproximadamente 1 mL. Em seguida foram adicionados 2,25 mL de HNO_3 (Merck, 65%) e 0,75 mL de HCl (Merck , 37%), e o frasco digestor permaneceu fechado por 48 h em chapa elétrica a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esfriar, o frasco digestor foi aberto e a solução de digestão foi evaporada. O resíduo foi dissolvido com $200 \mu\text{L}$ de HNO_3 e 2 mL de água deionizada e posteriormente a solução de digestão foi ajustada para 10 g com água deionizada. Com o objetivo de verificar a qualidade deste procedimento, um branco de digestão do filtro e um branco de reagentes seguiam pelas mesmas etapas de extração e digestão que as amostras.

A determinação de 47 elementos traço presente no MPA foi realizada utilizando a técnica da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) XseriesII (Thermo) equipado com célula de colisão (Collision Cell Technology - CCT). A otimização e calibração do

instrumento, bem como os isótopos medidos foram descritos por Cotta e Enzweiler (2009). O limite de detecção (LD) do método foi estimado como a média (x) mais 3 vezes o desvio padrão (s) de 10 medidas do branco de reagentes ($LD = x + 3s$). O LD para os elementos analisados variou entre 0,002 ppb (Zr) e 36 ppb (K). Após as medidas dos elementos traço no MPA, foram escolhidos os elementos Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sn, Sr, V, Zn e Zr para serem tratados e discutidos neste trabalho por estes apresentarem, no mínimo, concentrações 15% acima do LD. O controle da qualidade analítica foi feito com o uso de material de referência NIST SRM 1648 (material particulado urbano), com recuperação que variou entre 82% (Sr) e 100% (Ca e Pb). As concentrações dos elementos traço das análises dos brancos de coleta, digestão do filtro e reagentes ficaram abaixo ou próximas do LD.

Em paralelo, foi realizada a caracterização mineral do material particulado dos períodos de safra e entressafra (material particulado $> 10,2 \mu\text{m}$), utilizando um difratômetro de raios-X (DRX) (X'PERT PRO MPD - PW 3040/60, PANalytical). As amostras foram depositadas em porta amostra de Si (antireflexivo), apropriado para pequenas quantidades de amostras. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 2.1b (PANalytical).

As trajetórias retroativas das massas de ar foram calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Draxler & Rolph 2003), para cada uma das 10 coletas, para 7 dias antes do último dia de coleta e altitudes de 100, 500 e 1000 m. Os resultados mostraram que 50% das massas de ar foram de origem oceânica, atingindo a cidade de Araraquara pelo norte. As demais massas de ar que atingiram o ponto de coleta foram: oceânica, chegando pelo sul ou leste e continental, chegando pelo norte ou sul. Exemplos de trajetórias retroativas das massas de ar, com origem continental e oceânica, podem ser observados nas Fig. 3.1. (a) e (b). Neste trabalho, as concentrações dos elementos traço dos estágios 3-4-5, 6-7-8-9 e 10-11-12 do coletor de partículas foram denominados como material particulado (MP) grosso ($1,9 \mu\text{m} < MP < 10,2 \mu\text{m}$), fino ($0,19 \mu\text{m} < MP < 1,9 \mu\text{m}$) e ultrafino ($MP < 0,19 \mu\text{m}$), respectivamente. Para avaliar a variações sazonais entre os períodos de safra e entressafra, foi utilizado o teste t-Student ($p < 0,03$).

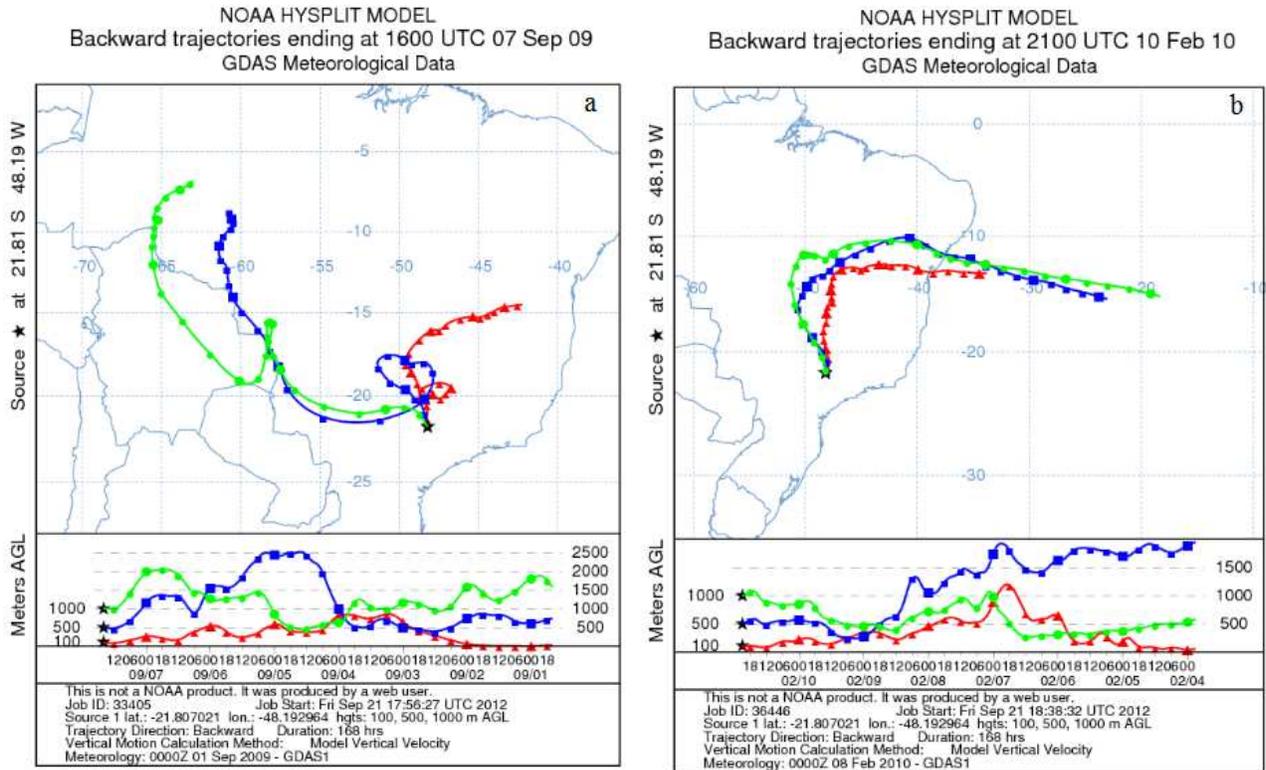


Fig. 3.1. Exemplos de trajetórias retroativas das massas de ar alcançando a cidade de Araraquara, calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT. (a) origem continental e (b) origem oceânica.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A concentração de MPA está relacionada com a intensidade de emissão do período, como também por mecanismos de deposição que são influenciados pelas condições meteorológicas (Seinfeld & Pandis 2006). A concentração média de $MP_{10,2}$ (soma do material particulado grosso, fino e ultrafino) no período de safra (período seco) foi de $26,2 \mu\text{g m}^{-3}$ e no período de entressafra (período úmido) foi de $15,2 \mu\text{g m}^{-3}$, ou seja, a concentração de $MP_{10,2}$ no primeiro período estudado foi 72% mais elevado do que no segundo período. Para o MP_{10} , a Organização Mundial da Saúde (OMS 2006) estipula um padrão médio anual de $20,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Neste trabalho, a comparação entre as concentrações de $MP_{10,2}$ e a concentração de MP_{10} estipulado pela OMS deve ser realizada com cautela, uma vez que as coletas de MPA foram realizadas de forma distintas. A intensidade das emissões para a atmosfera e os eventos de chuvas são um dos fatores que afetam a quantidade da massa de MPA. A influência da pluviosidade, medida nos dias de

amostragem, na massa total de MPA coletado é apresentada na Fig. 3.2. A menor massa coletada foi de 1,85 mg, que corresponde à primeira amostragem do período de safra (18/08/09). A pluviosidade registrada durante esta coleta foi de 66 mm e não foi detectada queima de biomassa na cidade de Araraquara e nas demais cidades da região (INPE 2012). A correlação de Pearson entre a pluviosidade com os três tamanhos de MPA (grosso, fino e ultrafino), considerando todas as coletas, foi negativa (nível de significância $p = 0,05$), com valores de -0,73, -0,60 e -0,60, respectivamente, indicando que a baixa pluviosidade, assim como a maior intensidade das emissões, favorece a concentração de MPA.

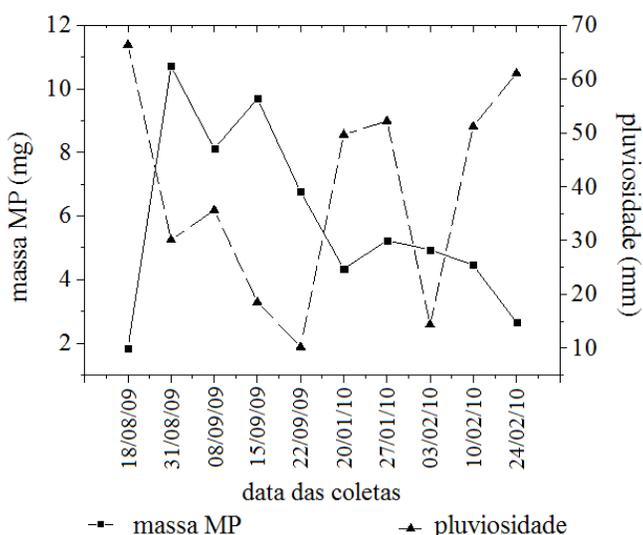


Fig. 3.2. Variação da massa de material particulado em função da pluviosidade. As datas são referentes ao início da coleta.

A partir da soma das massas do MP grosso ($1,9 \mu\text{m} < \text{MP} < 10,2 \mu\text{m}$), fino ($0,19 \mu\text{m} < \text{MP} < 1,9 \mu\text{m}$) e ultrafino ($\text{MP} < 0,19 \mu\text{m}$) (Fig. 3.3.a), observou-se que o MP grosso variou de 35 a 54%, o MP fino de 38 a 60%, e o MP ultrafino variou 4 a 13% em massa. A maior contribuição relativa do MP ultrafino ocorreu no período de entressafra devido à menor contribuição do MP fino neste período. A diferença entre a contribuição relativa de cada tamanho de MP nos períodos de safra e entressafra deve-se à variação das atividades predominantes de cada período. Verificou-se também que entre 46 e 65% do MP coletado nos dois períodos estudados concentrou-se no MP menor que $1,9 \mu\text{m}$, material potencialmente prejudicial à saúde quando inalado (Arbex *et al.* 2000, Arbex *et al.* 2007).

A massa média de MPA coletada em cada faixa de tamanho nos dois períodos estudados é apresentada na Fig. 3.3.(b). A massa coletada no MP grosso foi de 3,36 mg no período de safra e de 2,12 mg no período de entressafra, e para o MP fino foi de 3,69 mg no período de safra e de 1,79 mg no período de entressafra, ou seja, um aumento de 58,49% e 106,14% da massa coletada no MP grosso e MP fino, respectivamente. Já para o MP ultrafino, a massa coletada no período de safra e de entressafra praticamente não variou (0,37 mg no período de safra e 0,39 mg no período de entressafra) com um aumento de apenas 5,13% da massa coletada no segundo período do estudo. Para o MP grosso e MP fino, a maior massa coletada no período de safra é justificada pelas emissões que ocorrem durante a intensa atividade agrícola na região. Entretanto a massa coletada no MP ultrafino permaneceu praticamente constante nos dois períodos estudados. As atividades agrícolas que ocorrem no período de safra possivelmente contribuem com um maior número de partículas ultrafinas, porém devido ao seu pequeno tamanho, estas partículas possuem uma massa muito baixa (Seinfeld & Pandis 2006), resultando em massas de MP ultrafino praticamente constante nos dois períodos estudados.

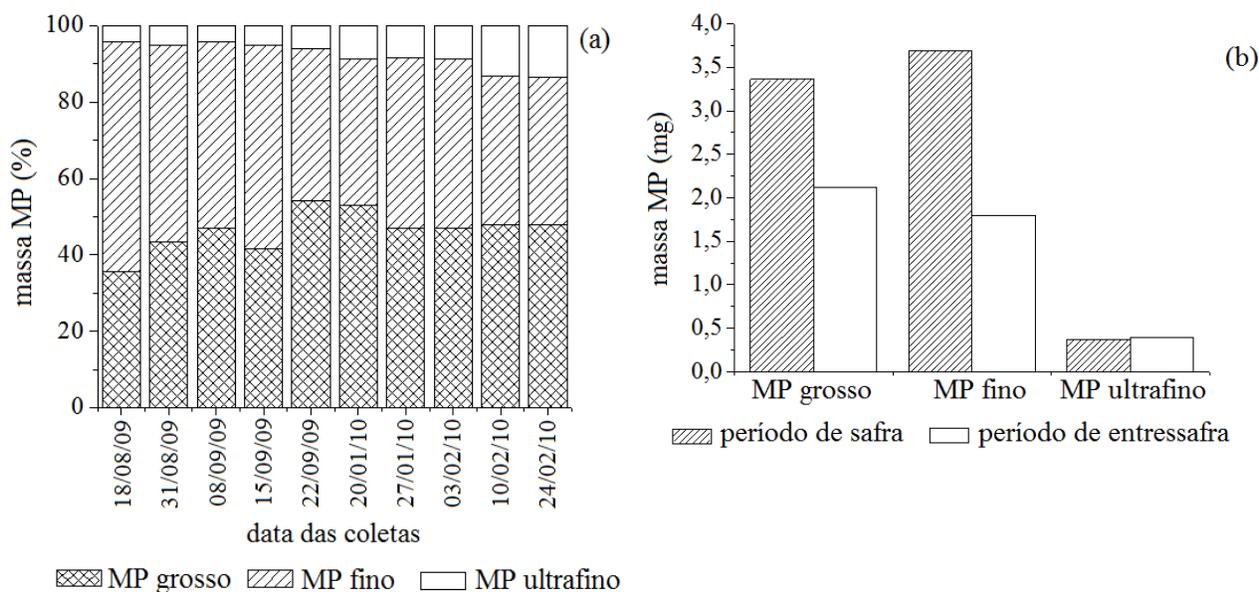


Fig. 3.3. (a) Distribuição percentual da massa por tamanho e por amostra de MP. As datas são referentes ao início da coleta. (b) Distribuição média da massa (mg) nos diferentes tamanhos de MP nos períodos de safra e entressafra.

3.3.2. VARIAÇÃO SAZONAL DOS ELEMENTOS TRAÇO EM MPA

A variação sazonal quanto à composição das emissões atmosféricas na cidade de Araraquara pode ser observada na Tabela 3.1, a partir das concentrações médias e contribuições relativas dos elementos no MP grosso, fino e ultrafino nos períodos de safra (agosto e setembro de 2009), entressafra (janeiro e fevereiro de 2010). Na Tabela 3.1 também são apresentados os desvios-padrão, mediana, valores máximos e mínimos das concentrações dos elementos traço.

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

Estudo realizado por Lara *et al.* (2005) em Piracicaba (cidade localizada na região agroindustrial do Estado de São Paulo), revelou que o MP fino (MP_{2,5}) e MP grosso (MP_{2,5-10}) coletados entre os meses de abril de 1997 e março de 1998, apresentaram concentrações dos elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Zr e Pb mais elevados no período de safra. Os autores sugerem que as concentrações dessas espécies foram mais elevadas no período de safra, principalmente devido às atividades inerentes desta época, como queima de biomassa, aumento da ressuspensão de poeiras do solo e das emissões veiculares.

De acordo com os trabalhos realizados na cidade de Araraquara, todas as espécies analisadas, como íons, compostos orgânicos e gases precursores de partículas finas apresentaram concentrações mais elevadas no período de safra. Na literatura são escassos os dados sobre elementos traço nesta região. Enquanto Lara *et al.* (2005) indicaram variações sazonais para Ca, K e Sr no MP fino e grosso, com concentrações mais elevadas no período de safra, neste trabalho a variação das concentrações destes elementos não foram estatisticamente significantes entre os dois períodos estudados para todos os tamanhos de partículas (Ca não apresentou variação sazonal em nenhum dos três tamanhos de particulados; K apresentou concentração mais elevada no período de safra apenas no MP fino; Sr apresentou concentração mais elevada no período de

safras apenas no MP grosso). É importante ressaltar que as contribuições das fontes de elementos traço são intermitentes e/ou heterogêneas, principalmente no período de safra, resultando num elevado desvio-padrão das concentrações (Tabela 3.1), que conseqüentemente pode influenciar o estudo estatístico da variação sazonal. A queima da palha da cana-de-açúcar pode ser considerada uma fonte intermitente no período de safra, uma vez que está ocorrendo uma redução do número de queimadas na região, devido à legislação Estadual vigente. Para verificar a redução das emissões atmosféricas na cidade de Araraquara, as concentrações de Na, K, Mg e Ca deste trabalho foram comparadas aos dados encontrados por Paterlini (2007) no MP < 2,5 µm e 2,5 µm < MP < 10 µm coletados entre junho de 2003 e maio de 2004 (Tabela 3.2). A partir da comparação dos dados listados na Tabela 3.2 é possível observar que as concentrações encontradas neste trabalho são menores durante os períodos de safra e de entressafra. A utilização de diferentes procedimentos de coleta e a análise dos íons solúveis (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺) pelo método de cromatografia líquida no estudo realizado por Paterlini (2007), tem influência nas diferenças entre as concentrações dos elementos encontradas nos dois estudos, porém a redução gradativa das queimadas possivelmente também influenciou a redução das concentrações das espécies no período de safra encontradas neste estudo, uma vez que a concentração do K (utilizado como indicador da queima de biomassa) no MP mais fino apresentou concentração 5,4 vezes mais baixa no período de safra, enquanto que a redução da concentração do K no período de entressafra foi de apenas 1,6 vezes.

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

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3.1, o Fe e o Al foram os elementos predominantes no MP grosso nos dois períodos estudados, confirmando a importância de elementos provenientes de solo neste tamanho de particulado. As contribuições relativas foram maiores no período de safra, com um aumento de 8,19% (de 20,31 para 28,50%) para o Fe e de 7,03% (de 24,25 para 31,28%) para o Al. Já os elementos K, Na e Ca aumentaram significativamente sua contribuição relativa no período de entressafra, chegando a um aumento de 5,81% (de 13,51 para 19,32%), 5,44% (de 5,31 para 10,75%) e de 2,65% (de 14,45 para 17,10%), respectivamente. No período de entressafra, os elementos K e Ca podem ser provenientes de ressuspensão de poeiras enriquecidas com fertilizantes (Paterlini 2007).

A importante influência da queima de cana-de-açúcar na contribuição relativa de K no MP fino foi confirmada com o aumento de aproximadamente de 7% em massa no período de safra (de 55,40 para 62,38%). Segundo Paterlini (2007), o MPA coletado em Araraquara entre junho de 2003 a maio de 2004 apresentou um aumento de 10,1% do íon K^+ no particulado menor que 2,5 μm durante o período de safra. É importante ressaltar que a assinatura da queima de biomassa também pode estar presente no período de entressafra, uma vez que esta prática é utilizada com a finalidade de limpar áreas urbanas e para a manutenção de pastos (Coelho *et al.* 2011). Na entressafra, o sódio apresentou um aumento de 3,52% (de 5,68 para 9,20%), seguido pelo Ca, com um aumento de 2,32% (de 7,56 para 9,88%). A maior contribuição relativa do Na e Ca no período de entressafra é resultante da diminuição relativa especialmente do potássio. No MP ultrafino, observa-se que o Ca apresentou a maior variação, com uma contribuição relativa de 28,61% no período de safra, enquanto o Ca não foi detectado nestas frações durante o período de entressafra. Esta observação sugere que as partículas ultrafinas contendo o cálcio aumentaram de tamanho com maior rapidez devido às propriedades higroscópicas, já que a umidade neste período é maior. Já no período de entressafra, o K apresentou um aumento de 30,86% (de 30,32 para 61,18%) no MP ultrafino.

Tabela 3.1. Concentração média (em ng m⁻³) dos elementos traço (ET) do MP grosso, fino e ultrafino nos períodos de safra (MS) e entressafra (ME), desvio padrão (DP), mediana, concentrações mínimas (Mín.), máximas (Máx.) e contribuição relativa (CR, em %).

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

Continuação da Tabela 3.1.

ET	MS±DP	Mediana	Mín.	Máx.	CR	ME±DP	Mediana	Mín.	Máx.	CR
MP Ultrafino										
Na	1,64±0,94	1,62	1,02	4,02	9,05	1,23±1,48	1,07	0,76	5,21	10,84
Al	4,20±6,84	7,96	0,31	21,66	23,24	2,25±2,96	1,02	0,85	10,71	19,93
K	5,48±9,05	6,32	3,87	30,54	30,32	6,92±10,15	1,57	1,23	28,35	61,18
Ca	5,17±11,07	9,30	4,18	40,76	28,61	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Fe	0,65±0,83	0,43	0,22	2,54	3,59	0,2±0,44	0,02	0,01	1,32	2,08
Mn	0,02±0,02	0,01	0,01	0,07	0,12	0,03±0,02	0,01	0,01	0,07	0,23
Cu	0,06±0,10	0,02	0,01	0,37	0,34	0,08±0,09	0,04	0,02	0,29	0,67
Zn	0,69±0,62	0,57	0,32	2,47	3,84	0,42±0,39	0,24	0,10	1,13	3,69
As	0,02±0,03	0,01	0,01	0,10	0,09	0,02±0,03	0,01	0,01	0,10	0,18
Cd	0,04±0,07	0,06	0,02	0,22	0,22	0,06±0,07	0,03	0,01	0,26	0,50
Sn	0,05±0,07	0,04	0,02	0,28	0,28	0,02±0,03	0,01	0,01	0,08	0,20
Pb	0,06±0,07	0,07	0,03	0,24	0,31	0,06±0,06	0,01	0,01	0,16	0,50

Tabela 3.2. Concentrações médias (ng m^{-3}) de Na, K, Mg e Ca no MPA de Araraquara.

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

^a = Paterlini 2007; ^b = Presente trabalho: o MP < 1,9 μm representa a soma do MP fino e ultrafino.

