



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM
MATERIAL PARTICULADO EMITIDO EM QUEIMADAS
DE CANA DE AÇÚCAR**

DULCE MAGALHÃES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
- Materiais.**

**Orientadora:
Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos**

**São Paulo
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MATERIAL
PARTICULADO EMITIDO EM QUEIMADAS DE CANA DE AÇÚCAR**

DULCE MAGALHÃES



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientador:

Profª. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

SÃO PAULO

2005

Agradecimentos

À Prof^a. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos por ter me aceito em seu grupo de pesquisa, pela sua amizade e dedicação na orientação do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pela sua amizade, incentivo e dedicação à avaliação estatística dos meus resultados.

À Prof^a. Dra. Lilian R. Franco de Carvalho pelo seu apoio, amizade e por ter cedido o seu laboratório no Instituto de Química (IQ-USP), onde pude realizar os meus experimentos.

Aos meus colegas Alexandre (IQ-USP), Davi (IPEN-SP) e Sandro (IQ-UNESP) pela colaboração na amostragem.

Aos meus colegas Alexandre, José Carlos, Davi, Silvana e Regiane pelo apoio, amizade e incentivo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP), pela possibilidade de realização da pós-graduação. Ao IAG-USP pela logística.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa (2001/0176-3).

SUMÁRIO

Página

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aerossóis atmosféricos.....	3
1.1.1. Distribuição dos aerossóis por tamanho de partícula.....	3
1.1.2. Fontes, formação e remoção das partículas atmosféricas.....	5
1.1.3. Composição típica de um aerossol continental fino.....	7
1.1.4. Índices de qualidade do ar para o material particulado.....	8
1.2. Queima da biomassa.....	8
1.3. Cana de açúcar e queimadas.....	11
1.4. Alcanos.....	15
1.4.1. n-Alcanos.....	15
1.4.2. Alcanos isoprenóides.....	17
1.5. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).....	17
1.5.1. Aspectos históricos.....	19
1.5.2. Formação e remoção dos HPA.....	20
1.5.3. Toxicidade dos HPA.....	21
2. OBJETIVOS.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Sítios de amostragem.....	26
3.2. Amostragem.....	28
3.3. Extração do material particulado atmosférico.....	29
3.4. Fracionamento dos extratos.....	30
3.5. Determinação dos compostos orgânicos.....	31
3.6. Limites de detecção e quantificação.....	32

3.7. Recuperação dos alcanos e HPA com padrões certificados.....	34
3.7.1. Recuperação dos HPA utilizando padrão de referência.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Primeira campanha (2002).....	36
4.1.1. Alcanos.....	36
4.1.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	40
4.2. Segunda campanha (março e julho de 2003).....	45
4.2.1. Alcanos.....	45
4.2.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	49
4.2.3. Análise dos componentes principais (PCA) dos HPA nas amostras de 2003.....	53
5. CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

Índice de Tabelas

Tabela 1. Estimativas globais de biomassa queimada e de carbono liberado.....	9
Tabela 2. Contribuição das queimadas nas emissões globais.....	10
Tabela 3. Produção de cana de açúcar por região produtora.....	12
Tabela 4. Metodologia utilizada pelos países na colheita de cana de açúcar.....	14
Tabela 5. Fontes de emissão de HPA para atmosfera (EUA).....	19
Tabela 6. Fatores de toxicidade equivalente para HPA.....	22
Tabela 7. Estrutura, nome comum, fórmula empírica, peso molecular (PM), ponto de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE) dos HPA.....	23
Tabela 8. Limites de detecção e quantificação dos n-alcenos.....	33
Tabela 9. Limites de detecção e quantificação dos HPA.....	33
Tabela 10. Teste de Recuperação dos alcanos.....	34
Tabela 11. Teste de Recuperação dos HPA.....	34
Tabela 12. Recuperação dos HPA a partir do padrão de Poeira Urbana SRM 1649a.....	35
Tabela 13. Concentração média (ng/m^3) e desvio padrão (DP) dos alcanos identificados nas amostras coletadas em 2002.....	37
Tabela 14. Razões moleculares dos n-alcenos identificados nas amostras coletadas em 2002.....	38
Tabela 15. Concentração média (ng/m^3) e desvio padrão (DP) dos HPA identificados nas amostras coletadas em 2002.....	41
Tabela 16. Concentração média (ng/m^3) e desvio padrão (DP) dos alcanos identificados nas amostras coletadas em 2003.....	46
Tabela 17. Razões moleculares dos n-alcenos identificados nas amostras coletadas em 2003.....	47
Tabela 18. Concentração média (ng/m^3) e desvio padrão (DP) dos HPA identificados nas amostras coletadas em 2003.....	50
Tabela 19. <i>Factor loadings</i> extraídos dos componentes principais.....	54

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de distribuição por tamanho do aerossol atmosférico.....	4
Figura 2. Processos de formação do aerossol fino e grosso.....	6
Figura 3. Composição típica de um aerossol continental fino.....	7
Figura 4. Representação esquemática dos n-alcanos.....	15
Figura 5. Representação esquemática dos alcanos isoprenóides.....	17
Figura 6. Estrutura do Benzo(a)pireno (BaP).....	19
Figura 7. Sítios de Amostragem.....	27
Figura 8. Amostradores de grande volume para partículas menores que 10 µm (MP ₁₀) e para o particulado total em suspensão (MPT).....	28
Figura 9. Esquema de um aparelho de Soxhlet.....	30
Figura 10. Esquema da metodologia analítica utilizada.....	31
Figura 11. Concentrações relativas dos n-alcanos nas amostras de 2002.....	39
Figura 12. Concentrações relativas dos HPA nas amostras de 2002.....	43
Figura 13. Concentrações relativas de Fen, Ant, Flu e Pir nas amostras de 2002....	44
Figura 14. Concentrações relativas dos n-alcanos nas amostras de 2003.....	48
Figura 15. Concentrações relativas dos HPA nas amostras de 2003.....	52
Figura 16. Concentrações relativas de Fen, Ant, Flu e Pir nas amostras de 2003....	53
Figura 17. Escores extraídos da análise de PCA.....	56

Lista de Abreviaturas

Ant	Antraceno
ARA	Araraquara (safra)
ARAE	Araraquara (entressafra)
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BeP	Benzo(e)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BPe	Benzo(ghi)perileno
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia a gás
CLAE	Cromatografia a líquido de Alta Eficiência
Cmax	Homólogo de carbono com concentração máxima
Cri	Criseno
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
DCM	Diclorometano
DIC	Detector de ionização de chama
EM	Espectrometria de massa
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
Fen	Fenantreno
Flu	Fluoranteno
FTE	Fator de toxicidade equivalente
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Ind	Indeno(1,2,3-cd)pireno
IPC	Índice preferencial de carbono
MP	Material particulado

NIOSH	Instituto Nacional de Saúde Ocupacional e Segurança
PCA	Análise de componentes principais
Pir	Pireno
PIR	Piracicaba
PLN	Paulínia
PROALCOOL	Programa desenvolvido pelo governo brasileiro para estimular a produção de etanol
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SPA	São Paulo

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MATERIAL PARTICULADO EMITIDO EM QUEIMADAS DE CANA DE AÇÚCAR

Dulce Magalhães

RESUMO

Devido ao PROÁLCOOL, o programa desenvolvido pelo governo brasileiro para estimular a produção de etanol, usado como combustível de automóveis, a produção de cana de açúcar no Brasil aumentou desde 1970. O uso de queimadas antes da colheita da cana de açúcar é prática comum no Brasil. Na região Centro-Sul, a colheita da safra de cana de açúcar ocorre de maio a outubro. A queima da biomassa introduz diversos compostos na atmosfera, entre eles os alcanos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Nesse estudo foram analisados os alcanos e HPA presentes no material particulado de amostras coletadas nas cidades de São Paulo, Paulínia e Araraquara em agosto de 2002 (safra da cana de açúcar em Araraquara), São Paulo, Piracicaba e Araraquara em julho de 2003 (safra da cana de açúcar em Araraquara e Piracicaba) e Araraquara em março de 2003 (entressafra). Os alcanos e HPA foram identificados e quantificados pela técnica de cromatografia a gás. A análise das amostras sugere a influência das queimadas de cana de açúcar em Araraquara (agosto de 2002 e julho de 2003) e Piracicaba. A análise de componentes principais (PCA) dos HPA das amostras coletadas em 2003 mostra que os HPA Fluoranteno e Pireno são responsáveis pela formação de um grupo com as amostras de Araraquara (julho) e a maioria das amostras de Piracicaba. De acordo com a literatura, os principais HPA emitidos pela queima das gramíneas são Fenantreno, Fluoranteno e Pireno. As concentrações desses HPA foram também mais altas nesses dois sítios que nos demais. Essas observações indicaram a influência das queimadas de cana de açúcar nas emissões de Araraquara e Piracicaba no em julho de 2003.

DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN PARTICULATE MATTER EMITTED BY SUGARCANE BURNING

Dulce Magalhães

ABSTRACT

Due to PROALCOOL, the program developed by Brazilian Government to stimulate the production of ethanol, used as automobile fuel, the sugarcane production has increased in Brazil since 1970. In Brazil, the sugarcane fields are burnt before harvesting. In the southeast the harvest time is from May to October. The biomass burning introduces several compounds into the atmosphere. Among them are the alkanes and the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). In this study, the atmospheric particulate alkanes and PAH were measured in the cities of São Paulo, Paulínia and Araraquara in August of 2002 (sugarcane harvest season in Araraquara), São Paulo, Piracicaba and Araraquara in July of 2003 (sugarcane harvest season in Araraquara e Piracicaba) and in Araraquara in March of 2003. The alkanes and the PAH were determined by gas chromatography. The analysis of the samples suggest the influence of sugarcane burning in Araraquara (in August of 2002 and July of 2003) and Piracicaba. The principal component analysis (PCA) of PAH of the samples collected in 2003 shows that the HPA fluoranthene and pyrene are responsible by the formation of a group composed of Araraquara samples (July) and most of the Piracicaba samples. According to literature, the main PAH emitted from the smoke of gramineae are phenanthrene, fluoranthene and pyrene. The concentrations of these PAH were higher in these two sites. These observations indicated the influence of sugarcane burning in the emissions of Araraquara and Piracicaba in July of 2003.

1. INTRODUÇÃO

Dentre todas as camadas que constituem a Terra, a atmosfera é a mais tênue. A densidade é máxima junto à crosta terrestre e vai se tornando menor à medida que se afasta do solo. A sua massa é 1.000.000 de vezes menor que a massa da parte sólida da Terra. A atmosfera é formada por gases e partículas e constitui o principal meio de transporte e depósito para os compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais ou antropogênicas [1,2].

Os gases mais abundantes encontrados na atmosfera são: nitrogênio (78%), oxigênio (21%), argônio (0,93%) e vapor de água. Outros gases, os chamados gases traços, estão presentes em concentrações baixas. Dentre estes gases, estão dióxido de carbono, ozônio e metano. Os gases traços, apesar de suas concentrações baixas, podem ser de importância decisiva para o efeito estufa, a camada de ozônio, o *smog* e outras questões ambientais [3].

As partículas ou material particulado podem ser sólidas ou líquidas. Elas apresentam propriedades, tais como concentração numérica, massa, tamanho e composição química, que são importantes nos processos atmosféricos. O tamanho é a propriedade mais relevante das partículas, pois ele está relacionado com a sua fonte de origem e com seus efeitos na saúde, visibilidade e clima [4,5].

Emitidos diretamente como partículas (aerossol primário) ou formados na atmosfera por reações químicas (aerossol secundário), o tamanho dos aerossóis na atmosfera variam de uns poucos nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) [6].

As partículas podem ser classificadas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico em grossas e finas. As partículas finas são responsáveis por quase um terço da massa total de partículas nas áreas não urbanas e metade nas áreas urbanas [4].

Os aerossóis atmosféricos causam diversos efeitos ambientais. Eles espalham a luz visível limitando a visibilidade e afetam o clima da Terra de modo

direto (absorvendo ou refletindo a radiação solar) e indireto (se comportam como núcleos para formação de nuvens). Eles ainda proporcionam sítios para reações químicas que ocorrem na atmosfera e servem de transporte de materiais não voláteis. Além disso, os aerossóis podem se depositar no trato respiratório humano, podendo causar morte prematura, agravamento de asma, aumento de internações hospitalares e aumento de problemas respiratórios em crianças [3,7,8].

As espécies carbonáceas representam de 20 a 80% dos aerossóis ambientais. Esta fração orgânica é formada por uma mistura de classes de compostos que incluem alifáticos, aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos e nitratos. Os compostos orgânicos representam de 10 a 40% da massa total do material particulado nas áreas urbanas poluídas e 30 a 50% nas áreas rurais [7,9].

Os compostos orgânicos podem ser produzidos a partir de fontes antropogênicas tais como resíduos de petróleo, queima de combustíveis fósseis e biomassa e de fontes naturais tais como ceras de plantas, restos de vegetação, resíduos de resinas e produtos de degradação microbiana [7,9].

O crescente interesse científico no estudo da fração orgânica dos aerossóis resulta do fato de que ela pode conter espécies orgânicas tóxicas à saúde humana [9].

A queima da biomassa introduz diversos compostos na atmosfera, incluindo compostos carcinogênicos e mutagênicos, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. As queimadas são consideradas a principal fonte de emissão de material particulado no mundo. Estima-se que a sua contribuição mundial esteja na ordem de 104 teragramas por ano [10].

A produção de cana de açúcar no Brasil tem aumentado desde 1970, devido ao PROÁLCOOL, o programa desenvolvido pelo governo brasileiro para estimular a produção de etanol, usado como combustível de automóveis. Na época da safra, as plantações de cana de açúcar são queimadas. Este processo de queima produz fuligem, que permanece por um longo tempo em suspensão no ar. Esta fuligem é considerada uma das causas da alta incidência de doenças respiratórias no Brasil. As queimadas de cana de açúcar contribuem sem dúvida com as emissões de material particulado [10,11]. Segundo estudos realizados na região de Araraquara

por pesquisadores da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, a concentração de material particulado em suspensão, em relação à entressafra, foi quase duas vezes mais alta durante o período da safra da cana.. A queima da cana emite uma fuligem, composta por 90% a 95% de partículas finas ou ultrafinas, que ao serem inaladas atingem os alvéolos pulmonares e a corrente sanguínea provocando uma resposta inflamatória que influencia o sistema respiratório e cardiovascular. Foi também constatado um aumento no número de internações hospitalares por asma e hipertensão arterial em Araraquara durante o período de queima da cana de açúcar [12]. No entanto mais estudos devem ser realizados. São necessárias ainda mais informações sobre a composição química desta fuligem e ao possível perigo que ela possa causar a saúde humana e ao meio ambiente [10,11].

1.1. Aerossóis atmosféricos

1.1.1. Distribuição dos aerossóis por tamanho de partícula

Os aerossóis são suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou líquidas em um gás. Sua faixa de tamanho varia entre $\sim 0,002$ e ~ 100 μm . No aerossol estão incluídas as partículas e o gás no qual elas estão suspensas, no entanto, na literatura o termo aerossol é muitas vezes usado para indicar somente a partícula [4,6].