3.3.3. DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO MP GROSSO, FINO E ULTRAFINO

A distribuição percentual dos elementos traço no MP grosso ($1,9 \mu\text{m} < \text{MP} < 10,2 \mu\text{m}$), fino ($0,19 \mu\text{m} < \text{MP} < 1,9 \mu\text{m}$) e ultrafino ($\text{MP} < 0,19 \mu\text{m}$), nos períodos de safra e entressafra, é apresentada na Tabela 3.3. Os elementos Na, Mg, Al, Ca, V, Fe, Mn, Cu, Sr e Zr se concentraram principalmente no MP grosso, apresentando percentuais acima de 50% nos dois períodos estudados. Os elementos Na, Mg, Al, Ca e Fe possuem elevadas concentrações na crosta terrestre, portanto acabam sendo os elementos traço mais abundantes na atmosfera (Seinfeld & Pandis 2006). Na região de estudo, o cálcio tem sido utilizado como indicador de ressuspensão de poeiras do solo (Coelho *et al.* 2011). A correlação de Pearson obtido entre o cálcio e os outros elementos que se concentraram no MP grosso (Na, Mg, Al, V, Fe, Mn, Cu, Sr e Zr) foi superior a 0,73 (nível de significância $p = 0,05$). Com a redução gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e aumento da mecanização nas lavouras, possivelmente a concentração dos elementos presentes no MP grosso irá aumentar, devido ao maior número de veículos e maquinários agrícolas transitando em vias não pavimentadas (Allen *et al.* 2010). De acordo com a Tabela 3.3, é possível observar que no período de safra, aproximadamente 65% do K presente no MPA se concentrou no MP fino, enquanto o mesmo tamanho de particulado concentrou aproximadamente 45% do K no período de entressafra. Outros elementos que se concentraram principalmente no MP fino foram o Zn, As, Cd, Sn e Pb, sendo que no período de safra, Cd e Pb tiveram um percentual de 10% a mais em relação ao período de entressafra. O MP fino é reconhecido como sendo a porção que retém as maiores concentrações de espécies provenientes de origem antrópica

(Seinfeld & Pandis 2006). A área de estudo desta pesquisa está inserida numa importante região agroindustrial, com forte influência da cultura da cana-de-açúcar. A palha da cana-de-açúcar (bem como as folhas das espécies vegetais em geral), é rica em K e este elemento é liberado para a atmosfera durante as queimadas que antecedem as colheitas (Lara *et al.* 2005, Yamasoe *et al.* 2000) podendo emitir também os elementos Pb, Zn e Cu (Lara *et al.* 2005, Nriagu 1989). A correlação de Pearson obtida entre o K e os elementos Cu, Pb e Zn foi de 0,65, 0,67 e 0,68 (nível de significância $p = 0,05$), respectivamente, sugerindo que a queima de biomassa também contribui para a emissão desses elementos. Já os elementos As e Sn, além de Pb, Zn, V e Cu estão presentes como contaminantes nos combustíveis veiculares como a gasolina (Nriagu 1989), diesel e etanol (Bergamini *et al.* 2006). A alta correlação de Pearson (nível de significância $p = 0,05$) entre As-Sn (0,82), As-Pb (0,81), As-Cu (0,66), Sn-Cu (0,79), Sn-Pb (0,92), Pb-Cu (0,83), Pb-Zn (0,86), Cu-Zn (0,87), Cu-V (0,79) e Zn-V (0,81) sugerem que estes elementos são provenientes principalmente da emissão da queima de combustíveis veiculares, o que é justificado pelo ponto de amostragem deste trabalho, que está localizado no limite oeste do perímetro urbano e à margem de uma rodovia com tráfego moderado (12.000 veículos/dia). A alta correlação entre os elementos que indicam a queima de combustíveis veiculares, sugere que esta fonte tem uma maior contribuição para os elementos Pb, Zn e Cu em relação à queima de biomassa. A partir da distribuição percentual média da concentração dos elementos (Tabela 3.3), é possível observar uma importante contribuição de elementos tóxicos como As, Cd e Pb no MP fino. Apesar de não existir legislação que estabeleça as concentrações máximas desses elementos nos diferentes tamanhos de MP, é preocupante a constatação que os elementos As, Cd e Pb se concentraram principalmente no MP fino, pois este tamanho de material particulado é o mais prejudicial à saúde (Arbex *et al.* 2007). No MP ultrafino, observou-se que elementos como Mg, Sr e Zr não foram detectados ou apresentaram uma contribuição abaixo de 1% em ambos os períodos estudados, enquanto o cálcio teve uma contribuição de 7% no MP ultrafino no período de safra, e não foi detectado no período de entressafra, se concentrando apenas no MP grosso e fino. Já os elementos Fe, Mn, Al, Na, K, Cu, Pb, Zn, As, Cd e Sn apresentaram variações entre 0,4% e 29% em massa nos períodos de safra e entressafra (Tabela 3.3). As partículas presentes no MP ultrafino podem permanecer na atmosfera por períodos que variam entre dias a semanas, e podem ser transportadas por centenas a milhares de quilômetros (Seinfeld & Pandis 2006). Entretanto, mesmo para o MP ultrafino não é possível descartar fontes locais e regionais de

queima de biomassa, ressuspensão de poeiras e emissões veiculares, pois estas são as que mais contribuem para emissões das espécies para a atmosfera em Araraquara (Allen *et al.* 2010, Allen *et al.* 2004).

Tabela 3.3. Distribuição percentual média (%) da concentração dos elementos por tamanho de material particulado, nos períodos de safra e de entressafra.

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

3.3.4. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO MPA

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

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

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

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

3.4. CONCLUSÕES

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

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

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

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

Os dados apresentados neste trabalho revelam a importância dos elementos traço para a formação dos diferentes tamanhos de material particulado e possíveis fontes de origem. Estes

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

3.5. AGRADECIMENTOS

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

3.6. REFERÊNCIAS

- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Rocha, G.O. 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brasil. *Atmos. Environ.*, **38**: 5025-5038.
- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Wiatr, A.G., Machado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J. 2010. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 87-97.
- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood, J.C. 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosol in the United Kingdom. *Atmos. Environ.*, **35**: 4581-4591.
- Arbex, M.A., Böhm, G.M., Saldiva, P.H.N., Conceição, G.M.S. 2000. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **50**: 1745–1749.
- Arbex, M.A., Martins, L.C., Oliveira, R.C., Pereira, L.A.A., Arbex, F.F., Cançado, J.E.D., Saldiva, P.H.N., Braga, A.L.F. 2007. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. *J. Epidemiol. Community Health*, **61**: 395–400.
- Bergamini, M.F., Vital, S.I., Santos, A.L., Stradiotto, N.R. 2006. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Ecl. Quím.*, **31**: 45-52.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M. 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 1144-1153.
- Cabada, J.C., Rees, S., Takahama, S., Khlystov, A., Pandis, S.N., Davidson, C.I., Robinson, A.L. 2004. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. *Atmos. Environ.*, **38**: 3127-3141.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M. 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmos. Environ.*, **45**: 5260-5265.
- Cotta, A.J.B. & Enzweiler, J. 2009. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **24**: 1406-1413.

- Draxler, R.R. & Rolph, G.D. 2003. *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model*, acesso via <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring: MD.
- IAC (Instituto Agronômico de Campinas). <http://www.iac.sp.gov.br> (accessed 18.03.10).
- INPE (Instituto nacional de pesquisas espaciais). <http://www.cptec.inpe.br>, acessado em maio de 2012.
- Lara, L.L., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Camargo, P.B., Victoria, R.L., Ferraz, E.S.B. 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.*, **39**: 4627-4637.
- Machado, C.M.D., Allen, A.G., Cardoso, A.A. 2008. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel production of ethanol. *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 381-385.
- Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**: 47-49.
- Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M.D., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Sioutas, C. 2007. Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. *Atmos. Environ.*, **41**: 5684-5696.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A. Major and trace element contents in rainwater from a sugar cane plantation in Southeastern Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, no prelo.
- Paterlini, W.C. 2007. *Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 168p.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. 2006. Atmospheric chemistry and physics – from air pollution to climate change. 2^o edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Souza, M.L. 2011. Carbono orgânico solúvel em água no material particulado de regiões canavieiras do estado de São Paulo. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo.
- Teixeira, E.C., Meira, L., Santana, E.R.R., Wiegand, F. 2009. Chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} and seasonal variation in South Brazil. *Water Air Soil Poll.*, **199**: 261-275.
- UNICA (União da agroindústria canavieira de São Paulo), 2011. Produtos: Cana-de-Açúcar: estatísticas. <http://www.unica.com.br>, acessado em março de 2011.

- WHO (World Health Organization). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf, acessado em abril de 2012.
- Yamasoe, M.A., Artaxo, P., Miguel, A.H., Allen, A.G. 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmos. Environ.*, **34**: 1641-1653.
- Ynoue, R.Y. & Andrade, M.F. 2004. Size-resolved mass balance of aerosol particles over the São Paulo metropolitan area of Brazil. *Aerosol Sci. Technol.*, **38**: 52-62.

4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PARTICULADO TOTAL EM SUSPENSÃO (PTS) NA REGIÃO CENTRAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.

4.1. INTRODUÇÃO

A expansão do cultivo da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, como também em outras regiões brasileiras, como nos Estados do Centro-Oeste, é resultado da ampliação da participação do álcool na matriz energética do Brasil. A expansão da área total cultivada com cana-de-açúcar entre as safras de 2008/09 e 2010/11 foi de 4.873.940 ha para 5.303.342 ha no Estado de São Paulo, de 264.267 ha para 278.730 ha no Estado do Mato Grosso e de 310.711 ha para 502.063 ha no Estado do Mato Grosso do Sul (INPE 2011).

O processo de produção do álcool é autossuficiente quanto à demanda energética, pois o bagaço da cana-de-açúcar é utilizado para a produção de energia térmica utilizada nas usinas e destilarias. No Estado de São Paulo, eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar pelo decreto número 47 700, conduzirá à disponibilidade de mais biomassa, neste caso as pontas e folhas da cana-de-açúcar, garantindo um excedente de eletricidade no setor (Leme 2005).

Com a colheita mecanizada em curso no Estado de São Paulo, as emissões de compostos para atmosfera estão se modificando. No momento, cerca de 40% das áreas plantadas com cana-de-açúcar são queimadas durante o período de safra, que ocorre predominantemente entre os meses de maio e novembro (UNICA 2012). Mesmo após a erradicação das queimadas, as zonas canavieiras ainda apresentarão importante papel na emissão de compostos para atmosfera. A palha da cana-de-açúcar será decomposta na superfície do solo, queimada em termoelétricas ou até mesmo utilizada como produto secundário na produção de biocombustível. Outra implicação é o aumento do número de veículos de corte nas plantações e de transporte da cana e de outros produtos (pontas e folhas da cana, que serão utilizadas na produção energética). Estes veículos serão responsáveis tanto pelo aumento da emissão proveniente de combustíveis fósseis, como também pela maior ressuspensão de poeiras do solo, uma vez que estes transitam nas plantações e em vias não pavimentadas (Allen *et al.* 2004).

Estudos sobre a composição química de aerossóis amostrados na região agroindustrial do interior do Estado de São Paulo podem mostrar como de fato cada fonte está contribuindo para modificar a atmosfera. Dentre as espécies componentes do material particulado que tiveram

concentrações mais elevadas no período de safra estão os íons HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} nos particulados coletados entre abril de 1999 e fevereiro de 2001 (Allen *et al.* 2004), carbono orgânico solúvel em água nos particulados coletados entre abril de 2010 e março de 2011 (Souza 2011) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado coletado no período de safra de 2002 e 2003 e no período de entressafra de 2003 e 2004 (Andrade *et al.* 2010). Entre os gases é destaque os óxidos de nitrogênio (NO_x) (Oppenheimer *et al.* 2004).

Por outro lado, a informação sobre a composição de elementos traço no particulado total em suspensão (PTS) na região ainda é limitada. Estes elementos podem ser provenientes de várias fontes e a deposição de aerossóis contendo estes elementos podem influenciar áreas urbanas e rurais, alterar a biodisponibilidade de nutrientes do solo e modificar as propriedades do aerossol atmosférico fazendo com que estes atuem como núcleos de condensação de nuvens (Seinfeld & Pandis 2006).

O presente estudo é parte de um projeto maior que tem como objetivo principal avaliar os efeitos das emissões atmosféricas nos padrões atuais e futuros das chuvas no sudeste do Brasil. Neste capítulo é abordada a abundância, a sazonalidade (períodos de safra e de entressafra), bem como a influência dos parâmetros meteorológicos e prováveis fontes de emissão dos elementos traço presentes no PTS, coletado no período de julho de 2010 a junho de 2011 na cidade de Araraquara-SP.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material particulado em suspensão (PTS) foi coletado entre julho de 2010 e junho de 2011. As amostragens foram realizadas com um amostrador de grande volume de ar, tipo Hi-Vol (Tisch Environmental, Inc), instalado na Universidade Estadual Paulista-Unesp (21°48'50" de latitude e 48°12'07" de longitude), Araraquara-SP (Fig. 4.1). Para as amostragens, foram utilizadas membranas de fibra de vidro (Whatman) e a vazão foi de $1,12 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.

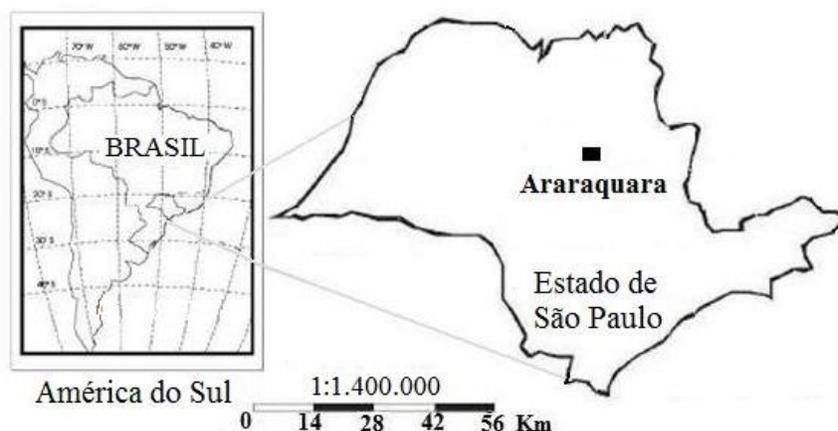


Fig. 4.1. Localização da cidade de Araraquara-SP.

Neste trabalho o termo elementos traço foi utilizado para os elementos metálicos (Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Zr e Pb) que estão na atmosfera em concentrações na ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). A determinação das concentrações de 57 elementos traço no PTS foi realizada via espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) XseriesII (Thermo) equipado com célula de colisão (Collision Cell Technology - CCT). Para garantir o controle de qualidade, a extração, digestão e análise do PTS foram realizadas em duplicatas, e o material de referência NIST SRM 1648a (material particulado urbano) foi analisado, com recuperação de 91% (Fe) a 119% (Ca).

Amostras coletadas para testes e “branco” de membranas foram utilizadas para verificar a metodologia mais adequada para a extração e digestão do PTS coletado em membrana de fibra de vidro. Inicialmente optou-se por utilizar a metodologia proposta por Oliveira *et al.* (no prelo), digerindo uma área de 2,5 x 3,0 cm da membrana amostrada e do “branco” de membrana com 5 ml de água régia invertida (3:1 HNO₃-HCl). Outro teste foi realizado, cortando-se uma área de 2,5 x 3,0 cm da amostra e do “branco” de membrana, e em seguida foram colocadas num tubo de centrífuga e foram adicionados 20 ml de uma solução ácida fraca (HNO₃ 0,1 M). O tubo permaneceu 5 h num agitador a 115 rpm à temperatura ambiente. Após esse período, uma alíquota de 10 ml foi filtrada em membrana 0,22 µm (PVDF, Millipore®) e a determinação das concentrações foi realizada via ICP-MS.

A membrana de fibra de vidro é reconhecida pelas elevadas concentrações de elementos que variam na ordem de dezenas (Mg, Fe) a centenas (Al, Zn) de ppb que contaminam as

amostras de PTS. Neste trabalho a membrana fibra de vidro foi selecionada para a coleta de PTS, pois este é um substrato adequado para as análises de íons solúveis, carbono orgânico solúvel, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e levoglucosano (Andrade *et al.* 2010, Souza 2011). Para determinar se as concentrações dos elementos traço no PTS foram significativamente superiores àquelas da composição da membrana de fibra de vidro, foi utilizada a condição: $(M_{\text{amostra}} - 2\sigma_{\text{amostra}}) - (M_{\text{branco}} + 2\sigma_{\text{branco}}) > 0$, onde M é a concentração média dos elementos nas duplicatas das amostras ou branco de membrana e σ é o desvio padrão das respectivas duplicatas (σ_{amostra} = desvio padrão das concentrações dos elementos traço das amostras; σ_{branco} = desvio padrão das concentrações dos elementos do branco de membrana).

A trajetória retroativa de 5 dias das massas de ar foi calculada, chegando ao ponto de coleta ao final de cada uma das amostragens (horário em UTC), a 100 m, 800 m e 1500 m acima do nível do solo, usando o modelo NOAA HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Draxler & Rolph 2003). A aquisição dos parâmetros meteorológicos foi realizada por uma mini-estação meteorológica instalada próxima ao coletor de PTS e os dados foram armazenados em um Datalogger CR10. As variáveis meteorológicas utilizadas neste trabalho foram temperatura, pluviosidade, direção e velocidade dos ventos. Para avaliar a sazonalidade, foi utilizado o teste t-Student ($p < 0,05$) e uma possível identificação das fontes foi realizada via análise de componentes principais (ACP) com rotação varimax normalizada, utilizando o software XLStat 2012 (versão gratuita).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. MÉTODO DE SELEÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO DO PTS ABORDADOS NESTE ESTUDO

As amostras de PTS deste estudo foram coletadas em membranas de fibra de vidro, estas que são ricas em elementos metálicos. Assim, foi necessário realizar testes de extração com o “branco” de membrana e com amostra para determinar qual procedimento de extração seria mais adequado para este trabalho. Os resultados do teste que utilizou água régia invertida, conforme proposto por Oliveira *et al.* (no prelo) revelou que este procedimento não era adequado, uma vez que a solução ácida (água régia invertida) solubilizava elevadas concentrações de metais do “branco” de membrana. Para exemplificar, o K teve uma concentração de mais que 68 ppm no “branco” e de aproximadamente 60 ppm na amostra. Portanto, a utilização da água régia invertida foi descartada, pois os valores das concentrações dos metais do “branco” foram elevados,

comprometendo a concentração do elemento na amostra. Os resultados da extração utilizando solução ácida fraca (HNO_3 0,1 M) demonstrou ser mais adequado para este estudo. Novamente os resultados do K serão utilizados para exemplificar: a concentração do “branco” de membrana foi de aproximadamente 0,9 ppm, enquanto que a concentração da amostra foi de aproximadamente 2 ppm (tabela com os resultados encontra-se em Anexos). A redução nos valores das concentrações do “branco” de membrana, e a maior concentração do elemento na amostra do que no “branco” de membrana para alguns elementos, resultaram na adoção deste último procedimento de extração.

Como o ICP-MS é um método de análise multielementar, foram analisados 57 elementos nas amostras de PTS de Araraquara. A princípio, os elementos Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Cd, e Pb seriam tratados neste trabalho (tabela com os resultados das análises encontra-se em Anexos). Estes elementos, geralmente, são os mais estudados nas amostras ambientais, devido às suas contribuições elevadas no aerossol atmosférico (Mg, Al, K, Ca, Zn), sua importância na toxicidade (As, Cd, Cr, Pb), além de serem potenciais traçadores de fontes. Entretanto, para assegurar a qualidade dos resultados, os elementos que foram determinados acima do limite de detecção no “branco” de membrana e tiveram concentrações abaixo de 1 ppb nas amostras, como é o caso do As e Cd, não foram selecionados para neste estudo, pois sua baixa concentração na amostra poderia ser prejudicada com contaminação pela membrana. Para os outros elementos de importância ambiental, foi aplicada a condição $(M_{\text{amostra}} - 2\sigma_{\text{amostra}}) - (M_{\text{branco}} + 2\sigma_{\text{branco}}) > 0$, onde M é a concentração média dos elementos nas duplicatas das amostras ou branco de membrana e σ é o desvio padrão das respectivas duplicatas (σ_{amostra} = desvio padrão das concentrações dos elementos traço das amostras; σ_{branco} = desvio padrão das concentrações dos elementos do branco de membrana). Após a aplicação desta condição para cada uma das amostras, optou-se por excluir o Na, Al e Zn do conjunto de elementos a serem aqui abordados, pois 30%, 18% e 47% das amostras, respectivamente, não satisfizeram a condição descrita acima. Exceção ocorre com o Cu, que satisfaz a condição, porém as amostras coletadas a partir de 09 de Fevereiro de 2011, no mínimo tiveram suas concentrações duplicadas em relação às amostras anteriores, e será necessário avaliar posteriormente se alguma fonte específica de Cu contribuiu para sua elevada concentração nas amostras de PTS de Araraquara a partir da data citada.

Assim os elementos Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Zr e Pb satisfizeram a condição descrita acima. Como os valores dos elementos encontrados no “branco” de membrana eram significativos, a média das duplicatas destes elementos presentes no “branco” da membrana foi subtraída da média das duplicatas dos elementos das amostras de PTS.

4.3.2. ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS TRAÇO NO PTS

A abundância dos elementos traço no PTS da cidade de Araraquara pode ser observada na Fig. 4.2, a partir da contribuição relativa de cada elemento nas amostras coletadas entre julho de 2010 e junho de 2011.

Com relação à composição, podemos dividir os elementos abordados neste trabalho em três classes, segundo sua participação na composição do PTS: participação majoritária, participação média (cerca de 10%) e minoritária (de centésimos a unidades de %). Os elementos majoritários foram o Ca e o K, representando 80% da composição do PTS. Outros elementos como o Mg e Fe apresentaram participação média, com percentuais de 8,4% e 9,4, respectivamente. Estes elementos geralmente são provenientes principalmente de fontes naturais sendo que na região de estudo destaca-se a ressuspensão de poeiras do solo devido às atividades agrícolas e ação dos ventos. Estes elementos possuem elevadas concentrações na crosta terrestre, portanto acabam sendo os elementos traço mais abundantes na atmosfera (Seinfeld & Pandis 2006). Exceção ocorre com o K, que como discutido adiante, sua origem é principalmente devido à queima da palha da cana-de-açúcar, e parte do Mg também pode ter origem desta fonte (Seinfeld & Pandis 2006). Já os elementos Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Zr e Pb tiveram participação minoritária, e juntos representaram 2,2% dos elementos traço do PTS. Estes elementos geralmente estão relacionados com fontes antrópicas, como emissões industriais, queima de combustíveis fósseis (Davis *et al.* 2001), e em menor escala, podem estar presentes em fases minerais.

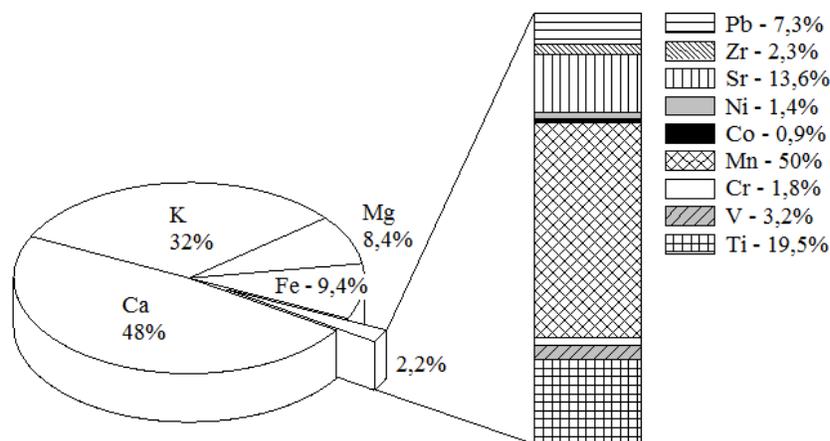


Fig. 4.2. Contribuição percentual dos elementos traço no PTS.

É importante ressaltar que estes elementos podem se depositar e enriquecer o solo da região de estudo. Neste trabalho, a digestão de elementos traço foi realizada com uma solução ácida fraca (HNO_3 0,1 M). O potássio, juntamente com o nitrogênio e fósforo, são considerados macronutrientes primários, o Ca e Mg, macronutrientes secundários, enquanto que o Fe, Mn e Co são considerados micronutrientes para as plantas (Kulaif 1997). Segundo Allen *et al.* (2010) a taxa de deposição do íon K^+ é estimada em $0,59 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ em Araraquara, equivalente a 0,49% da aplicação de fertilizantes ($120 \text{ kg K ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). Por outro lado, elementos como Cr, Ni e Pb podem contaminar os solos e mesmo com os mecanismos de proteção das plantas, a absorção destes elementos podem ocorrer em quantidades suficientes para o surgimento de sintomas de fitotoxicidade (Camilotti *et al.* 2007). Melo *et al.* (1997) estabeleceram níveis fitotóxicos de 10-100 mg kg^{-1} para Cr, 11-100 mg kg^{-1} para Ni e 35-400 mg kg^{-1} para Pb.

4.3.3. VARIAÇÃO SAZONAL DOS ELEMENTOS TRAÇO DO PTS DE ARARAQUARA

As concentrações médias e as contribuições relativas dos elementos traço para os períodos de safra e de entressafra são apresentadas na Tabela 4.1 (tabela com os resultados das análises encontra-se em Anexos). O período de safra ocorre de maio a novembro e coincide com os meses mais secos (Junho a Setembro), clima que favorece a permanência dos particulados na atmosfera, e o período de entressafra ocorre entre dezembro e março e inclui os meses mais úmidos

(dezembro e janeiro), sendo que a precipitação auxilia na remoção desses particulados (Andrade *et al.* 2010, Seinfeld & Pandis 2006).

Os elementos Mg, K, Ti, Mn, Fe, Co e Sr apresentaram concentrações significativamente mais elevadas (test-t; $P = 0,05$) durante o período de safra. Já as concentrações dos elementos Cr, Ca, V, Ni, Zr e Pb não apresentaram variações significantes entre os dois períodos.

A variação sazonal para alguns elementos pode ser explicada pela forte sazonalidade da queima da biomassa (refletida pelas altas concentrações de K) (Allen *et al.* 2010). A concentração média mensal de K (ng m^{-3}) no PTS de Araraquara e o número total mensal de focos da queima da biomassa no Estado de São Paulo (INPE 2012), entre julho de 2010 e junho de 2011, são mostradas na Fig. 4.3.

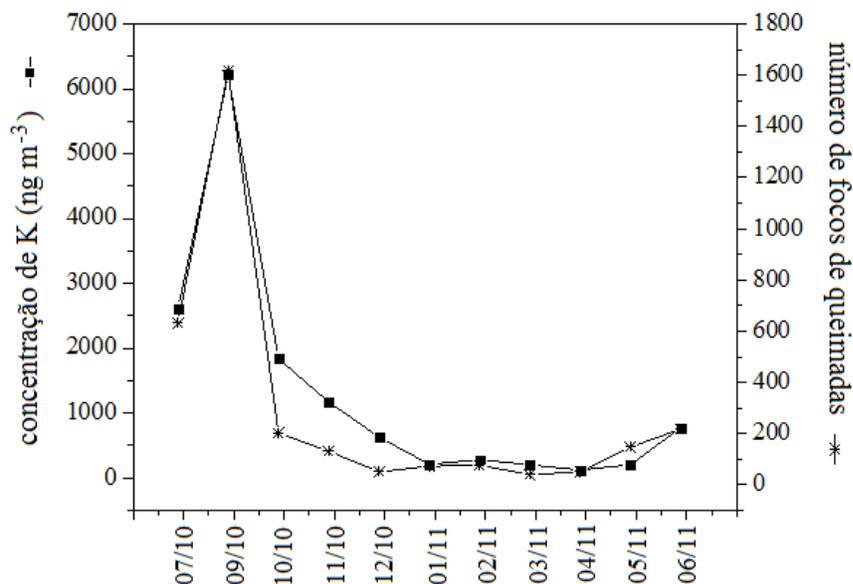


Fig. 4.3. Concentração média mensal de K (ng m^{-3}) no PTS de Araraquara e número total mensal de focos de queimadas no Estado de São Paulo, entre julho de 2010 e junho de 2011.

De acordo com a Fig. 4.3, a concentração média mensal de K no PTS de Araraquara segue praticamente a mesma tendência que o número total mensal de focos de queima de biomassa ocorridas no Estado de São Paulo, que também é confirmada pela alta correlação linear ($R^2 = 0,95$). A partir da análise das massas de ar, sugere-se que a concentração do K na atmosfera de Araraquara pode ter sido influenciada pelas queimadas provenientes dos Estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, nos meses de outubro, novembro e dezembro de 2010, pois de

acordo com a Fig. 4.3, a concentração do K parece ter recebido alguma contribuição adicional, além da contribuição proveniente das queimadas do Estado de São Paulo (a possível influência das massas de ar provenientes de outras regiões na atmosfera de Araraquara é discutida adiante com mais detalhes). A grande quantidade de potássio presente nas folhas e a aplicação de fertilizantes contendo potássio ($120 \text{ kg K ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) (Allen *et al.* 2010, Coelho *et al.* 2011), explicam a alta concentração de K durante o período de safra ($1500,7 \text{ ng m}^{-3}$), sendo mais que 6 vezes superior em relação à concentração medida no período de entressafra ($231,9 \text{ ng m}^{-3}$, Tabela 4.1). Outros fatores que contribuem para a sazonalidade dos elementos na atmosfera são a ressuspensão de poeiras do solo que pode ser proveniente da ação dos ventos, do deslocamento de veículos e maquinários agrícolas em vias não pavimentadas, e até mesmo da turbulência atmosférica causada pelas queimadas, bem como as emissões veiculares (Lara *et al.* 2005, Allen *et al.* 2004, Allen *et al.* 2010).

As concentrações de elementos traço das frações grossas, finas e ultrafinas de material particulado coletado entre agosto e setembro de 2009 (período de safra) e entre janeiro e março de 2010 (Oliveira *et al.* no prelo), foram somadas, resultando na concentração de elementos traço do material particulado com granulometria menor que $10,2 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{10,2}$), para comparar com os resultados do presente trabalho. Observando-se os resultados de todos os elementos que foram medidos no PTS como também no $\text{MP}_{10,2}$ (Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Sr e Pb), verificou que as concentrações de Mg, K, Mn, Fe, Sr e Pb foram significativamente mais elevadas no período de safra, enquanto que a concentração do Ca não teve variação significativa entre os dois períodos, em ambos os estudos. Apenas o elemento V apresentou diferença de comportamento entre os dois estudos; sua concentração foi significativamente maior no período de safra no estudo de Oliveira *et al.* (no prelo) e no presente trabalho, a concentração do V não variou entre os dois períodos.

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

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.1, o Mg, K, Ca e Fe foram os elementos predominantes no PTS nos dois períodos estudados, confirmando a importância de elementos provenientes principalmente da queima de biomassa (Mg e K) e de ressuspensão de poeiras do solo (Ca e Fe). As contribuições relativas do Mg e K foram maiores no período de safra, com um aumento de 2,1% (de 6,9 para 9,0%) para o Mg e de 22,1% (de 16,3 para 38,4%) para o K. Já os elementos Ca e Fe aumentaram significativamente sua contribuição relativa no

período de entressafra, chegando a um aumento de 21,1% (de 41,7 para 62,9%) e 2,6% (de 8,8 para 11,4%), respectivamente. As maiores contribuições relativas do Ca e Fe no período de entressafra são resultantes da diminuição relativa especialmente do potássio.

Tabela 4.1 Concentração média dos elementos traço (expresso em ng m^{-3}), respectivos desvios-padrão (σ) e contribuição relativa (CR, expresso em %) para os períodos de safra e de entressafra.

	Safra n = 23	σ	CR Safra	Entressafra n = 26	σ	CR Entressafra
Mg	352,1	219,4	9,0	97,7	55,8	6,9
K	1500,7	1118,3	38,4	231,9	111,3	16,3
Ca	1631,2	1076,1	41,7	893,2	401,1	62,9
Ti	17,7	17,8	0,4	5,4	3,5	0,4
V	2,5	1,8	0,06	1,2	0,6	0,09
Cr	1,1	0,5	0,03	1,0	0,3	0,07
Mn	43,5	32,1	1,1	15,2	10,1	1,1
Fe	342,9	218,9	8,8	162,4	74,1	11,4
Co	0,5	0,3	0,01	0,2	0,1	0,01
Ni	0,9	0,4	0,02	0,7	0,4	0,05
Sr	12,1	6,5	0,3	5,4	2,0	0,4
Zr	1,8	0,7	0,04	0,9	0,3	0,06
Pb	4,8	2,5	0,1	3,8	2,2	0,3

4.3.4. INFLUÊNCIA DA METEOROLOGIA E PROVENIÊNCIA DOS ELEMENTOS TRAÇO NO PTS DE ARARAQUARA

Os dados meteorológicos foram registrados durante o período de coleta de PTS. A temperatura média foi mais elevada no mês de dezembro de 2010 (verão), alcançando 25,5 °C e a menor média mensal foi de 16,8 °C no mês de maio de 2011 (inverno). A maior pluviosidade ocorreu em janeiro de 2011, alcançando 355 mm e a menor foi de 0,7 mm no mês de maio de 2011. As direções predominantes dos ventos registradas no período de coleta foram leste-sudeste e sul-sudeste. Os meses de março e abril de 2011 registraram a menor velocidade dos ventos (1,1 m s⁻¹) e a mais elevada foi registrada em setembro de 2010 (1,8 m s⁻¹).

As concentrações de elementos traço de cada amostra de PTS de Araraquara foram avaliadas. Os elementos Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Sr e Zr tiveram concentrações mais elevadas na amostra coletada entre os dias 30 de setembro e 01 de outubro de 2010 (período de safra), sendo registrada pluviosidade nula durante esta coleta. De acordo com a trajetória retroativa calculada para esta amostra, as massas de ar continental originaram-se nas regiões norte e central, atravessando os Estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul e alcançando o Estado de São Paulo (Fig. 4.4a). A trajetória retroativa foi calculada para 5 dias antes das massas de ar alcançar o ponto de coleta, sendo que neste período foram detectados 670, 153 e 215 focos de incêndio nos Estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e São Paulo, respectivamente (INPE 2012), possivelmente conferindo a esta amostra as concentrações mais elevadas de elementos traço. Já as menores concentrações dos elementos traço registradas no período de safra foram determinadas em uma amostra de novembro de 2010. As massas de ar provenientes da região sul (Fig. 4.4b) e pluviosidade local de 1,8 mm durante a coleta entre os dias 06 e 07 de novembro de 2010 contribuíram para as menores concentrações dos elementos traço em amostras de PTS do período de safra. Porém, a redução do número de focos de queimadas no mês de novembro (137 focos de incêndio no Estado de São Paulo) foi provavelmente a principal responsável pelas menores concentrações dos elementos traço no PTS de Araraquara.

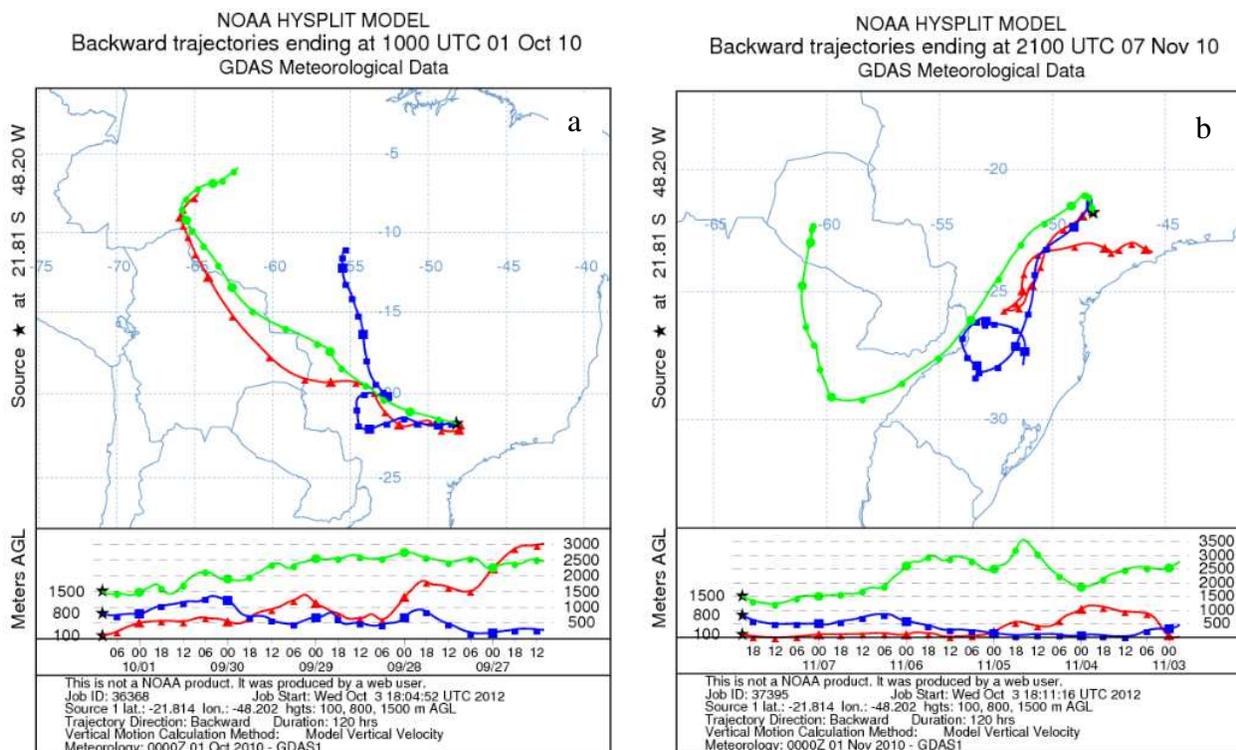


Fig. 4.4. Trajetórias retroativas das massas de ar de 5 dias calculadas a partir do modelo NOAA HYSPLIT. A trajetória indica massa de ar alcançando o ponto de coleta nos dias: (a) 01 de outubro de 2010; (b) 07 de novembro de 2010.

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada para todas as amostras (períodos de safra e entressafra, $n = 49$), numa tentativa de sugerir as fontes dos elementos abordados neste estudo.

Para os elementos traço medidos no PTS de Araraquara, dois fatores explicaram 85% da variância do conjunto de dados. O fator 1 foi responsável por 44% e teve altos pesos para Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Sr e Zr, indicando principalmente ressuspensão de poeiras do solo (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Sr e Zr) e queima de biomassa (K, Ca e Mg), enquanto que o fator 2 explicou 41% e teve altos pesos para o Ti, V, Cr, Ni e Pb, indicando principalmente emissões veiculares. A ACP juntamente com os resultados das trajetórias retroativas das massas de ar sugere que a atmosfera de Araraquara é principalmente influenciada pelas atividades locais/regionais, com eventuais contribuições de longa distância.

4.4. CONCLUSÕES

Neste estudo são apresentados os elementos traço de amostras de PTS, coletadas julho de 2010 e junho de 2011, na cidade agroindustrial de Araraquara, São Paulo.

Para a coleta do PTS, foram utilizadas membranas de fibra de vidro. A matriz desta membrana é composta por metais que podem contaminar as amostras do PTS. A partir dos resultados dos testes iniciais de extração e digestão foi possível determinar que solução de ácido nítrico 0,1 M seria a mais indicada para a extração de elementos traço do PTS, por assegurar resultados mais confiáveis para um número maior de elementos de interesse ambiental, como Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Zr e Pb.

Quanto à contribuição dos elementos traço no PTS, Ca e K tiveram participação majoritária, representando juntos 80% das concentrações, Mg e Fe tiveram participação média, com uma contribuição inferior a 10% cada um e Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sr, Zn e Pb tiveram participação minoritária, representando juntos 2,2%.

O potássio é utilizado como traçador de queima de biomassa e verificou-se que sua concentração foi cerca de 6 vezes mais elevada no período de safra. Outros elementos que apresentaram concentrações significativamente mais elevadas no período de safra foram Mg, Ti, Mn, Fe, Co e Sr, que também pode estar relacionado com a queima de biomassa (Mg) e ressuspensão de poeiras do solo (Mg, Mn, Fe, Co e Sr). A variação da contribuição relativa também foi verificada. Mg e K tiveram uma maior contribuição no período de safra, enquanto que as maiores contribuições do Ca e Fe ocorreram no período de entressafra, decorrente da menor contribuição do K.

Os resultados do cálculo das trajetórias retroativas das massas de ar, juntamente com a composição química do PTS revelaram que a atmosfera da região deste estudo eventualmente pode ser influenciada por espécies químicas provenientes de longa distância. Entretanto, a partir da aplicação da ACP nos dados químicos, sugere-se que as atividades locais/regionais como atividades agrícolas e emissões veiculares são as principais responsáveis pela emissão de elementos traço para a atmosfera de Araraquara.

4.5. REFERÊNCIAS

- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Rocha, G.O. 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brasil. *Atmos. Environ.*, **38**: 5025-5038.
- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Wiatr, A.G., Machado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J. 2010. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 87-97.
- Andrade, S.J., Cristale, J., Silva, F.S., Zocolo, G.J., Marchi, M.R.R. 2010. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. *Atmos. Environ.*, **44**: 2913-2919.
- Camilotti, F., Marques, M.O., Andrioli, I., Silva, A.R., Tasso Junior, L.C., Nobile, F.O. 2007. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. *Eng. Agríc.*, **27**: 284-293.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M. 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmos. Environ.*, **45**: 5260-5265.
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S. 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* **44**: 997-1009.
- Draxler, R.R. & Rolph, G.D. 2003. *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model*, acesso via <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring: MD.
- INPE (Instituto nacional de pesquisas espaciais). <http://www.cptec.inpe.br>, acessado em maio de 2012.
- Kulaif Y. 1997. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. Séries Estudos e Documentos. Rio de Janeiro.
- Lara, L.L., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Camargo, P.B., Victoria, R.L., Ferraz, E.S.B. 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* **39**: 4627-4637.
- Leme, R.M. 2005. *Estimativa das emissões de poluentes atmosféricos e uso de água na produção de eletricidade com biomassa de cana-de-açúcar*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, São Paulo.

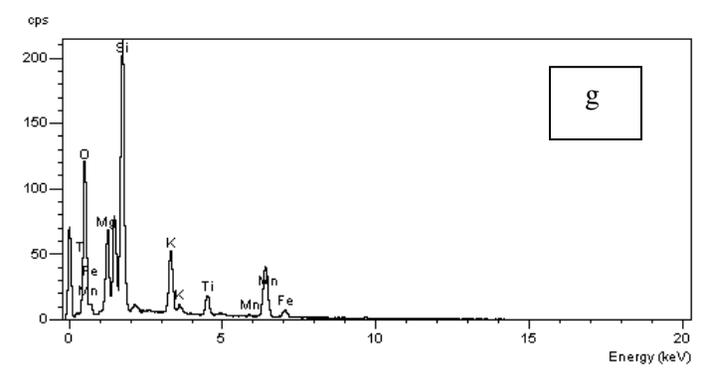
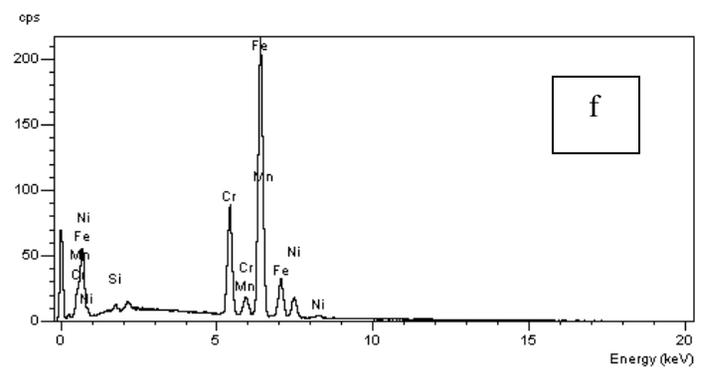
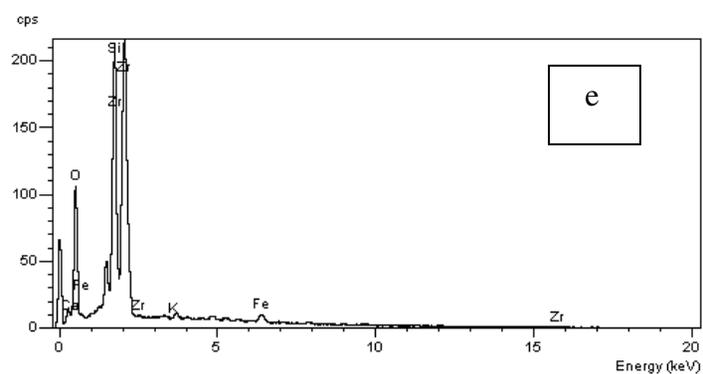
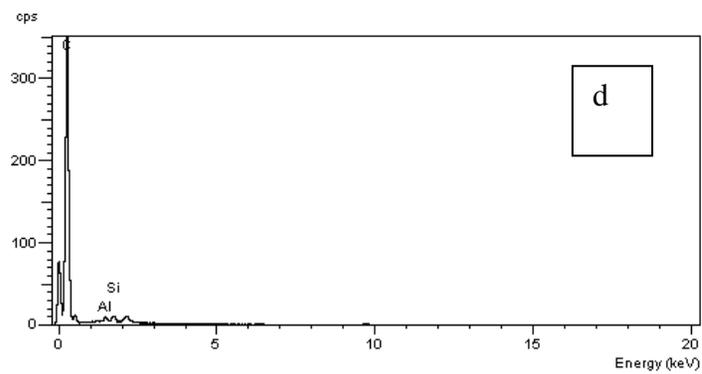
- Melo, W.J., Marques, M.O., Silva, F.C., Boaretto, A.E. 1997. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Rio de Janeiro.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A., Angélica, R.S. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil, no prelo.
- Oppenheimer, C., Tsanev, V.I., Allen, A.G., McGonigle, A.J.S., Cardoso, A.A., Wiatr, A., Paterlini, W., Dias, C.M. 2004. NO₂ emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 4557-4561.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. 2006. Atmospheric chemistry and physics – from air pollution to climate change. 2^o edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Souza, M.L. 2011. *Carbono orgânico solúvel em água no material particulado de regiões canavieiras do estado de São Paulo*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo.
- UNICA (União da agroindústria canavieira de São Paulo), 2011. Produtos: Cana-de-Açúcar: estatísticas. <http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/tabelas.html>, acessado em julho de 2012.