Os termos “poeira” e “fuligem” são usados para designar partículas sólidas e “névoa” e “neblina” para designar partículas líquidas, sendo que “neblina” refere-se a uma alta concentração de gotas de água [5].

As concentrações atmosféricas das partículas com diâmetros menores que 1 μm estão geralmente na faixa de 10 a 10.000 partículas por cm^3 e aquelas que são maiores que 1 μm exibem tipicamente concentrações menores que 10 partículas por cm^3 . Embora a maioria das partículas atmosférica apresente formatos irregulares, é conveniente trata-las como se fossem esféricas [4,5,6].

As partículas podem ser classificadas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico em grossas ($>2,0$ μm) e finas ($<2,0$ μm). As partículas finas são

1.1.2. Fontes, formação e remoção das partículas atmosféricas

As partículas atmosféricas surgem de fontes naturais, tais como a poeira trazida pelo vento, o *spray* marinho, as partículas de plantas e as erupções vulcânicas e de fontes antropogênicas, tais como a combustão de combustíveis fósseis e a queima da biomassa. A exaustão de veículos, especialmente os movidos a diesel, é uma das fontes principais de emissão de partículas atmosféricas finas e grossas [3,4,5].

As partículas grossas são geralmente produzidas por processos mecânicos, tais como moagem, vento ou erosão. Elas resultam principalmente da quebra de partículas maiores. As partículas finas se originam quase que exclusivamente da condensação de gases precursores, tais como o ácido sulfúrico [3,4,5].

O ácido sulfúrico (H_2SO_4), produzido na atmosfera pela oxidação do dióxido de enxofre, é emitido da queima de combustíveis fósseis, de vulcões e de outras fontes. O ácido sulfúrico tem uma pressão de vapor baixa em soluções de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ e se condensa para formar partículas aquosas de ácido sulfúrico. A composição dessas partículas pode então ser modificada pela condensação de outros gases com baixa pressão de vapor, como amônia, ácido nítrico e compostos orgânicos. A faixa típica de tamanho das moléculas gasosas está entre 10^{-4} a 10^{-3} μm [3,4].

O agrupamento das moléculas gasosas (nucleação) produz aerossóis ultrafinos na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} μm . Esses aerossóis ultrafinos crescem rapidamente e se transformam por condensação de gases e por coagulação (colisões entre partículas durante seus movimentos aleatórios) em um aerossol fino, cujo tamanho varia de 0,01 a 1 μm . O crescimento acima de 1 μm é muito mais lento, pois as partículas se tornam muito grandes para crescerem rapidamente por condensação de gases. Além disso, o movimento aleatório mais lento das partículas maiores que 1 μm reduz a velocidade de coagulação [3,4,6].

A FIG. 2 mostra os processos de formação do aerossol fino e grosso.

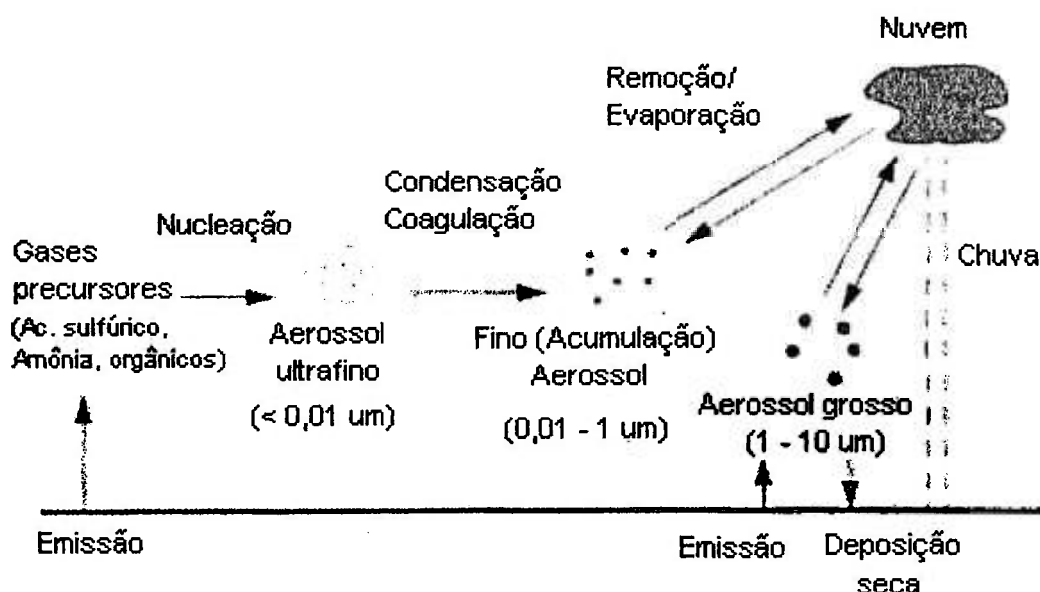


FIGURA 2 - Processos de formação do aerossol fino e grosso
(adaptado de Jacob D., 1999)

As partículas no modo de acumulação são muito pequenas para sedimentarem com taxa significativa. Segundo a lei de Stokes, a velocidade (distância por segundo) na qual as partículas sedimentam aumenta com o quadrado de seu diâmetro. Assim, uma partícula com metade do diâmetro da outra se deposita quatro vezes mais lentamente. As partículas no modo de acumulação são removidas da atmosfera por absorção por gotas de nuvens e depois pela chuva ou diretamente pela chuva [3,5].

As partículas grossas são removidas pela chuva e por sedimentação. Elas têm tempo de residência curto na atmosfera, pois sua velocidade de sedimentação é grande. As partículas grossas tendem a se depositar não muito distantes da fonte emissora, ao passo que as finas no modo de acumulação têm tempo de residência longo na atmosfera, variando de dias até semanas. Elas podem se deslocar por longas distâncias, a partir do ponto em que foram formadas [3,13].

1.1.3. Composição típica de um aerossol continental fino

O carbono orgânico representa uma fração importante do aerossol fino (FIG.3). Ele é formado principalmente pela condensação de hidrocarbonetos grandes de origem natural e antropogênica. A fuligem, produzida pela condensação de gases durante a combustão, é outro componente importante do aerossol fino. A fuligem como geralmente é definida, inclui carbono elementar (partículas do elemento carbono) e agregados orgânicos. Uma fração importante do conteúdo orgânico das emissões de veículos pesados movidos a diesel é o carbono elementar, representado pela fumaça negra que emana desses veículos [3,5,14].

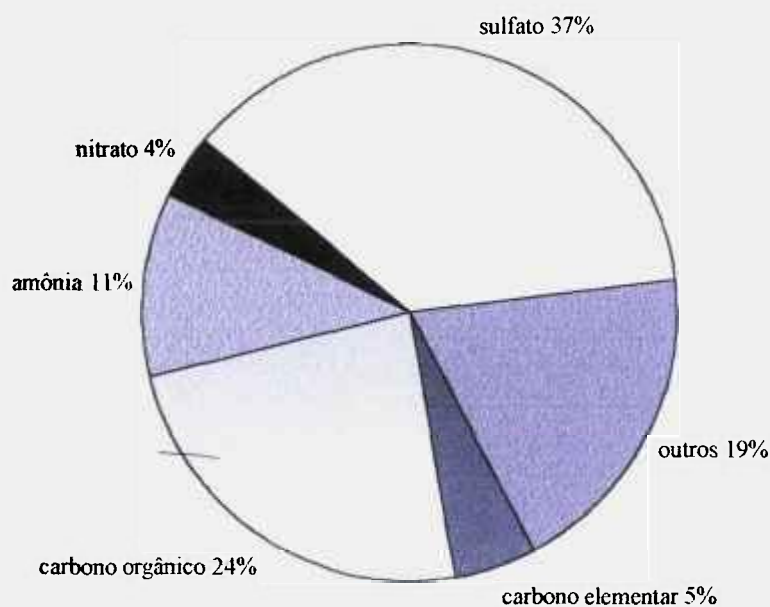


FIGURA 3 - Composição típica de um aerossol continental fino
(adaptado de Jacob D., 1999)

1.1.4. Índices de qualidade do ar para o material particulado

Quando a qualidade do ar é monitorada, a medida de concentração de partículas mais comum é o índice MP, que representa a quantidade de matéria particulada presente em um dado volume. As concentrações são dadas em massa de partículas e não em número de mols, pois a matéria envolvida é heterogênea, não podendo ser atribuída a ela nenhuma massa molar. As unidades usuais são microgramas de matéria particulada por metro cúbico de ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) [5,13].