ANEXOS

Anexos referente ao Capítulo 2 “Major and trace element contents in rainwater from a sugar cane region in Southeastern Brazil”.



Fig. A1a. Coletor automático de água de chuva. A1b. Fração insolúvel da água de chuva retida em membrana de celulose após filtração.



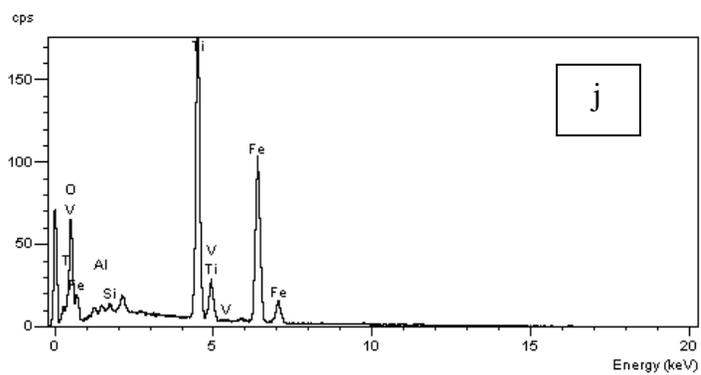
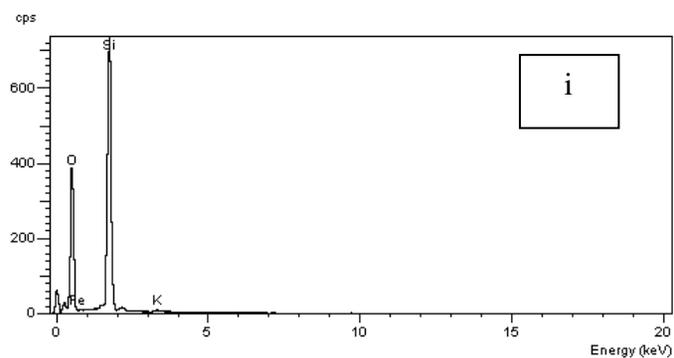
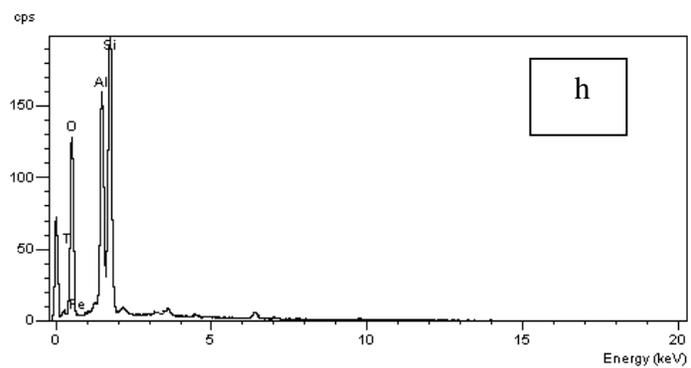


Fig A2. Espectros EDS referente aos pontos analisados da Fig.2.3. d, e, f, g, h, i e j.

Tabela A1. Pluviosidade das amostras de águas de chuva nos períodos seco e úmido

Amostra (período seco)	Pluviosidade (mm)	Amostra (período úmido)	Pluviosidade (mm)
1	66,4	1	29,1
2	8,4	2	10,2
3	21,8	3	10,5
4	21,3	4	2,2
5	14,4	5	26,7
6	18,6	6	7,9
7	10,2	7	3,4
		8	3,1
		9	51,3
		10	18,8
		11	24,5
		12	9,1
		13	19,5
		14	15,3

Tabela A2. Resultado das análises via ICP-MS. Fração solúvel das águas de chuva, período seco.

Amostra		CH01(a)	CH01(b)	CH02	CH03	CH04	CH05	CH06	CH08	CH09
Ag	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al	ppb	4,05	3,87	8,94	34,28	3,53	1,68	5,10	3,34	7,29
As	ppb	0,38	0,40	0,12	0,90	0,32	0,13	0,14	0,35	0,42
B	ppb	2,30	2,22	2,19	1,80	1,97	0,99	0,67	3,89	7,94
Ba	ppb	1,93	1,98	1,12	3,03	1,29	1,19	0,46	1,92	2,95
Be	ppb	0,01	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Ca	ppb	378	371	122	226	283	247	76	306	412
Cd	ppb	0,019	0,012	0,015	0,022	0,042	0,019	0,005	0,020	0,017
Co	ppb	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,05	0,07
Cr	ppb	0,03	<0,02	<0,02	0,12	<0,02	0,02	<0,02	0,05	0,05
Cu	ppb	0,99	1,10	0,99	2,57	0,86	0,63	0,61	2,34	1,30
Fe	ppb	1,34	1,13	2,11	21,3	3,23	<0,7	2,05	2,72	1,96
K	ppb	98	110	52	65	90	79	51	272	241
Li	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,01	0,02
Mg	ppb	33	33	18	26	14	15	9	41	78
Mn	ppb	1,25	1,30	1,06	1,22	1,13	1,43	0,45	4,70	7,00
Mo	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01	0,03
Na	ppb	88	91	58	64	48	67	47	218	236
Ni	ppb	0,46	0,51	0,19	0,66	0,54	0,51	0,22	1,32	0,67
Pb	ppb	0,07	0,08	0,21	1,63	0,35	0,08	0,23	0,13	0,14
Rb	ppb	0,21	0,22	0,12	0,13	0,19	0,18	0,10	0,51	0,46
Sb	ppb	0,026	0,024	0,020	0,030	0,021	0,018	0,010	0,052	0,059
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Si	ppb	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190
Sr	ppb	1,88	1,95	0,80	1,40	1,16	1,11	0,30	1,38	2,36
V	ppb	0,14	0,11	0,09	0,12	0,07	0,09	0,04	0,14	0,21
Zn	ppb	52,9	56,6	23,8	45,4	37,6	42,2	14,8	22,7	18,4

Tabela A3. Resultados das análises via ICP-MS. Fração solúvel das águas de chuva (período úmido).

Amostra		CH01(a)	CH01(b)	CH02	CH03	CH04	CH05	CH06	CH08	CH09
Ag	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al	ppb	4,05	3,87	8,94	34,28	3,53	1,68	5,10	3,34	7,29
As	ppb	0,38	0,40	0,12	0,90	0,32	0,13	0,14	0,35	0,42
B	ppb	2,30	2,22	2,19	1,80	1,97	0,99	0,67	3,89	7,94
Ba	ppb	1,93	1,98	1,12	3,03	1,29	1,19	0,46	1,92	2,95
Be	ppb	0,01	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Ca	ppb	378	371	122	226	283	247	76	306	412
Cd	ppb	0,019	0,012	0,015	0,022	0,042	0,019	0,005	0,020	0,017
Co	ppb	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,05	0,07
Cr	ppb	0,03	<0,02	<0,02	0,12	<0,02	0,02	<0,02	0,05	0,05
Cu	ppb	0,99	1,10	0,99	2,57	0,86	0,63	0,61	2,34	1,30
Fe	ppb	1,34	1,13	2,11	21,3	3,23	<0,7	2,05	2,72	1,96
K	ppb	98	110	52	65	90	79	51	272	241
Li	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,01	0,02
Mg	ppb	33	33	18	26	14	15	9	41	78
Mn	ppb	1,25	1,30	1,06	1,22	1,13	1,43	0,45	4,70	7,00
Mo	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01	0,03
Na	ppb	88	91	58	64	48	67	47	218	236
Ni	ppb	0,46	0,51	0,19	0,66	0,54	0,51	0,22	1,32	0,67
Pb	ppb	0,07	0,08	0,21	1,63	0,35	0,08	0,23	0,13	0,14
Rb	ppb	0,21	0,22	0,12	0,13	0,19	0,18	0,10	0,51	0,46
Sb	ppb	0,026	0,024	0,020	0,030	0,021	0,018	0,010	0,052	0,059
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Si	ppb	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190
Sr	ppb	1,88	1,95	0,80	1,40	1,16	1,11	0,30	1,38	2,36
V	ppb	0,14	0,11	0,09	0,12	0,07	0,09	0,04	0,14	0,21
Zn	ppb	52,9	56,6	23,8	45,4	37,6	42,2	14,8	22,7	18,4

Continuação.

Amostra		CH11	CH12	CH14	CH15	CH16(a)	CH-16(b)	CH17	CH18
Ag	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al	ppb	3,69	14,5	12,4	16,3	7,52	7,53	10,4	11,4
As	ppb	0,10	0,42	0,26	0,30	0,31	0,33	0,51	0,53
B	ppb	3,24	2,91	0,48	2,66	3,18	3,19	1,55	1,48
Ba	ppb	2,40	1,68	0,96	1,30	1,19	1,23	0,88	0,90
Be	ppb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Ca	ppb	328	256	107	217	208	203	316	324
Cd	ppb	0,011	0,013	0,009	0,018	0,011	0,008	0,005	0,007
Co	ppb	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
Cr	ppb	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	ppb	0,67	1,13	2,24	2,36	1,09	1,11	0,67	0,93
Fe	ppb	0,77	4,03	2,87	3,52	1,64	1,51	<0,7	<0,7
K	ppb	133	137	85	256	151	159	87	85
Li	ppb	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mg	ppb	39	50	30	36	21	22	30	31
Mn	ppb	4,41	2,96	1,15	2,05	2,36	2,43	1,30	1,32
Mo	ppb	0,02	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Na	ppb	37	64	39	161	73	75	45	46
Ni	ppb	0,24	0,46	0,20	0,68	0,22	0,22	0,23	0,40
Pb	ppb	0,12	0,35	0,34	0,58	0,19	0,18	0,53	0,25
Rb	ppb	0,27	0,25	0,15	0,46	0,30	0,30	0,18	0,18
Sb	ppb	0,043	0,033	0,033	0,046	0,029	0,029	0,019	0,024
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Si	ppb	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190
Sr	ppb	1,47	1,28	0,59	0,98	1,14	1,16	0,94	0,93
V	ppb	0,18	0,13	0,09	0,09	0,08	0,08	0,05	0,06
Zn	ppb	23,4	34,2	73,1	70,3	29,2	30,5	52,5	54,9

Tabela A4 . Resultados das análises via ICP-MS. Fração insolúvel das águas de chuva (período seco).

	N.Campo	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6A	1-6B	1-7
	N.Lab	A	B	C	D	E	F	G	H
7Li	µg.L ⁻¹	1,86	0,60	0,67	1,13	0,18	1,42	1,60	0,67
9Be	µg.L ⁻¹	0,08	0,04	0,02	0,05	0,01	0,06	0,10	0,02
11B	µg.L ⁻¹	2,38	<bco	0,83	0,90	0,88	1,57	2,02	<bco
23Na	µg.L ⁻¹	39,4	37,4	56,4	60,4	73,1	113	159	25,8
25Mg	µg.L ⁻¹	354	238	230	414	67,4	804	855	231
27Al	µg.L ⁻¹	13018	5374	1547	10714	1195	9442	10051	1954
39K	µg.L ⁻¹	412	249	582	737	207	2137	1792	383
43Ca	µg.L ⁻¹	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	746	882	<bco
45Sc	µg.L ⁻¹	2,60	1,33	0,39	2,42	0,19	2,49	2,72	0,43
49Ti	µg.L ⁻¹	361	344	134	524	41,8	847	1049	169
51V	µg.L ⁻¹	30,1	14,1	3,95	24,3	2,61	28,5	33,3	5,57
52Cr	µg.L ⁻¹	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco
55Mn	µg.L ⁻¹	48,8	37,8	16,0	60,4	6,18	117	127	20,0
56Fe	µg.L ⁻¹	11041	4722	1520	8958	1031	10372	10982	2097
59Co	µg.L ⁻¹	1,13	0,84	0,31	1,31	0,18	2,17	2,45	0,54
60Ni	µg.L ⁻¹	8,29	<bco	2,60	7,34	<bco	6,06	9,40	7,04
63Cu	µg.L ⁻¹	15,8	<bco	9,68	15,0	<bco	36,2	33,2	6,52
66Zn	µg.L ⁻¹	20,8	<bco	<bco	<bco	<bco	37,0	44,1	<bco
71Ga	µg.L ⁻¹	4,03	1,50	0,43	3,04	0,33	2,74	3,07	0,58
74Ge	µg.L ⁻¹	0,11	0,06	0,02	0,15	0,01	0,13	0,15	0,04
75As	µg.L ⁻¹	2,23	0,49	0,45	1,14	0,33	1,06	1,12	0,65
78Se	µg.L ⁻¹	<bco	<bco	0,26	0,25	<bco	0,49	0,39	<bco
85Rb	µg.L ⁻¹	3,45	1,48	1,71	3,06	0,64	5,25	5,30	1,36
88Sr	µg.L ⁻¹	2,46	2,65	1,58	4,11	<bco	10,4	11,2	1,79
89Y	µg.L ⁻¹	1,69	1,44	0,52	2,36	0,28	3,50	3,94	0,64
90Zr	µg.L ⁻¹	9,64	7,97	2,05	10,8	0,71	13,0	14,9	2,21
93Nb	µg.L ⁻¹	0,92	0,64	0,31	1,31	<bco	1,41	1,69	0,34
98Mo	µg.L ⁻¹	0,77	0,12	0,25	0,45	0,14	0,75	0,65	0,55
107Ag	µg.L ⁻¹	0,28	<bco	0,17	0,18	0,07	0,57	0,57	1,74
111Cd	µg.L ⁻¹	0,04	<bco	0,07	0,03	0,08	0,07	0,08	0,04
118Sn	µg.L ⁻¹	2,18	<bco	1,14	2,49	1,93	5,09	5,17	1,66
121Sb	µg.L ⁻¹	0,39	<bco	0,11	0,28	0,10	0,36	0,36	0,21
133Cs	µg.L ⁻¹	0,61	0,13	0,22	0,32	0,05	0,31	0,33	0,20
137Ba	µg.L ⁻¹	16,2	10,0	4,94	14,8	2,48	29,7	33,0	9,07
139La	µg.L ⁻¹	3,87	2,99	1,55	6,88	0,69	6,68	7,15	1,35
140Ce	µg.L ⁻¹	11,8	7,92	3,20	16,2	1,58	14,6	16,0	2,95
141Pr	µg.L ⁻¹	0,87	0,71	0,30	1,44	0,14	1,45	1,57	0,29
143Nd	µg.L ⁻¹	3,55	2,90	1,20	5,64	0,57	6,02	6,68	1,22
147Sm	µg.L ⁻¹	0,61	0,51	0,20	0,89	0,10	1,04	1,16	0,20
151Eu	µg.L ⁻¹	0,15	0,13	0,05	0,23	0,03	0,28	0,31	0,05
157Gd	µg.L ⁻¹	0,44	0,39	0,15	0,65	0,07	0,88	0,95	0,16
159Tb	µg.L ⁻¹	0,07	0,06	0,02	0,10	0,01	0,13	0,15	0,03
163Dy	µg.L ⁻¹	0,39	0,31	0,11	0,54	0,06	0,72	0,82	0,13
165Ho	µg.L ⁻¹	0,07	0,06	0,02	0,09	<bco	0,13	0,15	0,02
166Er	µg.L ⁻¹	0,19	0,15	0,05	0,24	0,03	0,34	0,38	0,06
169Tm	µg.L ⁻¹	0,02	0,02	<bco	0,03	<bco	0,04	0,05	<bco
172Yb	µg.L ⁻¹	0,15	0,13	0,04	0,19	0,02	0,27	0,30	0,05
175Lu	µg.L ⁻¹	0,02	0,02	<bco	0,02	<bco	0,03	0,04	<bco
180Hf	µg.L ⁻¹	0,36	0,26	0,05	0,38	<bco	0,41	0,48	0,06
181Ta	µg.L ⁻¹	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco	<bco
182W	µg.L ⁻¹	0,28	0,03	0,14	0,21	0,09	0,26	0,62	0,28
205Tl	µg.L ⁻¹	0,03	<bco	<bco	0,02	<bco	0,02	0,02	<bco
208Pb	µg.L ⁻¹	15,4	2,26	4,83	18,2	3,99	14,6	17,0	6,57
209Bi	µg.L ⁻¹	0,17	<bco	0,04	0,10	<bco	0,11	0,05	<bco
232Th	µg.L ⁻¹	2,40	0,82	0,25	1,92	0,18	1,28	1,47	0,29
238U	µg.L ⁻¹	0,21	0,09	0,04	0,17	0,02	0,17	0,19	0,04

Tabela A5 . Resultados das análises via ICP-MS. Fração insolúvel das águas de chuva (período úmido).

Amostra		CH01(a)	CH01(b)	CH02	CH03	CH04	CH05	CH06	CH08	CH09
Ag	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al	ppb	4,05	3,87	8,94	34,28	3,53	1,68	5,10	3,34	7,29
As	ppb	0,38	0,40	0,12	0,90	0,32	0,13	0,14	0,35	0,42
B	ppb	2,30	2,22	2,19	1,80	1,97	0,99	0,67	3,89	7,94
Ba	ppb	1,93	1,98	1,12	3,03	1,29	1,19	0,46	1,92	2,95
Be	ppb	0,01	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Ca	ppb	378	371	122	226	283	247	76	306	412
Cd	ppb	0,019	0,012	0,015	0,022	0,042	0,019	0,005	0,020	0,017
Co	ppb	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,05	0,07
Cr	ppb	0,03	<0,02	<0,02	0,12	<0,02	0,02	<0,02	0,05	0,05
Cu	ppb	0,99	1,10	0,99	2,57	0,86	0,63	0,61	2,34	1,30
Fe	ppb	1,34	1,13	2,11	21,3	3,23	<0,7	2,05	2,72	1,96
K	ppb	98	110	52	65	90	79	51	272	241
Li	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,01	0,02
Mg	ppb	33	33	18	26	14	15	9	41	78
Mn	ppb	1,25	1,30	1,06	1,22	1,13	1,43	0,45	4,70	7,00
Mo	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01	0,03
Na	ppb	88	91	58	64	48	67	47	218	236
Ni	ppb	0,46	0,51	0,19	0,66	0,54	0,51	0,22	1,32	0,67
Pb	ppb	0,07	0,08	0,21	1,63	0,35	0,08	0,23	0,13	0,14
Rb	ppb	0,21	0,22	0,12	0,13	0,19	0,18	0,10	0,51	0,46
Sb	ppb	0,026	0,024	0,020	0,030	0,021	0,018	0,010	0,052	0,059
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Si	ppb	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190
Sr	ppb	1,88	1,95	0,80	1,40	1,16	1,11	0,30	1,38	2,36
V	ppb	0,14	0,11	0,09	0,12	0,07	0,09	0,04	0,14	0,21
Zn	ppb	52,9	56,6	23,8	45,4	37,6	42,2	14,8	22,7	18,4

Observação: (a) e (b) referem-se à diluição e medida em duplicata

Amostra		CH11	CH12	CH14	CH15	CH16(a)	CH-16(b)	CH17	CH18
Ag	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al	ppb	3,69	14,5	12,4	16,3	7,52	7,53	10,4	11,4
As	ppb	0,10	0,42	0,26	0,30	0,31	0,33	0,51	0,53
B	ppb	3,24	2,91	0,48	2,66	3,18	3,19	1,55	1,48
Ba	ppb	2,40	1,68	0,96	1,30	1,19	1,23	0,88	0,90
Be	ppb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Ca	ppb	328	256	107	217	208	203	316	324
Cd	ppb	0,011	0,013	0,009	0,018	0,011	0,008	0,005	0,007
Co	ppb	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
Cr	ppb	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	ppb	0,67	1,13	2,24	2,36	1,09	1,11	0,67	0,93
Fe	ppb	0,77	4,03	2,87	3,52	1,64	1,51	<0,7	<0,7
K	ppb	133	137	85	256	151	159	87	85
Li	ppb	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mg	ppb	39	50	30	36	21	22	30	31
Mn	ppb	4,41	2,96	1,15	2,05	2,36	2,43	1,30	1,32
Mo	ppb	0,02	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Na	ppb	37	64	39	161	73	75	45	46
Ni	ppb	0,24	0,46	0,20	0,68	0,22	0,22	0,23	0,40
Pb	ppb	0,12	0,35	0,34	0,58	0,19	0,18	0,53	0,25
Rb	ppb	0,27	0,25	0,15	0,46	0,30	0,30	0,18	0,18
Sb	ppb	0,043	0,033	0,033	0,046	0,029	0,029	0,019	0,024
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Si	ppb	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190	<190
Sr	ppb	1,47	1,28	0,59	0,98	1,14	1,16	0,94	0,93
V	ppb	0,18	0,13	0,09	0,09	0,08	0,08	0,05	0,06
Zn	ppb	23,4	34,2	73,1	70,3	29,2	30,5	52,5	54,9

Observação: (a) e (b) referem-se à diluição e medida em duplicata

Anexos referente ao Capítulo 3 “Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil”.

Cálculo do volume de ar amostrado:

$$28 \text{ L min}^{-1}$$

$$7 \text{ dias} = 10080 \text{ minutos}$$

$$282240 \text{ L} = 282,24 \text{ m}^3 \text{ de ar amostrado em cada coleta}$$

Cálculo para concentração dos elementos traço (para cada estágio):

$$[] * V_{\text{ext}} / V_{\text{ar}}, \text{ onde:}$$

$$[] = \text{concentração do elemento em ppb}$$

$$V_{\text{ext}} = \text{volume final da solução de extração e digestão, em mL}$$

$$V_{\text{ar}} = \text{volume de ar em m}^3 (282,24 \text{ m}^3)$$

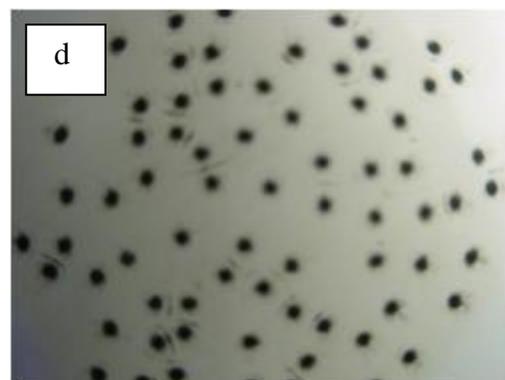
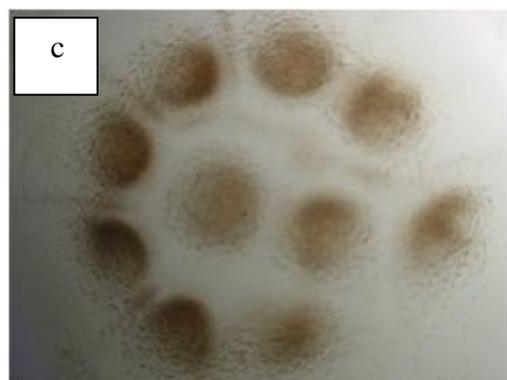
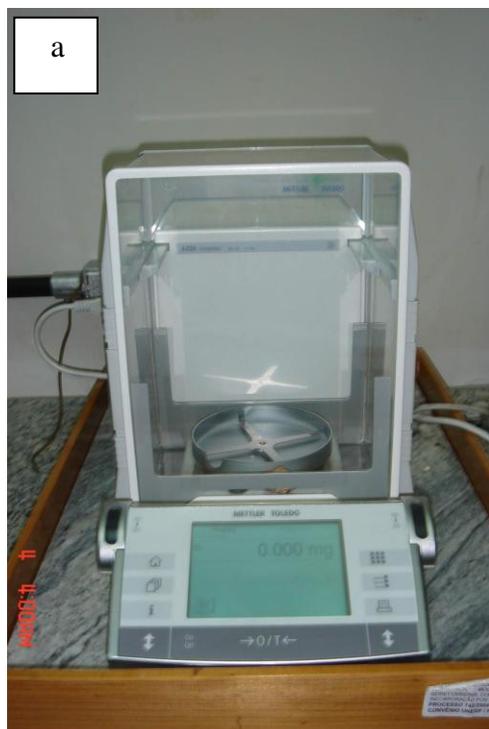


Fig. A3.a. Balança Mettler Toledo AX26; b. Coletor de material particulado MOUDI (*Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor*); c. Material particulado coletado com membrana de policarbonato, estágio 2 do MOUDI; d. Material particulado coletado com membrana de policarbonato, estágio 6 do MOUDI.