Atualmente, muitos países monitoram o MP_{10} (concentração de todas as partículas com diâmetros menores que $10\ \mu\text{m}$). As partículas inaláveis ($<10\ \mu\text{m}$) inclui toda a faixa de partículas finas e os menores membros das grossas. Um valor típico para o MP_{10} em um centro urbano é de $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ [5,13]. Os padrões de qualidade do ar para MP_{10} adotados pela CETESB [13] são: $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (anual) e $150\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas).

O índice $\text{MP}_{2,5}$ (concentração de todas as partículas com diâmetros menores que $2,5\ \mu\text{m}$) esta sendo cada vez mais utilizado. As partículas respiráveis ($<2,5\ \mu\text{m}$) inclui somente a faixa de partículas finas [5]. O padrão anual para $\text{MP}_{2,5}$ utilizado pela CETESB é o proposto pelos Estados Unidos ($15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) [15].

No passado, em lugar de um índice MP, eram avaliados os particulados totais em suspensão (MPT), que é a concentração de todos particulados no ar [5,13]. Segundo a CETESB [15], os padrões para MPT são: $80\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (anual) e $240\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 horas).

1.2. Queima da biomassa

A queima da biomassa ou queimada pode ser definida como a queima da vegetação seca ou verde causada por um incêndio casual ou proposital.

As principais fontes de queimadas são florestas (tropical, temperada e boreal), savanas, terras agricultáveis após a colheita, madeira para uso doméstico e produção de carvão vegetal. A maioria das queimadas mundiais é induzida pelo homem, sendo que os incêndios de origem natural representam uma fração muito pequena [4,16].

No mundo, cerca de meio bilhão de hectares de terra são queimadas anualmente, sendo que a maioria das queimadas ocorre nos trópicos. As savanas são responsáveis pela maior parte da biomassa queimada do mundo. Estima-se que a queima de savanas tropicais destrua três vezes mais vegetação que a queima de florestas tropicais. Cerca de dois terços das savanas da Terra estão localizadas na África [4,16].

A queima da biomassa tem diversos objetivos, entre eles a destruição de florestas (para uso agrícola) e savanas (para criação de pastos), desmatamento, mudanças de cultura e remoção de resíduos agrícolas. Os combustíveis da biomassa são usados no preparo de alimentos, aquecimento e na produção de carvão vegetal. O fogo serve também como ferramenta no manejo de florestas, removendo a vegetação rasteira e ajudando a evitar a infestação de insetos e doenças [4,8,16].

O efeito imediato das queimadas é a produção e liberação na atmosfera de gases e material particulado. Os produtos resultantes da queima da biomassa incluem dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrocarbonetos não metânicos, óxido nítrico, cloreto de metileno e diversos particulados. O material da biomassa é na maior parte carbono. O restante é praticamente água [16].

A TAB.1 mostra as estimativas da liberação de carbono (em unidades de teragramas de C por ano, TgC/ano) na atmosfera oriundas da queima da biomassa para diferentes ecossistemas [16].

TABELA 1 - Estimativas globais de biomassa queimada e de carbono liberado [16].

Fontes de Queimadas	Biomassa queimada (Tg material seco/ano)	Carbono liberado (Tg C/ano)
Savanas	3690	1660
Resíduos Agrícolas	2020	910
Florestas Tropicais	1260	570
Madeira combustível	1430	640
Florestas Temperadas e Boreais	280	130
Carvão Vegetal	21	30
Total Mundial	8700	3940

1 Tg é igual a 10^{12} gramas ou 10^6 toneladas métricas

As queimadas produzem gases que afetam o meio ambiente. Elas são consideradas uma fonte global significativa de emissões, contribuindo com 40% de dióxido de carbono e 38% do ozônio troposférico [4,16].

A TAB. 2 mostra uma comparação das emissões globais da queima da biomassa com emissões de todas as outras fontes, incluindo as queimadas [4,16].

TABELA 2 – Contribuição das queimadas nas emissões globais [4,16].

Espécies	Queima da biomassa (Tg/ano)	Todas as fontes (Tg/ano)	Queima da biomassa (%)
Dióxido de Carbono (total de combustão)	3500	8700	40
Dióxido de Carbono (oriundo do desmatamento)	1800	7000	26
Monóxido de Carbono	350	1100	32
Metano	38	380	10
Hidrocarbonetos não metânicos ^a	24	100	24
Óxido nitroso	0,8	13	6
Óxido nítrico	8,5	40	21
Amônia	5,3	44	12
Gases de enxofre	2,8	150	2
Sulfeto de carbonila	0,09	1,4	6
Cloreto de Metila	0,51	2,3	22
Hidrogênio	19	75	25
Ozônio troposférico ^b	420	1100	38
Material particulado total	104	1530	7
Carbono orgânico particulado	69	180	39
Carbono elementar (Fuligem preta)	19	<22	>86

^a Excluindo isopreno e terpenos

^b Formado de reações no ar devido às queimadas

A queima da biomassa nos diversos ecossistemas produz emissões gasosas e materiais particulados com composições diversas. As emissões dependem do tipo de ecossistema, do conteúdo de umidade da vegetação e do comportamento e características do fogo. As razões de emissão variam de uma fase de queima para outra e durante todo o tempo de sua duração. O fogo passa por diversas fases de queima (*flaming* e *smoldering* são as mais comuns), as quais estão associadas com emissões de diferentes compostos [4,16,17].

As reações químicas primárias que ocorrem na fase *flaming* (temperatura >300°C) incluem pirólise, quebra de ligação, fissão e formação de produtos voláteis e alcatroados. Essa fase (estágio inicial e quente do fogo) está associada com emissões de dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e carbono elementar [4,18].

As reações químicas que ocorrem na fase *smoldering* (temperatura <300°C) incluem desagregação de polímeros, eliminação de água, fragmentação, oxidação e formação de substâncias carbonizadas. A fase *smoldering* está associada com emissões de monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), amônia (NH₃), cianeto de hidrogênio (HCN), cianeto de metila (CH₃CN) e alguns hidrocarbonetos leves como etano e acetileno [4,18].

1.3. Cana de açúcar e queimadas

A cana de açúcar pertence à família das gramíneas *Gramineae*, gênero *Saccharum*, espécie *Saccharum officinarum*. É uma planta de origem asiática, cultivada em países tropicais e subtropicais. Ela é considerada uma planta semi-perene, com ciclo médio de quatro anos, desde o plantio até a renovação das áreas plantadas. É uma planta C₄ com alta eficiência fotossintética e elevado ponto de saturação luminosa (ponto acima do qual a taxa de fotossíntese não aumenta com o aumento de intensidade luminosa) [19,20,21].