Tabela A6 . Resultados das análises via ICP-MS. (Identificação XXCLZZ, onde XX = estágio do coletor MOUDI, CL = coleta, ZZ = número da coleta). São apresentados os boletins analíticos das coletas de 01 a 10.

	ID Campo	07CL01	08CL01	09CL01	10CL01	11CL01	12CL01	06CL02
Li	ppb	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,20
Be	ppb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,02
B	ppb	<1,2	2,46	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	1,50
Na	ppb	<42	122	111	48,4	<42	<42	152
Mg	ppb	<38	<38	<38	<38	<38	<38	97,05
Al	ppb	119	208	16,7	20,6	19,0	244	1586
K	ppb	133	564	108	<36	<36	<36	487
Ca	ppb	<309	536,20	<309	<309	<309	<309	<309
Sc	ppb	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,40
Ti	ppb	3,98	1,81	1,24	1,74	1,57	5,19	84,68
V	ppb	0,26	0,77	0,44	<0,06	<0,06	0,08	4,02
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	95,3	80,1	<24	<24	<24	30,6	1813
Mn	ppb	3,98	4,38	0,39	<0,2	<0,2	0,59	20,7
Co	ppb	0,05	0,14	0,13	0,11	0,11	0,05	0,52
Ni	ppb	13,9	41,4	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	4,88	11,1	3,53	1,09	<0,6	3,93	6,07
Zn	ppb	9,47	48,1	9,62	10,1	<5	14,7	21,8
Ga	ppb	0,12	0,24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,59
Ge	ppb	0,05	0,03	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,02
As	ppb	0,10	3,57	0,77	15,8	<0,03	<0,03	0,49
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,21
Rb	ppb	0,28	0,95	0,20	0,05	<0,02	0,12	0,96
Sr	ppb	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	2,20
Y	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,42
Zr	ppb	0,06	0,01	<0,002	<0,002	<0,002	0,02	2,63
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,20
Mo	ppb	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Ag	ppb	0,04	0,07	0,04	0,03	<0,03	0,04	0,03
Cd	ppb	0,30	4,85	0,16	0,17	0,11	0,05	6,15
Sn	ppb	1,38	4,00	0,63	0,23	<0,1	1,17	0,91
Sb	ppb	4,12	9,51	1,27	0,23	<0,04	0,08	0,19
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Ba	ppb	1,50	0,62	0,31	<0,2	<0,2	0,76	22,11
La	ppb	0,06	0,04	<0,01	0,02	0,01	0,05	1,20
Ce	ppb	0,10	0,07	<0,01	0,02	0,03	0,09	2,70
Pr	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,25
Nd	ppb	0,04	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,95
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,08
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,10	0,16	0,03	0,01	<0,004	<0,004	<0,004
Tl	ppb	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Pb	ppb	4,21	18,3	2,10	0,58	<0,2	0,75	9,69
Bi	ppb	<0,03	0,16	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,04
Th	ppb	0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,26
U	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03

	ID Campo	07CL02	08CL02	09CL02	10CL02	11CL02	12CL02	01CL01
Li	ppb	0,08	0,16	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,03
Be	ppb	0,01	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	7,91	34,00	12,74	2,40	3,07	<1,2	<1,2
Na	ppb	102	112	79,2	<42	<42	<42	<42
Mg	ppb	<38	<38	<38	<38	<38	<38	<38
Al	ppb	523	316	68	15	51	622	118
K	ppb	1132	3407	982	167	<36	<36	86
Ca	ppb	<309	<309	<309	<309	<309	<309	<309
Sc	ppb	0,12	0,07	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05
Ti	ppb	30,11	18,99	2,95	0,73	2,73	2,56	11,87
V	ppb	1,78	2,51	0,77	0,14	0,09	0,09	0,43
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	620	532	99,0	<24	<24	53,1	147
Mn	ppb	17,2	22,7	3,84	0,77	0,47	0,89	2,56
Co	ppb	0,14	0,15	0,04	0,02	0,03	0,02	0,07
Ni	ppb	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	6,86	16,5	5,39	1,25	<0,6	2,36	1,00
Zn	ppb	22,7	68,7	39,7	15,3	<5	9,55	<5
Ga	ppb	0,35	0,83	0,31	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,02	0,09	0,03	0,01	<0,003	<0,003	<0,003
As	ppb	0,73	1,78	0,54	0,16	0,06	<0,03	<0,03
Se	ppb	0,32	0,96	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Rb	ppb	2,00	5,78	1,71	0,30	0,07	0,03	0,15
Sr	ppb	0,87	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,53
Y	ppb	0,13	0,06	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,04
Zr	ppb	0,78	0,44	0,01	<0,002	0,14	<0,002	<0,002
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	<0,3	0,69	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Ag	ppb	0,06	0,14	0,04	<0,03	<0,03	0,03	<0,03
Cd	ppb	0,68	1,40	0,72	3,36	0,19	<0,03	0,14
Sn	ppb	1,49	6,92	2,95	1,15	0,66	0,45	<0,1
Sb	ppb	0,65	3,37	1,10	0,38	<0,04	<0,04	<0,04
Te	ppb	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,05	0,14	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	ppb	6,47	3,20	0,68	<0,2	<0,2	0,28	2,36
La	ppb	0,39	0,40	0,06	0,02	0,02	0,04	0,11
Ce	ppb	0,87	1,40	0,13	0,03	0,04	0,08	0,18
Pr	ppb	0,08	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Nd	ppb	0,30	0,21	0,03	<0,01	0,02	0,03	0,07
Hf	ppb	0,02	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,06	0,28	0,07	0,02	0,01	0,01	0,12
Tl	ppb	0,03	0,08	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	ppb	7,39	23,21	8,72	4,29	0,34	0,39	0,55
Bi	ppb	0,05	0,24	0,07	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Th	ppb	0,09	0,14	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
U	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

	ID Campo	02CL01	03CL01	04CL01	05CL01	01CL02	02CL02	03CL02
Li	ppb	0,02	0,21	0,24	0,10	0,14	0,28	0,66
Be	ppb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,02	0,03
B	ppb	<1,2	2,89	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	2,42
Na	ppb	<42	125	151	74,1	88,2	122	308
Mg	ppb	<38	82,7	140	45,9	142	289	789
Al	ppb	155	384	661	370	800	2438	6201
K	ppb	104	316	409	167	381	616	1817
Ca	ppb	<309	310	<309	<309	474	1163	2409
Sc	ppb	0,06	0,12	0,18	0,10	0,24	0,67	1,63
Ti	ppb	15,3	28,6	36,2	17,8	114	285	479
V	ppb	0,56	1,16	2,16	1,19	3,34	8,91	18,7
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	215	478	913	445	1055	2956	6749
Mn	ppb	3,43	9,31	16,1	7,44	17,0	37,5	89,4
Co	ppb	0,10	0,25	0,32	0,15	0,41	0,93	1,51
Ni	ppb	<2	2,74	5,67	<2	<2	<2	2,50
Cu	ppb	0,88	4,35	6,94	4,14	3,70	6,69	17,0
Zn	ppb	6,70	13,8	12,1	12,8	10,8	29,3	41,7
Ga	ppb	<0,1	0,12	0,23	0,14	0,25	0,79	1,88
Ge	ppb	<0,003	0,04	0,67	0,64	0,01	0,03	0,11
As	ppb	<0,03	0,07	0,19	0,12	0,12	0,29	0,68
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,21	0,30
Rb	ppb	0,17	0,53	0,78	0,36	0,57	1,01	2,61
Sr	ppb	0,70	1,94	2,90	1,53	3,49	6,30	15,3
Y	ppb	0,05	0,14	0,26	0,13	0,30	0,72	1,64
Zr	ppb	0,11	1,21	1,06	0,33	1,82	3,71	8,64
Nb	ppb	<0,1	<0,1	0,14	<0,1	0,16	0,32	0,70
Mo	ppb	0,40	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,67
Ag	ppb	<0,03	0,04	0,07	0,07	0,04	0,07	0,05
Cd	ppb	<0,03	0,41	0,72	0,41	0,54	1,98	0,41
Sn	ppb	<0,1	0,39	0,81	0,85	0,43	0,92	1,73
Sb	ppb	0,07	0,30	2,36	2,35	0,04	0,10	0,49
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	<0,01	0,03	0,07	0,04	0,02	0,04	0,12
Ba	ppb	3,84	11,4	24,1	14,0	6,34	15,4	42,7
La	ppb	0,11	0,33	0,58	0,34	0,62	1,54	3,60
Ce	ppb	0,28	0,68	1,25	0,69	1,47	3,81	9,47
Pr	ppb	0,03	0,07	0,13	0,07	0,14	0,36	0,86
Nd	ppb	0,10	0,26	0,48	0,26	0,56	1,39	3,33
Hf	ppb	<0,01	0,02	0,03	0,01	0,05	0,11	0,27
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,10	0,12	0,36	0,12	<0,004	<0,004	0,03
Tl	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Pb	ppb	0,85	1,93	4,32	2,72	1,50	3,82	5,03
Bi	ppb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,05	<0,03	0,05
Th	ppb	<0,01	0,03	0,10	0,05	0,09	0,25	0,77
U	ppb	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,04	0,11

	ID Campo	04CL02	05CL02	0	08CL01	08CL02	09CL02	10CL02
Li	ppb	1,08	0,56	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Be	ppb	0,06	0,04	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	5,30	4,18	<1,2	<1,2	2,42	1,75	<1,2
Na	ppb	692	447	<42	<42	<42	<42	<42
Mg	ppb	1169	515	<38	<38	<38	<38	<38
Al	ppb	9612	4577	<8	<8	<8	<8	8
K	ppb	2900	1336	<36	<36	<36	<36	<36
Ca	ppb	3108	1168	<309	<309	<309	373	<309
Sc	ppb	2,53	1,17	<0,02	0,03	0,02	<0,02	<0,02
Ti	ppb	658	281	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
V	ppb	26,9	11,9	<0,06	0,09	<0,06	<0,06	<0,06
Cr	ppb	10,22	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	10048	4531	<24	<24	<24	<24	<24
Mn	ppb	137	60,9	<0,2	2,76	<0,2	0,27	<0,2
Co	ppb	2,14	0,99	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01
Ni	ppb	5,13	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	27,3	13,9	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Zn	ppb	46,0	29,8	<5	<5	<5	23,5	<5
Ga	ppb	3,04	1,49	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,21	0,07	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
As	ppb	1,25	0,80	<0,03	0,04	<0,03	<0,03	1,16
Se	ppb	0,64	0,43	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Rb	ppb	4,46	2,34	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Sr	ppb	24,0	10,7	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	2,58	1,23	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zr	ppb	14,7	7,61	<0,002	0,28	<0,002	<0,002	<0,002
Nb	ppb	1,11	0,37	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	1,32	0,61	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Ag	ppb	0,28	0,06	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cd	ppb	4,63	1,12	<0,03	0,19	1,77	2,83	3,66
Sn	ppb	2,45	1,36	<0,1	0,17	<0,1	2,59	<0,1
Sb	ppb	1,42	0,24	<0,04	0,16	<0,04	<0,04	<0,04
Te	ppb	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,20	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	ppb	80,5	49,7	<0,2	0,64	<0,2	<0,2	<0,2
La	ppb	6,07	3,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01
Ce	ppb	15,1	7,38	<0,01	0,02	<0,01	0,17	<0,01
Pr	ppb	1,43	0,70	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	5,50	2,66	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Hf	ppb	0,46	0,22	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Tl	ppb	0,04	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	ppb	11,41	6,49	<0,2	0,42	0,74	12,50	2,66
Bi	ppb	0,07	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Th	ppb	1,26	0,53	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
U	ppb	0,18	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

(*) digestão da membrana

	ID Lab ID Campo	O1CL03 A	O2CL03 B	O3CL03 C	O4CL03 D	O5CL03 E	O6CL03 F	O1CL0 H
Li	ppb	2,10	0,17	0,48	0,78	0,23	0,20	0,80
Be	ppb	0,01	0,01	0,04	0,05	0,01	0,00	0,01
B	ppb	3,48	1,18	0,74	0,94	<0,7	1,46	<0,7
Na	ppb	81,9	108	337	674	389	305	73,8
Mg	ppb	89,8	146	473	573	183	130	162
Al	ppb	607	1041	4085	4778	919	563	1201
K	ppb	129	205	770	1054	354	388	186
Ca	ppb	369	640	1285	1366	711	510	707
Sc	ppb	0,25	0,43	1,16	1,33	0,33	0,28	0,46
Ti	ppb	94,4	121	294	368	60,1	25,9	214
V	ppb	2,17	5,25	11,7	13,3	2,63	2,05	5,48
Cr	ppb	8,71	16,2	14,8	15,9	6,95	7,35	8,61
Fe	ppb	482	995	3112	3721	739	527	1111
Mn	ppb	12,4	19,2	58,0	71,3	18,7	18,0	22,3
Co	ppb	0,85	0,78	1,64	1,85	0,59	0,28	0,65
Ni	ppb	2,61	2,61	5,93	7,09	2,70	<2	<2
Cu	ppb	3,50	34,7	18,9	22,9	6,07	12,2	4,23
Zn	ppb	15,2	24,1	42,7	55,4	26,9	54,0	21,2
Ga	ppb	0,17	0,35	1,27	1,51	0,32	0,28	0,40
Ge	ppb	0,01	0,02	0,07	0,08	0,03	0,02	0,02
As	ppb	0,34	105	0,66	5,60	0,26	0,58	0,24
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	0,36	<0,2	0,56	<0,2
Rb	ppb	2,13	1,71	3,21	3,28	1,14	1,31	0,64
Sr	ppb	1,73	2,53	7,61	9,79	3,01	2,22	2,74
Y	ppb	0,26	0,49	1,49	1,70	0,37	0,26	0,53
Zr	ppb	2,40	2,09	6,22	5,91	1,91	0,68	1,73
Nb	ppb	0,18	0,19	0,44	0,72	0,18	<0,1	0,27
Mo	ppb	0,36	0,32	0,65	1,25	0,45	0,39	0,27
Ag	ppb	<0,16	<0,16	<0,16	0,47	<0,16	0,19	<0,16
Cd	ppb	2,85	0,15	0,84	3,34	0,17	6,26	2,15
Sn	ppb	0,23	0,45	1,11	2,08	0,85	1,28	0,41
Sb	ppb	0,06	0,09	0,29	0,80	0,42	0,41	0,09
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,02	0,03	0,10	0,13	0,03	0,06	0,02
Ba	ppb	4,95	9,41	40,4	72,2	23,7	22,6	13,6
La	ppb	0,42	0,85	2,98	4,07	1,22	1,45	0,87
Ce	ppb	0,84	1,91	6,61	8,03	1,65	1,26	1,87
Pr	ppb	0,11	0,22	0,67	0,81	0,18	0,14	0,23
Nd	ppb	0,37	0,79	2,67	3,15	0,65	0,46	0,85
Hf	ppb	0,42	0,26	0,19	0,19	0,07	0,03	0,06
Ta	ppb	0,02	0,04	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,23	0,05	0,09	0,22	0,09	0,04	0,08
Tl	ppb	0,01	<0,01	0,02	0,04	0,02	0,04	<0,01
Pb	ppb	2,51	3,15	6,75	9,75	3,02	6,23	3,06
Bi	ppb	0,03	<0,03	0,06	0,11	<0,03	0,11	<0,03
Th	ppb	0,22	0,30	0,60	0,71	0,24	0,16	0,22
U	ppb	0,04	0,05	0,12	0,14	0,05	0,04	0,05

	ID Lab ID Campo	O2CL04 I	O3CL04 J	O4CL04 K	O5CL04 L	O6CL04 M	O7CL03 O	O8CL0: P
Li	ppb	0,21	0,80	0,82	0,18	0,29	0,26	0,25
Be	ppb	0,01	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
B	ppb	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	2,58	25,0	53,5
Na	ppb	68,5	153	221	140	157	326	239
Mg	ppb	158	492	565	142	115	99,3	<38
Al	ppb	1160	4338	4011	721	1082	429	107
K	ppb	181	713	1038	302	449	2363	5694
Ca	ppb	623	1198	1366	523	581	436	457
Sc	ppb	0,46	1,31	1,52	0,35	0,35	0,20	0,12
Ti	ppb	138	403	334	50,8	67,3	25,1	4,98
V	ppb	4,33	12,9	14,8	2,68	2,95	4,30	6,32
Cr	ppb	9,51	10,5	11,5	5,23	8,47	10,4	9,68
Fe	ppb	962	3205	3955	724	827	371	188
Mn	ppb	20,1	61,5	75,5	18,2	18,7	33,4	21,4
Co	ppb	0,46	1,32	1,53	0,33	0,32	0,32	0,34
Ni	ppb	<2	4,33	4,87	<2	3,63	4,40	6,14
Cu	ppb	8,21	16,9	23,7	6,13	7,81	15,5	23,6
Zn	ppb	17,6	35,9	48,2	25,3	49,5	101	176
Ga	ppb	0,37	1,35	1,49	0,28	0,39	0,56	1,21
Ge	ppb	0,02	0,08	0,06	0,02	0,02	0,01	0,17
As	ppb	0,21	0,57	0,79	0,32	0,77	2,62	4,76
Se	ppb	<0,2	0,26	0,32	<0,2	0,64	2,32	2,24
Rb	ppb	0,75	2,07	2,85	0,88	1,39	6,41	13,15
Sr	ppb	2,56	7,37	9,18	2,64	6,80	1,94	0,85
Y	ppb	0,51	1,68	2,13	0,45	0,39	0,17	0,07
Zr	ppb	1,86	4,48	6,70	1,99	1,81	0,83	0,03
Nb	ppb	0,17	0,57	0,59	0,13	0,17	0,12	<0,1
Mo	ppb	0,17	0,65	0,93	0,31	0,44	1,12	2,16
Ag	ppb	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	0,24	0,27
Cd	ppb	0,91	0,33	0,10	0,34	1,02	1,04	12,3
Sn	ppb	0,57	1,17	1,70	0,66	1,47	4,31	7,03
Sb	ppb	0,08	0,32	0,65	0,34	0,53	1,53	5,18
Te	ppb	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,08
Cs	ppb	0,03	0,11	0,15	0,04	0,10	0,30	0,33
Ba	ppb	7,70	33,5	64,3	21,5	364	13,3	2,97
La	ppb	0,81	2,97	3,65	0,97	1,93	0,85	0,19
Ce	ppb	1,77	6,64	8,13	1,66	1,76	0,79	0,28
Pr	ppb	0,21	0,71	0,83	0,18	0,20	0,09	0,04
Nd	ppb	0,78	2,79	3,34	0,68	0,71	0,27	0,08
Hf	ppb	0,06	0,15	0,20	0,06	0,06	0,03	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,05	0,24	0,29	0,08	0,03	0,14	0,37
Tl	ppb	<0,01	0,02	0,04	0,02	0,05	0,19	0,21
Pb	ppb	2,27	5,58	8,01	2,89	7,83	21,5	29,0
Bi	ppb	<0,03	0,05	0,08	<0,03	0,11	0,31	0,33
Th	ppb	0,22	0,54	0,74	0,21	0,22	0,14	0,10
U	ppb	0,05	0,13	0,15	0,05	0,05	0,04	0,04

	ID Lab ID Campo	09CL03 Q	10CL03 R	11CL03 S	12CL03 T	07CL04 U	08CL04 V	09CL04 W
Li	ppb	0,14	<0,04	<0,04	0,20	0,31	0,48	0,13
Be	ppb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	0,01	0,01	<0,003
B	ppb	20,2	4,33	<0,7	<0,7	28,6	54,5	28,4
Na	ppb	95,1	58,3	45,5	49	353	260	102
Mg	ppb	<38	<38	<38	<38	95	<38	<38
Al	ppb	70,8	21,0	177	<14	683	199	330
K	ppb	1756	305	<38	<38	3966	6228	2743
Ca	ppb	291	315	<289	<289	499	<289	<289
Sc	ppb	0,11	0,11	<0,1	<0,1	0,25	0,14	0,12
Ti	ppb	<3,6	<3,6	<3,6	<3,6	31,72	13,32	3,84
V	ppb	2,19	0,49	0,12	<0,1	5,21	5,24	2,73
Cr	ppb	8,04	8,39	<5	5,59	10,55	7,96	8,68
Fe	ppb	54,1	21,2	12,0	11,1	531	169	88,1
Mn	ppb	4,32	0,92	0,40	0,27	33,94	13,50	7,23
Co	ppb	0,13	0,04	0,04	<0,01	0,37	0,20	0,17
Ni	ppb	2,91	<2	<2	<2	27,89	19,97	3,84
Cu	ppb	8,63	1,66	0,58	<0,6	21,40	17,24	10,41
Zn	ppb	81,0	24,7	7,89	27,61	141,63	88,91	72,63
Ga	ppb	0,42	<0,1	<0,1	<0,1	0,72	0,97	0,55
Ge	ppb	0,04	0,01	<0,003	<0,003	0,08	0,05	0,08
As	ppb	1,54	0,43	0,04	0,09	4,79	4,73	2,47
Se	ppb	0,60	<0,2	<0,2	<0,2	3,67	2,13	0,98
Rb	ppb	3,98	0,82	0,18	0,14	10,24	14,42	6,20
Sr	ppb	0,45	<0,4	<0,4	<0,4	2,00	0,57	<0,4
Y	ppb	0,05	0,05	<0,04	<0,04	0,24	0,10	0,08
Zr	ppb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,90	0,27	<0,002
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,11	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,79	0,38	0,14	<0,1	1,55	2,16	1,68
Ag	ppb	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	0,20	<0,16	<0,16
Cd	ppb	4,44	0,25	0,35	<0,02	1,71	2,52	0,87
Sn	ppb	3,35	1,63	1,07	<0,1	5,78	5,34	4,43
Sb	ppb	1,62	0,44	0,10	0,09	4,67	4,54	2,90
Te	ppb	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,03	0,02
Cs	ppb	0,09	0,02	<0,01	<0,01	0,48	0,33	0,12
Ba	ppb	7,34	0,53	<0,2	0,29	17,60	2,63	1,42
La	ppb	0,11	<0,05	<0,05	<0,05	0,99	0,22	0,12
Ce	ppb	0,09	0,06	0,05	<0,04	1,03	0,27	0,14
Pr	ppb	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,12	0,04	0,03
Nd	ppb	0,04	0,03	0,03	<0,02	0,40	0,10	0,06
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,14	0,05	0,01	0,01	0,19	0,24	0,17
Tl	ppb	0,07	0,02	<0,01	<0,01	0,28	0,19	0,09
Pb	ppb	9,25	2,58	0,43	<0,14	26,1	17,6	13,8
Bi	ppb	0,09	<0,03	<0,03	<0,03	0,49	0,39	0,16
Th	ppb	0,09	0,08	0,08	0,08	0,15	0,11	0,09
U	ppb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,04	0,04	<0,03

	ID Lab ID Campo	10CL04 X	11CL04 S60 09	08CL03(*) S60 10	08CL04(*) S60 11	12CL04 S60 12	09CL04(*) S60 13	10CL04(*) S60 15
Li	ppb	0,08	<0,04	0,05	1,22	<0,04	0,27	<0,04
Be	ppb	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	5,74	<0,7	3,53	<0,7	0,98	1,67	<0,7
Na	ppb	51	41	<18	<18	21	25	<18
Mg	ppb	<38	<38	<38	<38	<38	<38	<38
Al	ppb	27	33	18	18	18	36	17
K	ppb	378	<36	67	49	<36	<36	<36
Ca	ppb	<289	<289	<289	<289	357	<289	<289
Sc	ppb	<0,1	<0,1	0,12	0,11	<0,1	<0,1	<0,1
Ti	ppb	<3,6	<3,6	<3,6	<3,6	<3,6	<3,6	<3,6
V	ppb	0,50	<0,1	0,22	0,17	<0,1	0,19	0,16
Cr	ppb	<5	5,57	<5	<5	7,78	<5	<5
Fe	ppb	20,9	13,8	18,4	11,7	18,0	16,9	39,2
Mn	ppb	1,00	0,38	0,75	0,40	<0,3	0,44	0,36
Co	ppb	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	ppb	39,17	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	2,26	0,45	0,99	0,59	<0,6	<0,6	<0,6
Zn	ppb	23,19	8,73	10,13	6,94	6,41	<5	<5
Ga	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
As	ppb	0,80	0,04	0,08	0,24	0,05	0,05	<0,03
Se	ppb	0,23	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Rb	ppb	1,05	0,20	0,27	0,19	<0,01	<0,01	<0,01
Sr	ppb	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,45	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,06	<0,04	<0,04	<0,04	0,05	<0,04	<0,04
Zr	ppb	<0,002	<0,002	<0,002	0,06	<0,002	<0,002	<0,002
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,32	0,14	0,30	5,07	0,28	0,18	0,12
Ag	ppb	<0,16	<0,16	0,24	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16
Cd	ppb	0,23	0,04	6,49	2,78	<0,02	0,80	0,67
Sn	ppb	1,47	1,58	0,39	0,21	0,16	<0,1	<0,1
Sb	ppb	0,70	0,07	0,19	0,12	<0,04	0,06	<0,04
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	ppb	0,36	0,28	<0,2	<0,2	0,22	<0,2	<0,2
La	ppb	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,05
Ce	ppb	0,06	0,05	<0,04	<0,04	0,11	<0,04	<0,04
Pr	ppb	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
Nd	ppb	0,03	0,03	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,04	0,01	0,02	0,32	0,01	0,01	0,01
Tl	ppb	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	ppb	2,97	0,22	1,59	0,69	0,19	0,34	0,20
Bi	ppb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Th	ppb	0,08	0,08	0,08	<0,08	0,08	<0,08	<0,08
U	ppb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03

	ID Campo ID Lab	01CL05 S60A	02CL05 S60B	03CL05 S60C	04CL05 S60D	05CL05 S60E	06CL05 S60F
Li	ppb	0,12	0,24	0,64	1,21	0,55	0,27
Be	ppb	<0,003	0,02	0,05	0,06	0,03	0,02
B	ppb	<0,8	<0,8	2,27	3,92	1,23	2,64
Na	ppb	75,8	93,9	187	447	349	310
Mg	ppb	61,4	132	487	921	388	233
Al	ppb	355	765	2492	4633	1679	793
K	ppb	261	394	1496	2991	1359	963
Ca	ppb	463	578	1710	2804	1114	696
Sc	ppb	0,16	0,32	0,88	1,44	0,54	0,26
Ti	ppb	48,7	91,7	257	364	111	49,2
V	ppb	1,57	3,27	10,8	16,2	5,81	3,24
Cr	ppb	<5	<5	<5	6,51	<5	<5
Fe	ppb	343	666	2293	3721	1388	758
Mn	ppb	10,3	17,9	60,1	100	42,3	30,6
Co	ppb	0,34	0,36	1,08	1,61	0,58	0,33
Ni	ppb	<2	<2	2,06	3,66	<2	<2
Cu	ppb	3,61	6,75	15,6	25,6	11,8	18,8
Zn	ppb	14,2	18,9	39,4	54,4	34,4	49,5
Ga	ppb	0,14	0,29	1,02	1,77	0,69	0,39
Ge	ppb	0,01	0,03	0,06	0,10	0,03	0,02
As	ppb	0,30	1,78	0,78	1,79	0,88	1,18
Se	ppb	<0,2	<0,2	0,20	0,46	0,39	0,72
Rb	ppb	0,49	0,71	2,39	4,83	2,12	1,60
Sr	ppb	1,81	3,15	9,73	16,95	7,37	4,68
Y	ppb	0,23	0,45	1,29	2,10	0,84	0,42
Zr	ppb	0,69	1,25	2,69	6,54	2,84	1,72
Nb	ppb	<0,1	0,13	0,41	0,66	0,27	0,17
Mo	ppb	<0,2	<0,2	0,43	0,88	0,42	0,45
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	9,96	17,5	3,94	4,65	7,00	3,22
Sn	ppb	0,22	0,74	1,27	1,71	1,06	1,18
Sb	ppb	0,07	0,11	0,41	0,77	0,48	0,50
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,02
Cs	ppb	0,02	0,04	0,13	0,27	0,12	0,10
Ba	ppb	5,69	10,2	33,9	70,0	38,0	37,2
La	ppb	0,35	0,76	2,28	4,41	2,11	1,83
Ce	ppb	0,84	1,80	5,53	9,43	3,78	2,03
Pr	ppb	0,09	0,18	0,53	0,93	0,37	0,19
Nd	ppb	0,35	0,75	2,20	3,78	1,49	0,76
Hf	ppb	0,02	0,04	0,08	0,19	0,08	0,05
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,03	0,02	0,17	0,11	0,05	0,03
Tl	ppb	<0,01	<0,01	0,04	0,11	0,08	0,11
Pb	ppb	2,43	5,33	4,88	8,38	6,26	8,70
Bi	ppb	0,08	<0,02	0,05	0,12	0,07	0,14
Th	ppb	<0,08	0,12	0,32	0,66	0,22	0,15
U	ppb	<0,01	0,02	0,08	0,13	0,05	0,02

	ID Campo ID Lab	07CL05 S60G	08CL05 S60H	09CL05 S60I	10CL05 S60J	11CL05 S60L	12CL05 S60N
Li	ppb	0,24	0,23	0,10	0,42	<0,01	<0,01
Be	ppb	<0,003	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	19,6	44,4	27,6	11,3	<0,6	<0,6
Na	ppb	171	145	70,5	46,6	35,0	80,3
Mg	ppb	55,6	<37	<37	<37	<37	<37
Al	ppb	303	131	66,0	31,7	23,1	8,66
K	ppb	1772	3833	2748	852	<36	<36
Ca	ppb	331	<322	<322	<322	<322	<322
Sc	ppb	0,10	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	0,04
Ti	ppb	17,2	9,27	6,01	3,29	0,97	0,37
V	ppb	2,15	4,11	2,84	1,10	<0,1	<0,1
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	281	158	68,6	18,6	<13	<13
Mn	ppb	22,4	14,5	4,93	1,14	0,34	<0,2
Co	ppb	0,15	0,18	0,11	0,05	<0,02	<0,02
Ni	ppb	2,56	2,78	<2	34,29	<2	<2
Cu	ppb	15,3	15,1	7,89	2,90	<0,3	<0,3
Zn	ppb	58,1	71,0	47,9	23,3	8,15	5,75
Ga	ppb	0,29	0,66	0,54	0,24	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,01	0,03	0,03	0,02	<0,003	<0,003
As	ppb	1,54	3,11	1,59	0,81	<0,03	<0,03
Se	ppb	1,17	1,77	0,60	<0,2	<0,2	<0,2
Rb	ppb	3,73	7,72	4,76	1,49	<0,1	<0,1
Sr	ppb	1,96	0,65	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,14	0,05	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Zr	ppb	0,64	0,32	0,33	0,12	0,26	0,10
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,38	0,76	0,44	0,34	<0,2	<0,2
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	2,25	4,07	5,13	1,67	1,19	4,77
Sn	ppb	2,11	3,04	1,78	1,11	0,86	<0,2
Sb	ppb	2,59	4,40	1,84	0,61	0,04	<0,03
Te	ppb	0,01	0,03	0,02	0,02	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,17	0,21	0,10	0,03	<0,01	<0,01
Ba	ppb	14,7	3,61	1,44	0,22	<0,2	<0,2
La	ppb	0,63	0,19	0,08	0,02	0,02	<0,01
Ce	ppb	0,69	0,28	0,14	0,04	0,02	<0,01
Pr	ppb	0,06	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,25	0,10	0,05	0,01	<0,01	<0,01
Hf	ppb	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,07	0,15	0,09	0,05	<0,004	<0,004
Tl	ppb	0,13	0,13	0,07	0,03	<0,01	<0,01
Pb	ppb	14,4	17,5	9,94	3,51	0,48	1,48
Bi	ppb	0,18	0,23	0,09	0,02	0,07	<0,02
Th	ppb	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
U	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

	ID Campo ID Lab	01CL06 S60P	02CL06 S60Q	03CL06 S60R	04CL06 S60S	05CL06 S60T	06CL06 S60U
Li	ppb	0,09	0,11	0,27	0,38	0,10	0,10
Be	ppb	0,01	0,01	0,02	0,03	<0,003	0,01
B	ppb	4,07	0,71	3,38	7,76	3,02	2,01
Na	ppb	80,4	70,7	155	444	331	240
Mg	ppb	52,1	96,7	406	605	182	96,6
Al	ppb	286	497	1604	2181	523	335
K	ppb	267	385	1487	2282	664	446
Ca	ppb	401	508	1341	1724	775	395
Sc	ppb	0,13	0,23	0,55	0,68	0,14	0,13
Ti	ppb	62,8	77,0	185	227	46,7	21,5
V	ppb	1,58	2,49	6,33	8,11	1,91	1,24
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	319	525	1389	1895	471	303
Mn	ppb	8,51	13,0	38,3	56,2	16,2	13,7
Co	ppb	0,15	0,26	0,57	0,77	0,21	0,14
Ni	ppb	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	2,18	3,88	9,03	14,4	5,20	4,41
Zn	ppb	12,3	16,6	28,9	42,8	27,6	25,6
Ga	ppb	0,12	0,21	0,62	0,87	0,22	0,17
Ge	ppb	0,02	0,01	0,05	0,07	0,02	0,02
As	ppb	0,08	0,17	0,22	0,44	0,19	0,30
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	0,27	<0,2	0,23
Rb	ppb	0,33	0,46	1,84	2,94	0,82	0,63
Sr	ppb	1,71	2,36	7,69	11,3	3,71	2,39
Y	ppb	0,15	0,28	0,83	1,09	0,30	0,17
Zr	ppb	0,55	1,08	2,62	3,92	1,42	0,72
Nb	ppb	0,10	0,19	0,35	0,69	0,20	0,19
Mo	ppb	<0,2	<0,2	0,30	0,72	0,24	<0,2
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	9,01	2,96	2,21	3,76	2,49	2,39
Sn	ppb	0,35	0,43	0,59	0,92	0,39	0,38
Sb	ppb	0,14	0,14	0,28	0,49	0,21	0,28
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	<0,01	0,02	0,05	0,08	0,02	0,02
Ba	ppb	5,15	10,1	25,5	44,6	19,4	17,5
La	ppb	0,27	0,48	1,46	2,06	0,61	0,41
Ce	ppb	0,61	1,22	3,20	4,37	1,28	0,83
Pr	ppb	0,07	0,11	0,34	0,48	0,14	0,09
Nd	ppb	0,27	0,48	1,44	1,94	0,54	0,34
Hf	ppb	0,02	0,03	0,07	0,10	0,04	0,02
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,10	0,08	0,06	0,08	0,03	0,03
Tl	ppb	<0,01	<0,01	0,02	0,04	0,02	0,02
Pb	ppb	5,37	2,64	3,72	5,77	2,96	3,70
Bi	ppb	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02
Th	ppb	<0,08	<0,08	0,16	0,24	<0,08	<0,08
U	ppb	<0,01	<0,01	0,03	0,05	<0,01	<0,01

	ID Campo ID Lab	07CL06 S60W	08CL06 S60X	09CL06 S60AA	10CL06 S6016	11CL06 S2	12CL06 1
Li	ppb	0,08	0,10	0,08	0,04	<0,01	0,03
Be	ppb	<0,003	<0,003	0,00	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	3,57	21,5	15,4	6,03	0,73	<0,6
Na	ppb	111	122	68,3	59,1	30,7	<21
Mg	ppb	<37	<37	<37	<37	<37	<37
Al	ppb	130	84,7	34,7	47,7	28,8	83,3
K	ppb	532	1984	1290	388	<38	<38
Ca	ppb	490	<322	587	440	<322	<322
Sc	ppb	0,08	0,04	0,08	<0,02	<0,02	<0,02
Ti	ppb	7,79	4,95	1,69	2,22	0,97	5,87
V	ppb	0,60	1,21	0,93	0,46	<0,1	0,11
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	139	124	57,0	31,6	<13	<13
Mn	ppb	14,7	15,2	6,06	1,99	0,23	0,39
Co	ppb	0,08	0,08	0,08	0,02	<0,02	<0,02
Ni	ppb	<2	<2	<2	9,08	<2	<2
Cu	ppb	4,32	8,98	5,20	4,90	<0,3	0,95
Zn	ppb	31,5	53,8	43,5	31,6	6,73	4,71
Ga	ppb	0,12	0,31	0,29	0,15	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,01	0,03	0,01	0,004	<0,003	<0,003
As	ppb	0,88	2,88	2,24	0,87	<0,03	<0,03
Se	ppb	0,70	1,03	0,61	<0,2	<0,2	<0,2
Rb	ppb	0,95	3,78	2,61	0,76	<0,1	<0,1
Sr	ppb	0,82	<0,4	0,57	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,08	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Zr	ppb	0,28	0,17	0,30	0,07	<0,05	0,13
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,21	0,30	0,22	<0,2	<0,2	0,35
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	6,64	9,06	4,88	7,38	0,84	3,67
Sn	ppb	0,63	2,13	1,48	1,19	<0,2	<0,2
Sb	ppb	0,77	2,76	1,67	0,70	<0,03	<0,03
Te	ppb	0,02	0,02	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,03	0,08	0,05	0,02	<0,01	<0,01
Ba	ppb	7,08	2,64	1,46	0,27	<0,2	<0,2
La	ppb	0,14	0,12	0,03	0,03	<0,01	0,02
Ce	ppb	0,30	0,19	0,07	0,06	0,02	0,03
Pr	ppb	0,03	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,11	0,05	0,02	0,02	<0,01	0,01
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,04	0,08	0,06	0,03	<0,004	<0,004
Tl	ppb	0,02	0,05	0,03	0,02	<0,01	<0,01
Pb	ppb	5,81	12,6	7,20	4,57	0,23	1,47
Bi	ppb	0,08	0,10	0,11	<0,02	<0,02	<0,02
Th	ppb	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08

	ID Campo ID Lab	01CL07 S60AB	02CL07 S60BB	03CL07 S60CB	04CL07 S60DB	05CL07 S60EB	06CL07 S60FB
Li	ppb	0,06	0,14	0,41	0,47	0,21	0,15
Be	ppb	0,01	0,01	0,05	0,03	0,02	0,01
B	ppb	0,95	1,22	3,87	6,22	3,18	2,63
Na	ppb	66,5	112,2	438	892	610	345
Mg	ppb	<37	110	472	706	291	174
Al	ppb	266	712	2307	2392	856	526
K	ppb	188	338	1321	2153	809	588
Ca	ppb	<378	400	1290	1629	453	<378
Sc	ppb	0,14	0,33	0,65	0,70	0,24	0,16
Ti	ppb	48,9	128,4	244	197	56	30,1
V	ppb	1,41	3,54	7,6	8,3	2,79	1,91
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	358	796	1890	2255	762	508
Mn	ppb	9,1	19,1	51,6	72	32,6	32,9
Co	ppb	0,19	0,38	0,82	0,98	0,41	0,25
Ni	ppb	<2	<2	<2	3,16	<2	<2
Cu	ppb	2,04	4,62	11,4	16,6	7,3	6,9
Zn	ppb	<6	11,5	31,1	41,3	20,0	30,1
Ga	ppb	0,13	0,29	0,86	1,01	0,38	0,32
Ge	ppb	0,01	0,03	0,05	0,06	0,02	0,02
As	ppb	0,12	0,97	0,62	1,22	0,41	0,47
Se	ppb	<0,2	<0,2	0,20	0,63	0,35	0,55
Rb	ppb	0,42	0,63	2,04	3,09	1,25	1,16
Sr	ppb	1,40	2,82	8,25	11,36	4,75	3,32
Y	ppb	0,14	0,36	0,90	1,07	0,39	0,26
Zr	ppb	0,30	1,43	2,66	3,76	1,28	0,69
Nb	ppb	0,11	0,21	0,56	0,71	0,32	0,29
Mo	ppb	<0,2	<0,2	0,45	0,93	0,43	0,41
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	0,44	0,2	2,63	1,87	0,44	0,41
Sn	ppb	0,23	0,32	0,66	0,91	0,46	0,58
Sb	ppb	0,06	0,15	0,27	0,69	0,27	0,36
Te	ppb	<0,01	0,03	<0,01	0,01	<0,01	0,02
Cs	ppb	<0,01	0,02	0,07	0,10	0,04	0,05
Ba	ppb	5,00	10,8	29,6	49,9	25,4	23,1
La	ppb	0,22	0,59	1,62	2,12	1,04	1,03
Ce	ppb	0,58	1,49	3,91	4,89	1,88	1,28
Pr	ppb	0,06	0,15	0,38	0,46	0,17	0,12
Nd	ppb	0,25	0,59	1,58	1,83	0,69	0,45
Hf	ppb	0,01	0,05	0,09	0,11	0,03	0,02
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,23	0,03	0,10	0,20	0,05	0,04
Tl	ppb	<0,01	<0,01	0,03	0,06	0,04	0,05
Pb	ppb	1,72	1,98	4,45	6,11	2,87	4,08
Bi	ppb	0,03	0,13	0,06	0,10	0,10	0,13
Th	ppb	<0,08	0,11	0,25	0,33	0,13	0,09
U	ppb	<0,01	0,02	0,05	0,07	0,02	0,01

	ID Campo ID Lab	07CL07 \$60GB	08CL07 \$60HB	09CL07 \$60IB	10CL07 \$60JB	11CL07 \$60LB	12CL07 \$60NB
Li	ppb	0,13	0,15	0,08	0,04	<0,008	0,01
Be	ppb	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,003	<0,003
B	ppb	10,0	35,7	29,4	13,3	0,88	0,74
Na	ppb	164	165	79,1	56,1	33,0	<19
Mg	ppb	42,7	<37	<37	<37	<37	<37
Al	ppb	228	89	32,2	13,0	9,8	99,40
K	ppb	812	2021	1634	549	<36	<36
Ca	ppb	<378	<378	<378	<378	<378	<378
Sc	ppb	0,09	0,08	0,04	0,06	0,08	0,05
Ti	ppb	13,3	5,88	2,28	1,85	<0,5	<0,5
V	ppb	1,35	2,09	1,53	0,50	<0,2	<0,2
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	239	123	57,2	15,6	<13	<13
Mn	ppb	26,0	15,3	6,10	1,39	0,23	0,33
Co	ppb	0,15	0,48	0,08	0,03	<0,01	0,03
Ni	ppb	<2	6,63	<2	<2	<2	2,59
Cu	ppb	7,2	10,3	10,36	2,48	<0,4	0,64
Zn	ppb	33,5	58,7	42,7	23,7	<6	<6
Ga	ppb	0,30	0,36	0,39	0,21	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,01	0,03	0,03	0,02	<0,003	<0,003
As	ppb	0,87	3,04	2,20	1,09	0,04	0,04
Se	ppb	0,86	2,22	1,11	0,32	<0,2	<0,2
Rb	ppb	2,18	4,90	3,55	1,16	0,06	0,14
Sr	ppb	1,35	0,56	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,10	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Zr	ppb	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nb	ppb	0,15	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,28	0,45	0,34	0,22	<0,2	<0,2
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	0,35	1,41	2,11	0,89	0,23	0,73
Sn	ppb	1,00	2,22	2,06	1,63	<0,2	<0,2
Sb	ppb	0,81	2,23	1,48	0,66	<0,05	<0,05
Te	ppb	0,03	0,05	0,02	0,02	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,11	0,19	0,11	0,03	<0,01	<0,01
Ba	ppb	10,6	3,17	1,08	0,46	<0,2	<0,2
La	ppb	0,35	0,12	0,04	0,01	<0,01	<0,01
Ce	ppb	0,54	0,22	0,10	0,03	<0,02	0,02
Pr	ppb	0,05	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,19	0,07	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,04	0,07	0,07	0,04	<0,004	0,09
Tl	ppb	0,08	0,12	0,08	0,03	<0,01	<0,01
Pb	ppb	7,4	11,1	8,09	3,19	<0,2	0,27
Bi	ppb	0,16	0,19	0,10	0,06	<0,02	0,13
Th	ppb	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
U	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