A cana de açúcar foi introduzida no Brasil em 1502. Devido às condições favoráveis de clima e solo, os engenhos de cana se expandiram pelo litoral do país, tornando o Brasil, cerca de cinquenta anos mais tarde, o maior produtor mundial de açúcar proveniente da cana. Embora grande produtor de açúcar desde a Colônia, o

país expandiu muito a cultura de cana a partir da década de 70, com o advento do PROÁLCOOL [10,19,21].

Atualmente, o Brasil possui 4,5 milhões de hectares de terra plantados com cana de açúcar. A produção brasileira (TAB.3) tem aumentado a cada safra. O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, seguido por Índia e Austrália. Na média, 55% da cana brasileira é para geração de álcool e 45% de açúcar [20].

TABELA 3 - Produção de cana de açúcar por região produtora [20].

REGIÕES	SAFRAS*			
	00/01	01/02	02/03	03/04
CENTRO-SUL	207	244	268	299
SÃO PAULO	148	177	191	208
NORTE-NORDESTE	49	48	50	60
BRASIL	256	292	319	359

* milhões de toneladas

A cana é plantada no Centro-Sul (outubro a março) e no Norte-Nordeste (julho a novembro) e colhida no Centro-Sul (maio a outubro) e no Norte-Nordeste (dezembro a maio), o que permite dois períodos de safra. Dependendo do momento do plantio, a cana demora de um ano a um ano e meio para ser colhida e processada pela primeira vez. A mesma cana pode ser colhida até cinco vezes [19,20,21].

A produtividade agro-industrial evoluiu muito nos últimos anos. A região Centro-Sul é responsável por 85% da produção brasileira, a média varia de 78 a 80 toneladas de cana por hectare em ciclo de cinco cortes [19,20,21].

O estado de São Paulo possui 2,35 milhões de hectares de terra plantados com cana de açúcar e responde por 60% da produção nacional, a média gira em

torno de 80 a 85 toneladas de cana por hectare em ciclo de cinco a seis cortes. São Paulo é também responsável por 64% do álcool e 56% do açúcar produzidos no Brasil [19,20].

A atividade canavieira no Brasil responde por cerca de um milhão de empregos diretos, dos quais 511 mil estão na produção de cana-de-açúcar e o restante na agroindústria de açúcar e álcool. O Estado de São Paulo reúne 400 mil empregos diretos do setor, representando 40 % do emprego rural [19,20].

O agronegócio brasileiro é responsável por 21% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro e gera 14% dos empregos totais do País. O agronegócio da cana-de-açúcar reúne 6% dos empregos agro-industriais brasileiros e é responsável por 35% do PIB e do emprego rural do Estado de São Paulo [19,20].

A prática de queimar palha de cana de açúcar, para facilitar a operação do corte manual dos colmos, é comum no Brasil. Por ter a cultura da cana de açúcar um pequeno espaçamento entre os espécimes e devido à presença de grande quantidade de matéria orgânica fibrosa (folhas e palhiço), após o desenvolvimento do canavial torna-se praticamente impossível penetrá-lo [19,21].

A cana passa por uma queima pré-colheita para facilitar o trabalho dos cortadores e protegê-los, pois elimina do local o excesso de folhas e palhiço e espanta os animais peçonhentos (cobras, escorpiões, etc.) muito comuns nas plantações. A queima da cana também melhora o rendimento do corte manual (aumentado em até 10 vezes), auxilia no preparo do terreno para novos plantios e aumenta a quantidade de açúcar por peso, devido à evaporação da água [10,19].

Segundo a literatura, os resíduos da cana de açúcar representam 11% da produção mundial de resíduos agrícolas, cuja queima produz grande liberação de CO₂ e outros gases. Os valores médios de emissão de gases devido à queima no Brasil, entre 1986 e 1996, foram equivalentes a 0,26% de CO, 0,22% do CH₄, 0,73% de N₂O e 0,8% de NO_x em relação às estimativas globais associadas à queima da biomassa. Nesta estimativa foram utilizados dados de biomassa obtidos para o Estado de São Paulo. A quantidade de CO₂ liberada não é considerada uma emissão líquida, pois a biomassa queimada é repostada no ciclo seguinte da cultura, através da fotossíntese [19,21].

O Brasil não é o único país a utilizar as queimadas na colheita de cana de açúcar. Esta prática é adotada em quase todos os países envolvidos na cultura da cana (TAB.4). Da produção total brasileira, atualmente, apenas 30% da colheita de cana de açúcar em São Paulo é mecanizada, sendo o restante colhido manualmente [17,19]. Segundo o decreto 47.700 de 11/03/2003 que regulamenta a lei nº 11.241 de 19/09/2002 do Estado de São Paulo, a queima da cana em São Paulo deve ser minimizada até sua total eliminação. De acordo com a resolução SMA-12, de 11/03/2005, conforme cronograma definido no artigo 2º do decreto 47.700 de 11/03/2003, para as plantações em áreas mecanizáveis, iguais ou superiores à 150 hectares o prazo limite para eliminação da queima da palha é o ano de 2021. A eliminação da queima da palha nas áreas inferiores à 150 hectares e áreas não mecanizáveis deverá ocorrer entre 2011 e 2031 [22].

TABELA 4 - Metodologia utilizada pelos países na colheita de cana de açúcar [19].

Países	Queima pré - colheita	Queima pós - colheita	Não queima	Corte mecânico	Corte manual
Argentina	x	x	25%	x	x
Austrália	x		30%	x	
Brasil	x			x	x
Colômbia	x				x
Índia		x		x	
Indonésia		x		x	
África do Sul	x		25%		
Taiwan	x		25%	x	
EUA	x			x	

1.4. Alcanos

1.4.1. n-Alcanos

Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, de cadeia aberta não ramificada (FIG. 4), emitidos por fontes naturais e antropogênicas. São compostos apolares e muito estáveis em seu comportamento químico, de modo que podem ser quantificados mais facilmente que outros grupos orgânicos. São encontrados em aerossóis coletados em áreas marítimas, urbanas, florestais e remotas [17,23].

Mais de 130 n-alcanos já foram identificados em amostras atmosféricas ambientais. Destes, cerca de 2/3 são encontrados na fase gasosa e 1/3 na fase particulada [17].

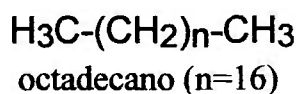


FIGURA 4 – Representação esquemática dos n-alcanos

Os n-alcanos apresentam perfis de distribuição peculiares. Aqueles que são derivados de fontes biológicas contemporâneas (ceras de plantas terrestres, solo, etc.) mostram uma distribuição ímpar-par com forte predominância dos homólogos ímpares e alto índice preferencial de carbono, enquanto que os derivados de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) mostram um perfil onde não existe predominância de homólogos ímpares ou pares [17,23,24,25].

No passado, muitos trabalhos, baseados somente nos dados do índice preferencial de carbono da fase particulada, concluíram que os n-alcanos presentes no aerossol atmosférico eram provenientes basicamente da cera de plantas terrestres produzidos por agitação mecânica (partículas grossas) e de combustíveis fósseis produzidos por processos de combustão (partículas finas) [22].

Nos estudos acima, a partição gás-partícula dos n-alcenos não foi considerada. Essa partição depende da temperatura ambiente e de sua pressão de vapor. Quando a temperatura se eleva, os n-alcenos menores de C_{26} estão também presentes na fase gasosa e não somente associados ao aerossol. Em consequência, o cálculo do índice preferencial de carbono utilizando somente a fase particulada subestima as entradas de combustíveis fósseis, especialmente no verão [4,23].

O perfil de distribuição ímpar-par dos n-alcenos com predominância dos homólogos ímpares aparece tanto nas frações do particulado grosso como do fino, o que sugere que os n-alcenos de origem biológica presentes nas partículas finas são produzidos pela queima da biomassa [23].