	ID Campo ID Lab	01CL08 \$60PB	02CL08 \$60QB	03CL08 \$60RB	04CL08 \$60SB	05CL08 \$60TB	06CL08 \$60UB
Li	ppb	0,07	0,08	0,22	0,54	0,21	0,14
Be	ppb	<0,003	0,01	0,02	0,05	0,02	0,01
B	ppb	0,88	0,74	2,52	6,31	2,49	3,37
Na	ppb	82,2	76,6	230	695	548	407
Mg	ppb	54,3	80,7	270	736	321	193,3
Al	ppb	368	460	1190	3370	1220	662
K	ppb	236	291	805	2008	847	651
Ca	ppb	<378	<378	655	1724	573	439
Sc	ppb	0,18	0,23	0,39	1,00	0,36	0,24
Ti	ppb	49,6	63,9	117	282	86,4	38,3
V	ppb	1,54	1,90	4,13	10,99	3,96	2,22
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	346	418	954	2546	988	554
Mn	ppb	9,21	10,6	25,3	65,8	29,0	23,4
Co	ppb	0,20	0,23	0,42	1,00	0,39	0,22
Ni	ppb	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	1,87	2,32	5,80	14,5	6,62	5,33
Zn	ppb	7,4	<6	14,7	30,9	17,9	23,3
Ga	ppb	0,13	0,18	0,44	1,25	0,50	0,29
Ge	ppb	0,01	0,01	0,04	0,08	0,03	0,03
As	ppb	0,13	0,09	0,32	0,73	0,32	0,40
Se	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	0,43	0,24	0,43
Rb	ppb	0,42	0,42	1,13	2,89	1,31	1,16
Sr	ppb	1,47	1,91	5,06	13,0	5,62	3,74
Y	ppb	0,16	0,23	0,49	1,24	0,48	0,27
Zr	ppb	0,56	0,54	1,71	5,63	1,24	0,90
Nb	ppb	<0,1	0,14	0,22	0,70	0,33	0,21
Mo	ppb	<0,2	<0,2	0,21	0,93	0,46	0,35
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	0,33	0,42	0,76	0,10	0,96	1,79
Sn	ppb	0,28	0,38	0,49	1,12	0,63	0,56
Sb	ppb	<0,05	<0,05	0,13	0,46	0,27	0,39
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,01	0,01	0,03	0,10	0,05	0,04
Ba	ppb	4,58	5,8	15,9	45,7	25,2	21,4
La	ppb	0,24	0,39	0,96	2,54	1,07	0,69
Ce	ppb	0,69	1,03	2,43	6,49	2,59	1,49
Pr	ppb	0,06	0,10	0,23	0,59	0,24	0,14
Nd	ppb	0,27	0,40	0,92	2,36	0,94	0,54
Hf	ppb	0,02	0,02	0,05	0,16	0,04	0,03
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,14	0,13	0,04	0,16	0,06	0,04
Tl	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,02	0,03
Pb	ppb	1,79	2,12	2,95	6,65	4,04	5,47
Bi	ppb	0,02	<0,02	0,02	0,06	0,05	0,04
Th	ppb	<0,08	<0,08	0,15	0,41	0,17	0,11
U	ppb	<0,01	<0,01	0,03	0,08	0,03	0,02

	ID Campo ID Lab	07CL08 S60WB	08CL08 S60XB	09CL08 S60AAB	10CL08 S6016B	11CL08 S2B	12CL08 1B
Li	ppb	0,09	0,14	0,10	0,05	<0,008	<0,008
Be	ppb	0,01	0,01	0,01	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	7,39	41,7	36,2	13,62	0,49	1,29
Na	ppb	152	164	68,2	23,2	27,8	<19
Mg	ppb	44,02	<37	<37	<37	<37	<37
Al	ppb	237	96,4	49,1	12,3	<7	175,5
K	ppb	850	3330	2755	741	41,87	36,25
Ca	ppb	<378	<378	<378	<378	<378	<378
Sc	ppb	0,12	0,08	0,05	0,06	<0,02	<0,02
Ti	ppb	13,38	5,86	2,78	0,95	<0,5	0,80
V	ppb	1,16	2,41	1,81	0,56	<0,2	<0,2
Cr	ppb	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	ppb	227	137	60,8	<13	<13	<13
Mn	ppb	17,0	14,2	5,35	1,19	<0,2	0,52
Co	ppb	0,10	0,12	0,09	0,03	<0,01	<0,01
Ni	ppb	<2	<2	<2	29,07	<2	5,42
Cu	ppb	5,06	11,45	7,78	7,54	<0,4	1,03
Zn	ppb	21,0	67,6	53,6	22,3	<6	<6
Ga	ppb	0,18	0,36	0,42	0,18	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,02	0,04	0,04	0,017	<0,003	<0,003
As	ppb	0,73	3,46	3,29	1,64	<0,03	0,09
Se	ppb	0,57	1,67	1,05	0,22	<0,2	<0,2
Rb	ppb	1,77	6,70	5,35	1,48	0,12	0,09
Sr	ppb	1,19	0,58	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,09	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Zr	ppb	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Nb	ppb	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,24	0,40	0,48	0,15	<0,2	<0,2
Ag	ppb	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cd	ppb	0,95	1,24	2,47	1,35	<0,006	0,27
Sn	ppb	0,97	3,42	2,56	1,58	<0,2	<0,2
Sb	ppb	0,85	3,81	2,64	0,94	<0,05	<0,05
Te	ppb	0,02	0,03	0,02	0,02	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,06	0,17	0,12	0,04	<0,01	<0,01
Ba	ppb	8,28	2,86	1,00	<0,2	<0,2	<0,2
La	ppb	0,25	0,12	0,06	<0,01	<0,01	0,02
Ce	ppb	0,56	0,27	0,10	<0,02	<0,02	0,05
Pr	ppb	0,05	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,20	0,08	0,03	<0,01	<0,01	0,01
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,05	0,10	0,08	0,02	0,04	<0,004
Tl	ppb	0,04	0,10	0,06	0,02	<0,01	<0,01
Pb	ppb	6,86	15,81	9,84	4,05	<0,2	0,38
Bi	ppb	0,07	0,15	0,09	0,03	<0,02	0,02
Th	ppb	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
U	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

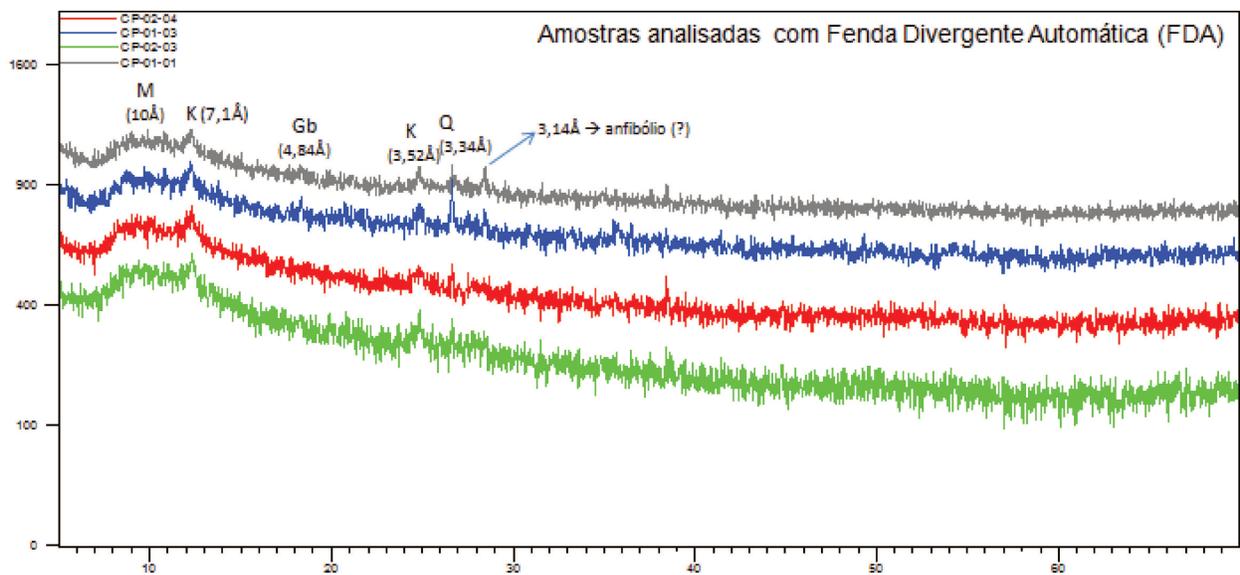
	ID Campo ID Lab	01CL09 S60AC	02CL09 S60BC	03CL09 S60CC	04CL09 S60DC	05CL09 S60EC	06CL09 S60FC
Li	ppb	0,06	0,05	0,29	0,50	0,18	0,13
Be	ppb	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01
B	ppb	<1	<1	2,45	7,49	2,49	1,50
Na	ppb	62,0	106	587	1377	834	596
Mg	ppb	93,1	100	450	824	381	273
Al	ppb	257	262	1644	3154	1084	623
K	ppb	297	289	1183	2326	921	710
Ca	ppb	502	371	1244	2150	866	820
Sc	ppb	0,08	0,11	0,48	0,99	0,29	0,16
Ti	ppb	43,0	43,7	138	276	80,6	38,5
V	ppb	1,30	1,35	6,1	10,9	3,73	2,19
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	270	290	1354	2615	909	528
Mn	ppb	7,84	7,88	34,5	67,7	28,2	21,9
Co	ppb	0,17	0,21	0,58	1,12	0,46	0,24
Ni	ppb	<2	<2	<2	3,46	<2	<2
Cu	ppb	2,21	2,01	7,6	14,4	6,6	5,3
Zn	ppb	10,9	8,3	25,0	38,1	17,2	32,5
Ga	ppb	<0,1	0,11	0,58	1,19	0,41	0,26
Ge	ppb	<0,007	<0,007	0,02	0,07	0,03	0,01
As	ppb	0,12	0,28	0,54	1,32	0,60	0,61
Se	ppb	<0,2	<0,2	0,22	0,61	0,54	0,77
Rb	ppb	0,42	0,32	1,70	3,48	1,33	1,11
Sr	ppb	1,69	1,69	6,66	13,0	5,54	4,30
Y	ppb	0,13	0,14	0,72	1,34	0,51	0,32
Zr	ppb	0,52	<0,5	2,15	4,74	1,78	0,63
Nb	ppb	<0,1	<0,1	0,21	0,47	0,23	0,16
Mo	ppb	<0,2	<0,2	0,23	0,67	0,35	0,66
Ag	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	0,03	<0,1	0,01
Cd	ppb	0,65	0,12	0,68	0,22	0,36	0,57
Sn	ppb	0,42	0,37	0,55	1,08	0,67	1,01
Sb	ppb	<0,04	0,04	0,09	0,31	0,20	0,24
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Cs	ppb	0,01	<0,01	0,05	0,10	0,05	0,04
Ba	ppb	3,49	3,9	18,4	42,3	22,8	20,9
La	ppb	0,26	0,24	1,34	2,77	1,15	0,97
Ce	ppb	0,55	0,57	3,23	6,27	2,35	1,55
Pr	ppb	0,06	0,06	0,33	0,64	0,24	0,17
Nd	ppb	0,23	0,22	1,28	2,46	0,93	0,62
Hf	ppb	0,02	<0,01	0,07	0,14	0,05	0,02
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,18	0,11	0,05	0,10	0,05	0,04
Tl	ppb	<0,01	<0,01	0,01	0,04	0,03	0,04
Pb	ppb	1,44	1,09	2,99	4,93	2,44	3,75
Bi	ppb	0,09	<0,02	<0,02	0,03	0,02	0,03
Th	ppb	0,03	0,02	0,20	0,39	0,17	0,09
U	ppb	0,01	0,01	0,05	0,08	0,03	0,02

	ID Campo ID Lab	07CL09 \$60GC	08CL09 \$60HC	09CL09 \$60IC	10CL09 \$60JC	11CL09 \$60LC	12CL09 \$60NC
Li	ppb	0,11	0,11	0,07	0,03	<0,01	<0,01
Be	ppb	0,01	0,01	0,00	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	3,3	20,9	19,2	11,6	<1	<1
Na	ppb	171	126	55,4	37,3	<18	78,1
Mg	ppb	106	38,8	<34	<34	<34	<34
Al	ppb	676	90	50,6	20,1	7,52	80,8
K	ppb	630	2168	2034	630	37,8	52,8
Ca	ppb	349	391	<261	<261	<261	<261
Sc	ppb	0,06	0,02	0,03	0,04	<0,02	<0,02
Ti	ppb	15,7	6,20	4,13	0,75	<0,38	0,92
V	ppb	1,17	1,67	1,20	0,38	<0,1	<0,1
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	248	108	57,0	12,6	<12	<12
Mn	ppb	17,9	9,84	4,18	1,21	0,13	0,35
Co	ppb	0,11	0,13	0,07	0,11	<0,02	<0,02
Ni	ppb	<2	<2	<2	390	<2	<2
Cu	ppb	4,15	7,18	8,54	5,06	<0,2	0,88
Zn	ppb	27,0	60,8	44,8	19,9	4,26	9,45
Ga	ppb	0,22	0,27	0,33	0,13	<0,1	<0,1
Ge	ppb	<0,007	0,02	0,03	0,02	<0,007	<0,007
As	ppb	1,03	4,57	4,23	2,51	0,07	0,04
Se	ppb	0,78	2,24	1,32	0,53	<0,2	<0,2
Rb	ppb	1,29	4,85	4,14	1,07	<0,2	<0,2
Sr	ppb	1,78	0,82	0,44	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,12	0,04	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Zr	ppb	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,20	1,68	0,32	0,26	<0,2	<0,2
Ag	ppb	0,05	0,06	0,06	0,03	0,02	0,01
Cd	ppb	0,46	4,59	1,21	0,26	0,32	0,19
Sn	ppb	0,93	3,43	2,70	1,99	<0,2	<0,2
Sb	ppb	0,53	1,82	1,21	0,48	<0,04	<0,04
Te	ppb	0,01	0,04	0,03	0,02	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,06	0,18	0,12	0,04	<0,01	<0,01
Ba	ppb	8,0	2,75	1,18	0,29	<0,2	0,21
La	ppb	0,37	0,13	0,06	<0,01	0,03	0,03
Ce	ppb	0,66	0,24	0,11	0,03	0,06	0,05
Pr	ppb	0,07	0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,25	0,08	0,04	<0,01	0,02	0,01
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,03	0,05	0,05	0,03	<0,02	0,04
Tl	ppb	0,05	0,10	0,07	0,02	<0,01	<0,01
Pb	ppb	4,81	13,5	7,83	2,67	0,24	0,33
Bi	ppb	0,04	0,11	0,07	0,03	0,07	<0,02
Th	ppb	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
U	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

	ID Campo ID Lab	01CL10 \$60PC	02CL10 \$60QC	03CL10 \$60RC	04CL10 \$60SC	05CL10 \$60TC	06CL10 \$60UC
Li	ppb	0,07	0,07	0,25	0,27	0,13	0,11
Be	ppb	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
B	ppb	<1	1,65	<1	2,23	<1	1,55
Na	ppb	85,9	154,4	733	1279	694	530
Mg	ppb	58,5	77,0	275	371	185	108
Al	ppb	123	196	761	908	342	190
K	ppb	145	175	659	952	319	241
Ca	ppb	390	398	714	934	370	372
Sc	ppb	0,06	0,10	0,16	0,23	0,09	<0,02
Ti	ppb	21,3	31,4	80,6	79,4	24,7	12,3
V	ppb	0,58	0,96	3,48	3,69	1,35	0,90
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	106	171	702	786	300	173
Mn	ppb	4,74	6,88	20,5	26,2	11,9	13,5
Co	ppb	0,23	0,25	0,56	0,59	0,21	0,14
Ni	ppb	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	ppb	1,44	6,05	6,11	8,72	3,96	4,03
Zn	ppb	14,2	11,6	26,7	41,7	27,6	45,9
Ga	ppb	<0,1	<0,1	0,30	0,36	0,15	0,11
Ge	ppb	<0,007	<0,007	0,01	0,02	0,01	<0,007
As	ppb	0,10	0,06	0,46	0,50	0,22	0,80
Se	ppb	<0,2	<0,2	0,29	0,60	0,34	0,90
Rb	ppb	<0,2	<0,2	0,92	1,41	0,53	0,45
Sr	ppb	1,22	1,54	4,07	5,44	2,48	1,57
Y	ppb	0,07	0,12	0,35	0,42	0,15	0,09
Zr	ppb	<0,5	<0,5	1,15	1,29	0,48	<0,5
Nb	ppb	<0,1	<0,1	0,18	0,24	<0,1	<0,1
Mo	ppb	<0,2	<0,2	0,34	0,91	0,40	0,34
Ag	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	0,01	<0,1	0,01
Cd	ppb	0,04	0,96	0,09	0,17	1,43	0,17
Sn	ppb	<0,2	<0,2	0,60	0,61	0,46	0,50
Sb	ppb	<0,04	0,05	0,33	0,55	0,32	0,29
Te	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
Cs	ppb	0,01	0,01	0,04	0,06	0,02	0,03
Ba	ppb	2,23	4,33	16,8	29,5	16,4	15,0
La	ppb	0,17	0,26	0,91	1,51	1,01	1,01
Ce	ppb	0,27	0,46	1,53	1,86	0,72	0,48
Pr	ppb	0,03	0,05	0,15	0,19	0,07	0,05
Nd	ppb	0,13	0,21	0,60	0,72	0,27	0,17
Hf	ppb	<0,01	<0,01	0,04	0,04	0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	<0,02	0,05	0,13	0,12	0,03	0,02
Tl	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,02
Pb	ppb	2,54	2,94	5,56	8,35	4,05	4,31
Bi	ppb	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,02	0,06
Th	ppb	<0,01	0,01	0,10	0,09	0,04	0,02
U	ppb	<0,01	<0,01	0,02	0,03	0,01	0,01

	ID Campo ID Lab	07CL10 S60WC	08CL10 S60XC	09CL10 S60AAC	10CL10 S6016C	11CL10 S2C	12CL10 1C
Li	ppb	0,15	0,08	0,03	0,03	<0,01	0,02
Be	ppb	0,01	0,01	0,00	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	1,44	6,17	2,40	3,23	<1	<1
Na	ppb	139	103	58,4	109	<18	<18
Mg	ppb	<34	<34	<34	<34	<34	<34
Al	ppb	113	58,8	41,8	22,0	6,21	225
K	ppb	294	803	407	188	<38	<38
Ca	ppb	<261	<261	308	<261	<261	<261
Sc	ppb	0,05	0,05	0,04	0,05	<0,02	<0,02
Ti	ppb	9,08	6,86	4,15	1,55	0,51	1,18
V	ppb	0,90	2,47	0,98	0,88	<0,1	0,10
Cr	ppb	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Fe	ppb	135	139	26,8	27,8	<12	<12
Mn	ppb	12,1	11,1	2,53	1,47	<0,1	0,49
Co	ppb	0,10	0,16	0,06	0,16	<0,02	<0,02
Ni	ppb	<2	3,89	3,90	470	<2	3,14
Cu	ppb	4,59	7,80	3,01	2,89	0,44	1,67
Zn	ppb	48,9	54,5	30,7	15,4	3,73	14,71
Ga	ppb	0,13	0,20	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	ppb	<0,007	0,02	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007
As	ppb	1,29	2,96	1,24	1,02	0,05	0,18
Se	ppb	1,24	2,18	0,69	0,47	<0,2	<0,2
Rb	ppb	0,78	2,14	1,03	0,37	<0,2	<0,2
Sr	ppb	0,80	0,55	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Y	ppb	0,05	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zr	ppb	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nb	ppb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,53	0,88	0,31	0,25	<0,2	<0,2
Ag	ppb	0,02	0,09	0,04	<0,1	<0,1	0,05
Cd	ppb	0,33	5,71	1,71	1,13	1,19	3,25
Sn	ppb	0,99	3,82	1,26	1,59	<0,2	0,44
Sb	ppb	0,69	1,94	0,67	0,45	<0,04	0,07
Te	ppb	0,03	0,08	0,01	0,14	<0,01	0,03
Cs	ppb	0,05	0,08	0,04	0,01	<0,01	<0,01
Ba	ppb	9,55	4,29	0,62	0,79	<0,2	0,34
La	ppb	0,52	0,20	0,05	0,03	<0,01	0,06
Ce	ppb	0,28	0,17	0,04	0,03	<0,01	0,03
Pr	ppb	0,02	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,10	0,05	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Hf	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,04	0,06	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Tl	ppb	0,04	0,08	0,03	0,02	<0,01	<0,01
Pb	ppb	5,54	12,4	3,92	2,72	0,31	1,10
Bi	ppb	0,10	0,19	0,13	0,07	<0,02	<0,02
Th	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
U	ppb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

	ID Campo ID Lab	Bco Membrana	Bco reagentes	BrCL10 2C	BrCL09 S600C
Li	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,02
Be	ppb	0,003	<0,003	<0,003	<0,003
B	ppb	0,6	<1	<1	<1
Na	ppb	21	<18	<18	18,65
Mg	ppb	37	<34	<34	<34
Al	ppb	7	<5	8,01	15,43
K	ppb	36	<36	<36	<36
Ca	ppb	322	<261	<261	1189,16
Sc	ppb	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ti	ppb	0,34	<0,38	0,57	<0,38
V	ppb	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cr	ppb	5	<7	<7	<7
Fe	ppb	13	<12	<12	<12
Mn	ppb	0,2	<0,1	<0,1	0,21
Co	ppb	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	ppb	2	<2	<2	<2
Cu	ppb	0,3	<0,2	<0,2	3,14
Zn	ppb	4	3,71	<3	40,77
Ga	ppb	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ge	ppb	0,003	<0,007	<0,007	<0,007
As	ppb	0,03	0,05	<0,03	<0,03
Se	ppb	0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Rb	ppb	0,1	0,20	<0,2	<0,2
Sr	ppb	0,4	<0,4	<0,4	0,67
Y	ppb	0,04	<0,01	<0,01	0,01
Zr	ppb	0,051	<0,5	<0,5	<0,5
Nb	ppb	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mo	ppb	0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Ag	ppb	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	ppb	0,012	<0,01	0,43	0,62
Sn	ppb	0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Sb	ppb	0,033	<0,04	<0,04	<0,04
Te	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cs	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	ppb	0,198	<0,2	<0,2	0,59
La	ppb	0,01	0,01	<0,01	0,03
Ce	ppb	0,012	<0,01	<0,01	0,03
Pr	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	ppb	0,01	<0,01	<0,01	0,01
Hf	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
W	ppb	0,004	0,02	<0,02	<0,02
Tl	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	ppb	0,2	<0,2	<0,2	6,10
Bi	ppb	0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Th	ppb	0,08	0,02	<0,01	<0,01
U	ppb	0,01	<0,01	<0,01	<0,01



M: Mica, K: Caulinita, Gb: Gibbsita, Q: Quartzo

Fig. A4. Difratoograma do material particulado coletado com o MOUDI (*Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor*).

Anexos referente ao Capítulo 4 “Composição química do particulado total em suspensão (PTS) na região central do Estado de São Paulo”.