O IPC (índice preferencial de carbono) [24] é expresso como a soma das concentrações dos homólogos de carbono ímpares dividido pela soma das concentrações dos homólogos pares num mesmo intervalo:

$$\text{IPC} = \frac{\Sigma \text{Concentração dos homólogos de carbono ímpares}}{\Sigma \text{Concentrações dos homólogos de carbono pares}}$$

Pela determinação do C_{max} (homólogo de carbono com concentração máxima), é possível reconhecer na série dos n-alcenos as “assinaturas biogênicas” ($C_{\text{max}} \geq C_{27}$), “petrogênicas” ($C_{\text{max}} < C_{23}$) e mistas” ($C_{23} > C_{\text{max}} < C_{26}$). A determinação do C_{max} fornece a indicação mais forte da contribuição antropogênica versus biogênica. Além disso, os n-alcenos de origem biogênica mostram uma predominância dos homólogos de carbono ímpares, especialmente a partir do C_{25} . Os homólogos ímpares C_{29} , C_{31} e C_{33} são mais abundantes nas plantas que os pares C_{28} , C_{30} e C_{32} [25].

Desde que os n-alcenos de origem petrolífera têm geralmente $\text{IPC} = 1$, em especial os maiores que C_{24} , é possível subtrair esta contribuição para calcular os n-alcenos originários da cera residual das plantas. As concentrações dos n-alcenos oriundos da cera das plantas são calculadas pela subtração da média dos

homólogos de carbono pares (superiores e inferiores) mais próximos. Os valores negativos de C_n são considerados iguais a zero [9,26].

$$\text{Cera } C_n = [C_n] - \left[\frac{(C_n + 1) + (C_n - 1)}{2} \right]$$

1.4.2. Alcanos isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos de cadeia ramificada (FIG. 5) com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono que constitui um dos blocos de construção de cadeias carbônicas favoritas da natureza [27].

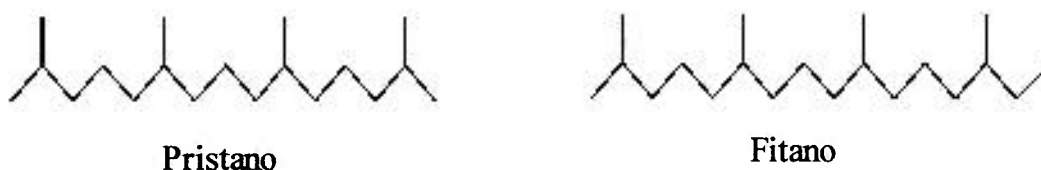


FIGURA 5 - Representação esquemática dos alcanos isoprenóides

O pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) são alcanos isoprenóides que indicam a presença de contaminação por resíduos de queima de petróleo. O pristano e o fitano são produzidos a partir da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), que é um álcool abundante na natureza constituinte da clorofila-a, sendo que a formação de um ou outro está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano). Eles não são constituintes primários da maioria dos organismos terrestres [27,28].

1.5. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Os HPA se caracterizam por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. São formados durante a combustão incompleta ou pirólise de

materiais contendo carbono e hidrogênio e estão presentes na atmosfera na fase vapor ou adsorvidos em material particulado. De modo geral, os HPA adsorvidos em partículas reagem menos que aqueles em fase gasosa, pois a maioria dos HPA no interior das partículas está protegida da luz e do contato com as moléculas da fase gasosa [29,30].

A contribuição de fontes biogênicas de HPA é limitada, restringindo-se praticamente à queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas. As fontes antropogênicas representam o principal processo de emissão. A queima de combustíveis como o petróleo e seus derivados, carvão, madeira, gás de carvão, fumaça de cigarro, queimadas e calefação (especialmente em países de clima temperado) são importantes fontes de HPA [2,17,29].

Os HPA são oriundos também de fontes antrópicas que podem ser móveis ou estacionárias. Entre as fontes móveis destaca-se o motor de combustão interna como o principal emissor de HPA para o ambiente, estando presente em diversos veículos de cargas e passageiros. As fontes estacionárias são subdivididas entre as utilizadas na geração de energia elétrica e calor e aquelas ligadas à atividade industrial (produção de alumínio) e de incineração (principalmente de rejeitos químicos) [2,17].

As fontes veiculares de emissão têm uma grande importância devido à complexidade e quantidade, cada vez maior, de material que é lançado na atmosfera. O material particulado emitido por veículos a diesel é constituído principalmente de carbono elementar que atua como superfície de condensação de HPA e de outros compostos orgânicos. O pequeno tamanho dessas partículas determina o longo tempo de residência na atmosfera e a eficiência do processo de deposição na região alveolar dos pulmões. A emissão de motores de veículos é considerada a principal fonte de HPA atmosféricos em regiões metropolitanas [2,17].

A TAB. 5 mostra os resultados de estudos realizados no EUA em 1990/91 sobre fontes de emissão de HPA [2]. No Brasil não existe ainda uma base de dados que permita estimar as quantidades e as fontes de HPA lançados na atmosfera.

TABELA 5 - Fontes de emissão de HPA para atmosfera (EUA) [2].

Fonte	% de HPA emitido
Motores de veículos	35
Produção de alumínio	17
Queima de florestas	16
Aquecimento residencial	12
Processamento industrial de coque	11
Geração de energia elétrica	6
Incineração	3

1.5.1. Aspectos históricos

O início da química dos HPA pode ser considerado com o isolamento em 1931 do Benzo(a)pireno (BaP) a partir do carvão. O BaP (FIG.6) foi sintetizado em 1931 e foi provada a sua carcinogenicidade em 1933 em animais [2,4].

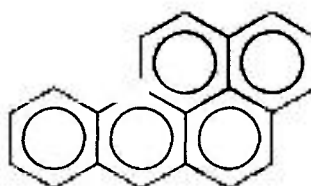


FIGURA 6 - Estrutura do Benzo(a)pireno (BaP)

Em 1949, o BaP foi identificado em fuligem doméstica e em 1952, em material particulado ambiental. Em 1970 o BaP (e outros HPA) é caracterizado como um agente cancerígeno de distribuição mundial, em ambientes respiráveis, como constituinte de aerossóis urbanos [2,4].

A legislação brasileira não apresenta uma concentração máxima para o Benzo(a)pireno. O padrão de qualidade do ar para o BaP apresentado pelo Reino Unido é de 0,25 ng/m³ (média anual) [31].

1.5.2. Formação e remoção dos HPA

Os HPA são formados em processos de combustão incompleta a altas temperaturas e, deste modo, são essencialmente emitidos por todas os tipos de combustão. A formação de HPA é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como pressão e temperatura [2,32].

Existem três mecanismos diferentes de pirólise que explicam a formação dos HPA: condensações lentas de Diels-Alder, reações radicalares rápidas e mecanismos de reação iônica. O mecanismo de formação por radicais é o mais favorecido porque os processos de queima dentro do motor de combustão ocorrem muito rapidamente. Acredita-se que os radicais gasosos de hidrocarbonetos se rearranjam rapidamente para formar os HPA. A adição de radicais de hidrocarbonetos aos HPA de baixo peso molecular via HPA-alquilado, forma HPA maiores [32].

As deposições seca e úmida são os principais processos físicos de remoção da atmosfera dos HPA que existem em fase vapor ou associado a partículas. Estes processos dependem das características físicas e do tamanho das partículas, que também influi diretamente no transporte atmosférico [2,4].