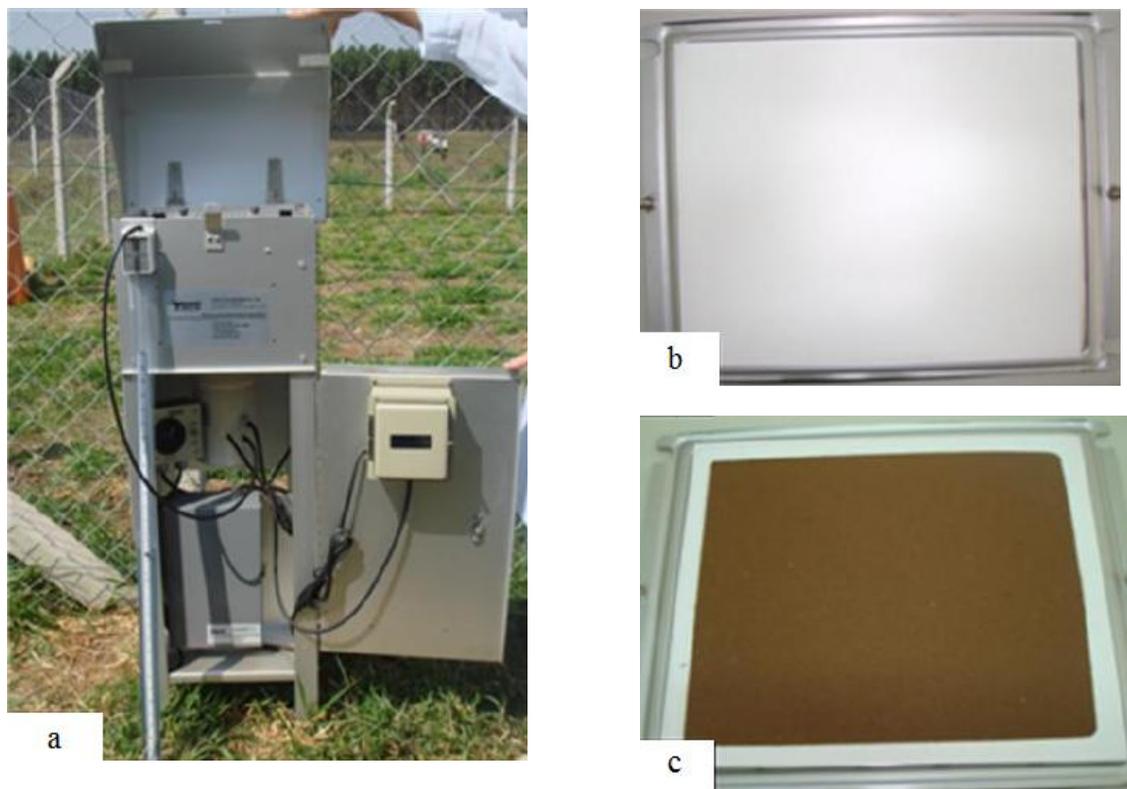


Fig. A5. a. coletor de grandes volumes do tipo Hi-Vol; b. membrana de fibra de vidro antes da coleta de PTS; c. membrana de vidro de vidro após coleta de PTS. (Imagens cedidas por Michele Souza).

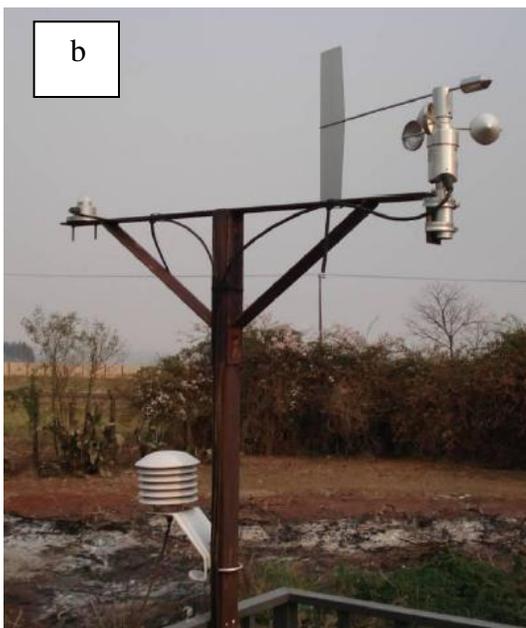


Fig. A6. a. Foto das instalações de amostragem de Araraquara (Fapesp, proc. n° 2008/58073-5). b. medidores de velocidade e direção do vento, intensidade radiação de luz, temperatura e umidade. c. pluviômetro. (Imagens cedidas por Michele Souza).

Tabela A7. Resultados das análises via ICP-MS. Extração Teste: Solução ácido nítrico 0,1 M, para “branco de reagentes” (água + ácido diluído) e “branco” de membrana (em duplicata).

		reagentes		
		BcoH2O+AC Diluido	BcoMembAc1	BcoMembAc2
B	ng.mL ⁻¹	<LD	367	306
Na	ng.mL ⁻¹	<LD	3590	3286
Mg	ng.mL ⁻¹	<LD	33	29
Al	ng.mL ⁻¹	1,4	276	232
K	ng.mL ⁻¹	<LD	997	870
Ca	ng.mL ⁻¹	<LD	494	426
Ti	ng.mL ⁻¹	0,14	1,28	1,48
V	ng.mL ⁻¹	<LD	<LD	<LD
Cr	ng.mL ⁻¹	<LD	0,87	0,79
Mn	ng.mL ⁻¹	<LD	0,26	0,35
Fe	ng.mL ⁻¹	<LD	13,82	14,21
Co	ng.mL ⁻¹	<LD	<LD	<LD
Ni	ng.mL ⁻¹	<LD	<LD	<LD
Cu	ng.mL ⁻¹	<LD	0,53	0,41
Zn	ng.mL ⁻¹	<LD	739	653
As	ng.mL ⁻¹	<LD	<LD	<LD
Sr	ng.mL ⁻¹	<LD	6,58	6,21
Zr	ng.mL ⁻¹	<LD	0,11	0,10
Cd	ng.mL ⁻¹	<LD	0,023	0,018
Sn	ng.mL ⁻¹	<LD	0,092	0,018
Pb	ng.mL ⁻¹	<LD	0,372	0,299

Tabela A8. Resultados das análises via ICP-MS. Extração: Solução ácido nítrico 0,1 M, para uma amostra de PTS (triplicata).

		Am Ac 4(5h)	Am Ac 5(5h)	Am Ac 6(5h)
B	ng.mL ⁻¹	213	202	198
Na	ng.mL ⁻¹	2973	2901	2769
Mg	ng.mL ⁻¹	417	385	368
Al	ng.mL ⁻¹	740	682	666
K	ng.mL ⁻¹	2039	1980	1873
Ca	ng.mL ⁻¹	1899	1758	1808
Ti	ng.mL ⁻¹	15,20	14,85	12,31
V	ng.mL ⁻¹	3,84	3,42	3,34
Cr	ng.mL ⁻¹	1,32	1,24	1,26
Mn	ng.mL ⁻¹	88,96	79,89	77,00
Fe	ng.mL ⁻¹	456,83	430,57	413,40
Co	ng.mL ⁻¹	1,16	1,00	0,95
Ni	ng.mL ⁻¹	0,92	0,69	0,69
Cu	ng.mL ⁻¹	38,31	30,62	28,74
Zn	ng.mL ⁻¹	653	633	616
As	ng.mL ⁻¹	1,30	1,19	1,18
Sr	ng.mL ⁻¹	13,57	12,61	12,14
Zr	ng.mL ⁻¹	1,57	1,44	1,36
Cd	ng.mL ⁻¹	0,351	0,343	0,322
Pb	ng.mL ⁻¹	31,915	29,396	28,662

Tabela A9. Resultados das análises via ICP-MS das amostras de PTS, utilizando ácido nítrico 0,1 M para extração. As letras A e B referem-se às duplicatas das amostras.

	N.Lab.	8A	8B	9A	9B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B
Mg	ng.mL ⁻¹	206	298	406	548	170	220	271	423	217	320	513	688
K	ng.mL ⁻¹	1595	1863	3199	3868	2020	2241	2621	3143	1985	2211	4312	5185
Ca	ng.mL ⁻¹	1065	1722	2487	2743	1388	1490	1486	2213	1331	1736	2620	3289
Ti	ng.mL ⁻¹	5,91	7,88	12,7	17,3	6,5	8,5	6,3	10,6	6,1	8,6	15,6	21,7
V	ng.mL ⁻¹	1,34	1,83	2,31	3,20	0,83	1,13	1,74	2,49	0,91	1,52	2,91	4,15
Cr	ng.mL ⁻¹	1,44	1,47	2,08	2,34	1,73	1,99	1,80	2,04	1,59	1,58	2,04	2,30
Mn	ng.mL ⁻¹	22,5	35,7	39,2	58,3	15,3	22,1	27,3	47,6	15,0	25,5	43,7	63,9
Fe	ng.mL ⁻¹	189	288	374	535	103	162	218	376	108	171	344	483
Co	ng.mL ⁻¹	0,22	0,39	0,42	0,64	0,13	0,21	0,30	0,52	0,15	0,26	0,43	0,67
Ni	ng.mL ⁻¹	0,36	0,51	0,62	0,85	2,65	1,01	1,66	1,93	0,42	0,53	1,36	1,25
Sr	ng.mL ⁻¹	12,3	15,7	19,3	24,3	14,0	15,3	16,0	19,5	14,8	17,3	20,8	26,3
Zr	ng.mL ⁻¹	1,30	1,73	2,27	2,88	1,66	1,74	2,08	2,22	1,44	1,17	2,12	2,38
Pb	ng.mL ⁻¹	1,59	2,09	4,30	4,94	2,62	3,00	8,31	9,69	2,27	2,53	4,37	4,69
		14A	14B	15A	15B	16A	16B	17A	17B	18A	18B	19A	19B
Mg	ng.mL ⁻¹	1107	1315	258	363	1336	1183	511	583	1080	1248	495	570
K	ng.mL ⁻¹	6238	7287	2309	2609	7095	7111	3163	3484	11212	10871	3959	4454
Ca	ng.mL ⁻¹	4500	5476	1258	1975	5940	5851	2835	2843	6567	7935	2315	3319
Ti	ng.mL ⁻¹	22,7	29,3	4,7	5,9	23,5	21,0	7,9	9,8	128,1	188,7	12,9	16,8
V	ng.mL ⁻¹	4,00	4,82	0,72	1,19	5,27	4,66	2,13	2,55	9,23	11,93	2,73	3,13
Cr	ng.mL ⁻¹	2,60	2,91	1,63	1,74	2,64	2,51	1,91	1,97	4,10	4,29	2,22	2,51
Mn	ng.mL ⁻¹	99,9	123,1	19,1	30,0	126,3	112,6	54,0	66,4	64,6	82,0	51,6	61,8
Fe	ng.mL ⁻¹	651	815	94	151	712	636	230	298	1405	1535	368	458
Co	ng.mL ⁻¹	1,06	1,26	0,15	0,28	1,55	1,21	0,47	0,55	0,42	0,52	0,51	0,59
Ni	ng.mL ⁻¹	1,95	2,03	0,37	0,59	1,34	1,23	0,79	0,91	1,35	1,44	1,07	1,34
Sr	ng.mL ⁻¹	33,2	39,2	15,26	17,99	38,90	37,10	22,92	25,24	53,67	64,86	22,95	27,54
Zr	ng.mL ⁻¹	4,78	5,30	3,79	4,03	4,11	3,76	3,44	3,63	5,95	6,95	3,35	3,79

Pb	ng.mL ⁻¹	12,2	13,1	2,02	2,32	7,21	6,64	4,46	4,63	6,48	6,60	7,71	8,47
-----------	---------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

		20A	20B	21A	21B	22A	22B	23A	23B	24A	24B	25A	25B
Mg	ng.mL ⁻¹	927	1071	237	301	258	333	572	683	1296	1608	664	767
K	ng.mL ⁻¹	4870	5495	2444	2842	2991	3342	3577	3998	8887	8706	3695	4047
Ca	ng.mL ⁻¹	4247	5047	1433	1695	1576	1858	2365	2982	5364	6870	3365	4030
Ti	ng.mL ⁻¹	27,5	37,9	9,9	12,8	9,1	14,0	22,7	30,0	57,6	79,0	14,5	18,6
V	ng.mL ⁻¹	6,60	8,02	1,55	2,19	1,26	1,85	4,16	4,99	6,48	8,29	4,79	5,71
Cr	ng.mL ⁻¹	3,01	3,33	1,76	1,94	2,09	2,25	2,39	2,60	3,22	3,49	2,61	2,72
Mn	ng.mL ⁻¹	124,9	151,5	19,9	27,0	23,3	32,7	66,8	86,1	112,0	145,3	83,9	100,2
Fe	ng.mL ⁻¹	827	1042	191	262	185	290	447	598	1000	1282	563	681
Co	ng.mL ⁻¹	1,46	1,81	0,26	0,34	0,31	0,41	0,81	1,04	1,07	1,43	1,08	1,23
Ni	ng.mL ⁻¹	2,71	3,07	0,76	0,99	0,67	1,02	2,09	3,05	1,65	2,07	2,20	2,36
Sr	ng.mL ⁻¹	34,04	38,70	14,89	17,00	18,73	22,09	22,80	26,67	40,11	49,89	26,23	29,52
Zr	ng.mL ⁻¹	4,28	4,69	2,55	2,75	2,95	3,42	2,19	2,64	5,09	5,24	4,72	4,97
Pb	ng.mL ⁻¹	18,0	18,4	3,94	4,42	3,73	4,08	10,2	10,8	12,8	13,3	12,9	13,7

	N.Lab.	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B	5A	5B	6A
Mg	ng.mL ⁻¹	520	650	98	99	117	112	211	233	126	144	257
K	ng.mL ⁻¹	1914	2090	1360	1329	1271	1240	1570	1565	1472	1441	2005
Ca	ng.mL ⁻¹	3665	4253	1243	1772	1353	1177	2907	2414	1523	1445	3383
Ti	ng.mL ⁻¹	16,00	20,92	3,47	3,37	4,69	4,29	7,86	9,05	4,24	4,57	11,86
V	ng.mL ⁻¹	5,08	6,31	0,21	0,24	0,93	0,97	2,10	2,33	0,52	0,64	1,70
Cr	ng.mL ⁻¹	2,96	3,24	1,91	2,02	1,92	1,93	2,47	2,46	2,26	2,34	2,90
Mn	ng.mL ⁻¹	64,7	88,7	6,7	6,8	8,4	8,3	27,0	31,4	13,2	14,9	25,5
Fe	ng.mL ⁻¹	517	736	93	98	133	136	194	250	132	171	316
Co	ng.mL ⁻¹	1,08	1,43	0,09	0,09	0,16	0,22	0,33	0,40	0,13	0,18	0,49
Ni	ng.mL ⁻¹	3,49	3,80	0,34	0,37	0,55	0,55	2,13	2,38	0,73	1,20	1,04
Sr	ng.mL ⁻¹	22,8	24,9	10,8	10,9	10,8	10,0	15,8	15,5	13,7	13,9	19,9
Zr	ng.mL ⁻¹	3,22	3,29	1,20	1,09	0,89	0,86	2,31	2,17	1,79	1,70	2,57
Pb	ng.mL ⁻¹	15,07	16,61	2,32	2,37	2,87	2,82	5,95	5,62	4,93	5,19	5,12

	N.Lab.	7A	7B	8A	8B	9A	9B	10A	10B	11A	11B	12A	12B
Mg	ng.mL ⁻¹	197	217	184	188	185	205	157	176	144	172	129	135
K	ng.mL ⁻¹	2192	2181	1704	1695	1603	1707	1496	1526	1525	1542	1490	1403
Ca	ng.mL ⁻¹	2495	2591	2414	2712	1975	2261	1575	1733	1589	1698	1512	1485
Ti	ng.mL ⁻¹	10,42	11,94	8,60	8,13	8,49	9,14	6,51	7,33	6,24	7,87	7,13	7,49
V	ng.mL ⁻¹	2,15	2,40	1,32	1,25	2,64	3,06	1,01	1,14	1,54	1,89	2,41	2,48
Cr	ng.mL ⁻¹	3,56	3,65	2,88	2,84	2,53	4,89	2,43	2,43	2,63	2,76	2,88	2,82
Mn	ng.mL ⁻¹	21,5	24,1	25,3	25,9	32,7	38,3	19,8	21,7	18,1	23,2	12,1	12,7
Fe	ng.mL ⁻¹	262	317	225	232	244	365	260	292	199	281	186	194
Co	ng.mL ⁻¹	0,35	0,43	0,31	0,33	0,32	0,42	0,24	0,27	0,25	0,35	0,23	0,23
Ni	ng.mL ⁻¹	1,72	1,57	1,50	1,33	1,27	1,52	0,92	0,89	1,02	1,02	1,29	1,25
Sr	ng.mL ⁻¹	18,4	19,3	16,3	16,7	16,4	18,7	14,2	14,9	15,0	15,6	14,6	13,3
Zr	ng.mL ⁻¹	2,00	1,96	1,89	1,83	2,27	3,46	2,01	2,15	2,01	2,06	1,18	1,18
Pb	ng.mL ⁻¹	5,73	6,15	6,06	6,02	5,25	5,69	4,35	4,74	5,79	6,24	5,92	5,86

13A 13B 14A 14B 15A 15B 16A 16B 17A 17B 18A 18B

Mg	ng.mL ⁻¹	220	207	197	215	184	175	240	237	172	176	179	195
K	ng.mL ⁻¹	1575	1562	1261	1236	1794	1652	1749	1720	1356	1381	1322	1293
Ca	ng.mL ⁻¹	2540	3111	2059	2059	2357	2155	2167	2372	1867	1971	2173	2569
Ti	ng.mL ⁻¹	11,18	10,09	8,31	8,56	11,63	11,30	13,64	13,66	9,34	9,01	10,38	11,49
V	ng.mL ⁻¹	3,45	3,24	2,32	2,49	2,21	2,16	3,52	3,51	1,46	1,51	1,72	1,94
Cr	ng.mL ⁻¹	2,99	3,33	2,76	2,58	4,05	3,57	3,41	3,60	3,17	3,40	3,10	3,26
Mn	ng.mL ⁻¹	25,8	23,4	27,0	30,7	28,9	26,5	41,7	41,3	23,9	24,1	22,5	24,2
Fe	ng.mL ⁻¹	328	282	291	316	417	383	386	389	410	432	370	429
Co	ng.mL ⁻¹	0,48	0,42	0,53	0,63	0,42	0,39	0,36	0,35	0,34	0,33	0,40	0,48
Ni	ng.mL ⁻¹	2,89	2,17	1,75	1,95	1,64	1,65	1,56	2,07	1,06	1,09	1,10	2,51
Sr	ng.mL ⁻¹	17,9	17,9	15,3	15,2	20,9	19,3	16,9	16,6	15,8	16,8	18,5	19,1
Zr	ng.mL ⁻¹	1,34	1,35	1,38	1,42	2,48	2,24	1,72	1,77	1,60	1,76	1,94	1,90
Pb	ng.mL ⁻¹	7,22	7,45	7,06	7,00	8,64	8,25	9,27	8,80	5,82	5,86	7,18	7,50

		19A	19B	20A	20B	21A	21B	22A	22B	23A	23B	24A	24B
Mg	ng.mL ⁻¹	259	275	145	143	240	243	304	317	314	320	464	454
K	ng.mL ⁻¹	1367	1353	1239	1239	1162	1128	1273	1269	1042	1018	1265	1211
Ca	ng.mL ⁻¹	2434	2763	1389	1421	2265	2188	2678	2921	3875	3903	4722	4677
Ti	ng.mL ⁻¹	13,31	14,22	10,37	10,06	13,36	13,99	23,23	23,97	15,62	15,55	28,42	27,94
V	ng.mL ⁻¹	3,03	3,11	1,67	1,56	3,04	3,19	3,24	3,48	2,77	2,81	5,73	5,65
Cr	ng.mL ⁻¹	4,30	4,01	3,41	3,13	2,36	2,41	3,53	3,49	3,73	3,88	3,75	3,68
Mn	ng.mL ⁻¹	34,3	36,2	16,1	15,5	47,5	49,2	37,4	39,6	41,4	42,4	103,7	101,4
Fe	ng.mL ⁻¹	425	464	383	374	371	388	549	576	484	493	771	740
Co	ng.mL ⁻¹	0,64	0,66	0,30	0,26	0,49	0,49	0,52	0,55	0,50	0,55	1,00	0,98
Ni	ng.mL ⁻¹	2,62	2,79	1,39	1,08	1,77	1,81	1,47	1,52	2,37	2,52	2,96	3,02
Sr	ng.mL ⁻¹	21,1	21,3	14,8	15,0	18,9	18,3	20,8	20,9	23,1	23,0	28,8	28,6
Zr	ng.mL ⁻¹	2,43	2,50	1,28	1,22	2,73	2,65	2,11	2,11	1,76	1,82	3,62	3,60
Pb	ng.mL ⁻¹	16,33	16,80	5,02	4,91	10,69	10,73	11,44	11,69	10,83	10,60	22,22	21,77

		25A	25B	26A	26B	27A	27B	28A	28B	29A	29B	30A	30B
Mg	ng.mL ⁻¹	409	413	570	608	302	258	485	467	1724	2683	1068	1314
K	ng.mL ⁻¹	1611	1561	1225	1188	1101	989	1663	1550	2519	3565	2706	3091
Ca	ng.mL ⁻¹	2588	2469	3916	4184	1966	1597	3002	2800	8920	15025	5264	6561
Ti	ng.mL ⁻¹	32,52	33,12	25,04	27,54	31,06	25,20	60,21	57,90	126,76	183,61	143,20	208,29
V	ng.mL ⁻¹	3,70	3,79	6,10	6,38	3,78	3,08	6,42	6,35	15,76	26,45	9,53	12,69
Cr	ng.mL ⁻¹	3,18	3,16	4,73	4,50	3,28	3,07	3,19	3,29	4,77	6,68	6,51	7,16
Mn	ng.mL ⁻¹	64,6	66,1	57,1	62,5	34,8	29,7	59,9	58,7	290,6	491,4	137,1	171,7
Fe	ng.mL ⁻¹	495	505	647	693	563	461	755	733	1831	2894	1614	2097
Co	ng.mL ⁻¹	0,57	0,57	1,00	1,08	0,35	0,29	0,75	0,78	2,53	4,40	0,82	1,12
Ni	ng.mL ⁻¹	1,04	1,07	3,74	4,51	1,15	1,04	1,53	1,66	3,72	6,48	2,38	2,81
Sr	ng.mL ⁻¹	23,3	23,4	28,0	28,2	21,4	19,6	25,5	24,4	66,4	96,7	47,3	55,1
Zr	ng.mL ⁻¹	3,53	3,55	2,68	2,63	2,35	2,18	3,32	3,22	5,58	7,22	5,37	5,63
Pb	ng.mL ⁻¹	14,14	13,71	12,62	12,65	15,26	14,02	12,04	11,55	17,73	24,24	22,48	23,97
		31A	31B										
Mg	ng.mL ⁻¹	248	262										
K	ng.mL ⁻¹	655	651										
Ca	ng.mL ⁻¹	1689	1919										
Ti	ng.mL ⁻¹	18,30	20,34										
V	ng.mL ⁻¹	4,51	4,61										
Cr	ng.mL ⁻¹	2,91	2,97										
Mn	ng.mL ⁻¹	49,2	51,7										
Fe	ng.mL ⁻¹	523	569										
Co	ng.mL ⁻¹	0,48	0,51										
Ni	ng.mL ⁻¹	2,17	2,30										
Sr	ng.mL ⁻¹	19,2	18,8										
Zr	ng.mL ⁻¹	2,75	2,78										
Pb	ng.mL ⁻¹	13,58	13,66										