A deposição seca envolve a sedimentação e a impactação inercial induzida. A velocidade de deposição seca aumenta com o tamanho da partícula. Os HPA estão geralmente associados a partículas com diâmetro inferior a 3 μm , o que implica que eles podem permanecer por longo tempo na atmosfera (10 a 1000 horas). O tempo de permanência dos HPA associados a partículas menores que 1 μm pode ser superior a 100 horas, o que significa que eles podem se deslocar por longas distâncias [2,30].

A deposição úmida é responsável pela remoção da atmosfera dos HPA da fase gasosa e particulada. O coeficiente de remoção de HPA da atmosfera é positivamente relacionado com a intensidade da chuva. Os compostos menos voláteis estão de preferência associados a aerossóis e sofrem uma maior interferência em processos de deposição úmida. Os processos físicos de remoção de HPA atmosféricos são dependentes da temperatura [2,4].

Os processos químicos mais importantes para remoção de HPA da atmosfera são fotólise e reação com o radical OH durante o dia, reação com o radical NO₃ e N₂O₅ no período noturno e a reação com O₃ durante o dia e a noite [2,17,30].

Os HPA reagem com NO₂, HNO₂ e O₃ em atmosferas simuladas, formando compostos mutagênicos, tais como os nitro-HPA e os oxi-HPA. Alguns autores sugerem que estas reações podem ocorrer na atmosfera e também nos filtros durante a amostragem [17].

1.5.3. Toxicidade dos HPA

Existe grande interesse no estudo dos HPA em virtude do seu potencial carcinogênico. Esses compostos representam um risco latente, em razão da sua larga disseminação no meio ambiente. Eles podem ser incorporados nos organismos através do ar e dos alimentos [30].

O benzo(a)pireno é freqüentemente usado como indicador da exposição humana aos HPA, devido ao seu alto potencial cancerígeno e a sua presença no meio ambiente. Enquanto o BaP é razoavelmente bem caracterizado toxicologicamente, existem poucas informações para a maioria dos HPA. Para se ter uma avaliação dos riscos dos HPA, foram estabelecidos fatores de toxicidade equivalente (FTE) para os HPA. Os FTE são baseados no BaP, que recebe um valor igual a um [4,30].

Segundo a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA), os HPA são separados em carcinogênicos e não carcinogênicos. Os carcinogênicos recebem um valor de FTE = 1 (BaP usado como referência) e os não carcinogênicos recebem um FTE = 0.

A TAB. 6 mostra os fatores de FTE citados por vários autores [30].

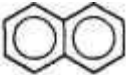

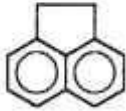
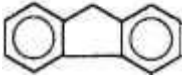
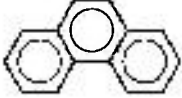
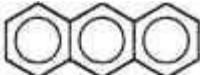

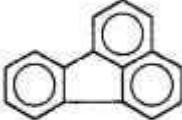

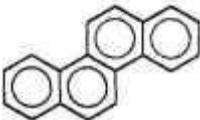
TABELA 6 - Fatores de toxicidade equivalente para HPA [30].

Composto	EPA (1984)	Chu e Chen (1984)	Clemens (1986)	Thorslund (1990)	Nisbet (1992)
Naftaleno	0	sd	sd	Sd	0,001
Acenaftileno	0	sd	sd	Sd	0,001
Acenafteno	0	sd	sd	Sd	0,001
Fluoreno	0	sd	sd	Sd	0,001
Fenantreno	0	sd	sd	Sd	0,001
Antraceno	0	sd	0,32	sd	0,01
Fluoranteno	0	sd	sd	sd	0,001
Pireno	0	sd	0,081	sd	0,001
Benzo(a)antraceno	1	0,013	0,145	0,145	0,1
Criseno	1	0,001	0,0044	0,0044	0,01
Benzo(j,b)fluoranteno	1	0,08	0,14	0,12	0,1
Benzo(k)fluoranteno	1	0,004	0,066	0,052	0,1
Benzo(a)pireno	1	1	1	1	1
Indeno(1,2,3cd)pireno	1	0,017	0,232	0,278	0,1
Dibenzo(a,h)antraceno	1	0,69	1,1	1,11	1
Benzo(ghi)perileno	0	sd	0,022	0,021	0,01

sd = sem dado

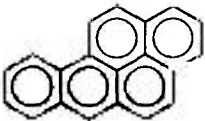

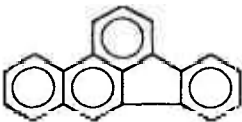
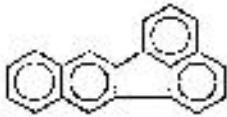


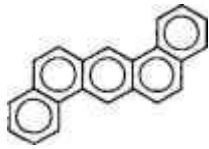
A TAB. 7 mostra os dezesseis HPA incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), enquanto que o Instituto Nacional de Saúde Ocupacional e Segurança (NIOSH) inclui o benzo (e) pireno [4,33].

TABELA 7 – Estrutura, nome comum, fórmula empírica, peso molecular (PM), ponto de fusão (PF) e ponto de ebulição (PE) dos HPA [4]

Estrutura	Nome Comum	Fórmula empírica	PM (g mol ⁻¹)	PF °C	PE °C
	Naftaleno	C ₈ H ₁₀	128,18	80,5	218
	Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,20	92	265-275
	Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,20	96,2	277,5
	Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,23	116	295
	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	101	339
	Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	216,2	340
	Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,3	156	360
	Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,3	111	375
	Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	160	435
	Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	255	448

Continua

TABELA 7 – Continuação

Estrutura	Nome Comum	Fórmula empírica	PM (g mol ⁻¹)	PF °C	PE °C
	Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	175	495
	Benzo(e)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	178	493
	Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,32	168	481
	Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,32	217	481
	Benzo(ghi)perileno	C ₂₂ H ₁₂	276,34	277	525
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	276,34	163	-
	Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278,35	267	524

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Identificar e quantificar alguns compostos orgânicos (alcanos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), presentes no material particulado atmosférico coletado em sítios onde ocorrem queimadas de cana de açúcar.

2.2. Objetivo específico

Identificar prováveis traçadores das queimadas de cana de açúcar.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Sítios de amostragem

As amostragens foram realizadas em 4 sítios urbanos (FIG.7) descritos abaixo.

A cidade de Araraquara se localiza a 282 km da capital do Estado de São Paulo com cerca de 182.000 habitantes (censo 2000). A sua estrutura industrial está baseada na agroindústria, representada pelo binômio cana e laranja. Outros setores de destaque da economia local são os setores mecânicos, metalúrgicos, têxteis, de produtos alimentares e de vestuário [34]. Araraquara está situada no centro do assim chamado “cinturão da cana de açúcar” [35]. Ela é considerada uma área modelo para estudos da degradação ambiental causada pela prática das queimadas de cana de açúcar. Nesta região há poucas indústrias e não existem cidades vizinhas de grande porte [30].

Piracicaba está localizada à 175 km da capital do Estado com uma população estimada de 300.500 habitantes. Piracicaba está situada em uma das regiões mais industrializadas do estado. O seu complexo industrial é formado por mais de cinco mil indústrias, destacando-se entre as variadas atividades, os setores metalúrgico, siderúrgico, mecânico, têxtil, alimentício e petroquímico. No setor agrícola destacam-se as culturas de cana de açúcar (10 milhões de toneladas por ano), do café (um milhão de pés) e laranja (seis milhões de pés) [36].

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) com uma área aproximada de 8.000 km² tem uma população superior a 17 milhões de habitantes distribuída de modo desordenado em uma área urbanizada de cerca de 1747 km². É o terceiro maior conglomerado urbano do mundo. A região sofre todo tipo de problemas ambientais, entre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devido às emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e uma frota aproximada de 7,8 milhões veículos (20% do total nacional). De acordo com as estimativas de 2004, essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões para

a atmosfera, dos seguintes poluentes: 1,7 milhão de t/ano de monóxido de carbono (CO), 404 mil t/ano de hidrocarbonetos (HC), 371 mil t/ano de óxidos de nitrogênio (NOx), 63 mil t/ano de material particulado total (MPT) e 38 mil t/ano de óxidos de enxofre (SOx). Desses totais os veículos são responsáveis por 98% das emissões de CO, 97% de HC, 96% de NOx, 50% de MPT e 55% de SOx. O sítio de amostragem está localizado na região oeste de São Paulo, no Campus da Universidade de São Paulo, uma área arborizada que está sujeita a um intenso tráfego de veículos dentro e fora do Campus [15,37].

Paulínia está localizada na região nordeste do Estado de São Paulo a 118 km da capital com cerca de 51.000 habitantes (censo 2000). Paulínia se desenvolveu muito após a instalação de um dos maiores pólos petroquímicos da América Latina. As indústrias de papelão, química e refinaria de petróleo se destacam entre os seus estabelecimentos industriais [38].



FIGURA 7 - Sítios de Amostragem

3.2. Amostragem

As amostragens foram realizadas em amostradores de grande volume (*Hi-Vol*) com fluxo de $1,13 \text{ m}^3/\text{min}$ durante 24 horas. O uso de *Hi-Vol* com apenas um filtro sob condições de operações otimizadas (fluxo igual a $1,2 - 1,7 \text{ m}^3/\text{min}$) é recomendado pela Agencia de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos como método de referência para análise de material particulado atmosférico [17].

Nos sítios de São Paulo e Araraquara foram coletadas partículas inaláveis menores que $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) e nos sítios de Paulínia e Piracicaba foi coletado o material particulado total (MPT) partículas $< 100 \mu\text{m}$.

A FIG. 8 mostra amostradores de grande volume para MP_{10} e MPT.

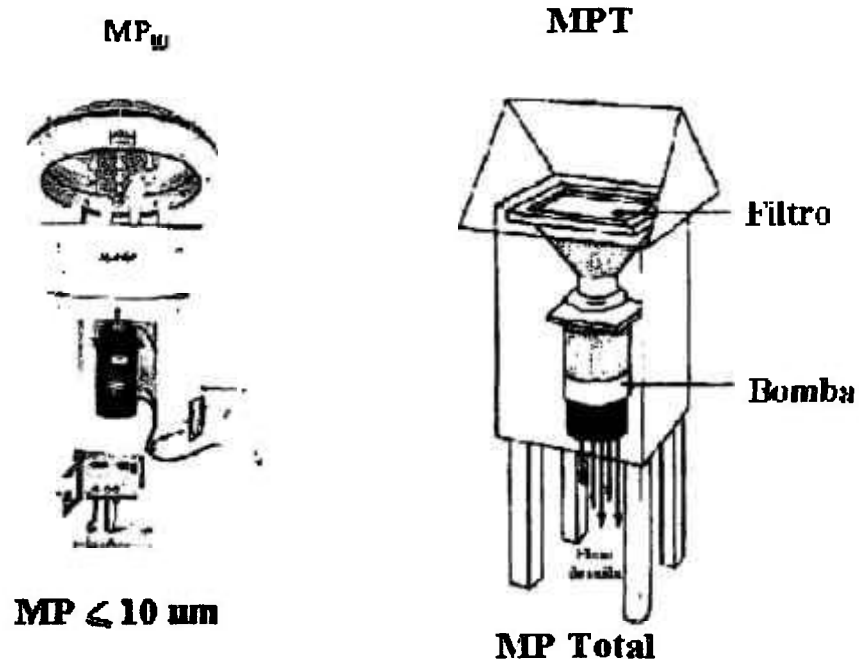


FIGURA 8 - Amostradores de grande volume para partículas menores que $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) e para o particulado total em suspensão (MPT).

Todos os filtros foram previamente aquecidos em uma mufla a 800°C durante 8 horas, para remoção de impurezas orgânicas. Eles foram pesados antes e após a amostragem para determinar a concentração do material particulado coletado. Após a amostragem, os filtros foram estocados a -10°C.

Em todos os sítios foram utilizados filtros de fibra de quartzo (20x25 cm), exceto em Araraquara (amostragem de março de 2003), onde foram usados filtros de teflon.

As amostras foram coletadas nos seguintes períodos:

05 a 11 de agosto de 2002 em São Paulo (7 amostras), Paulínia (7 amostras) e Araraquara (5 amostras), época de safra da cana de açúcar em Araraquara.

15 a 29 de julho de 2003 em Araraquara (15 amostras), São Paulo (15 amostras) e Piracicaba (14 amostras), época de safra em Araraquara e Piracicaba.

10 a 19 de março de 2003 em Araraquara (10 amostras), época de entressafra.

3.3. Extração do material particulado atmosférico

Os métodos de extração do material orgânico particulado mais citados na literatura são os que utilizam o aparato de Soxhlet ou ultra-som [2,15,26]. O diclorometano, hexano e acetona são usados com frequência como solventes de extração [2,17,29,39].

O material orgânico particulado foi extraído dos filtros com 200 ml de diclorometano em um aparelho de Soxhlet por 24 horas (60 ciclos). Após a extração, o solvente foi evaporado em rotavapor à 40°C e o extrato concentrado sob fluxo de N₂ à temperatura ambiente.

A FIG. 9 apresenta o aparelho de extração de Soxhlet.

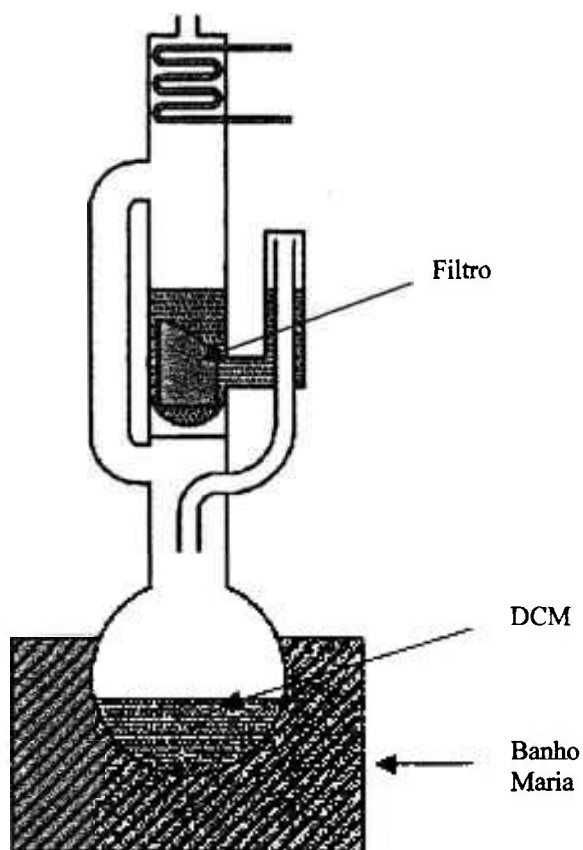


FIGURA 9 - Esquema de um aparelho de Soxhlet

3.4. Fracionamento dos extratos

Os extratos das amostras foram separados por cromatografia a líquido de Alta Eficiência (CLAE) em fase normal usando n-hexano e diclorometano (DCM) em gradiente de concentração. A separação foi feita em um cromatógrafo Shimadzu equipado com detector UV-Vis modelo SPD-10AV ajustado em 254 nm. Foi utilizada a coluna Nucleosil 100-10 (25 cm x 4,6 mm x 10 μ m,) do fabricante Macherey-Nagel. Foram coletadas quatro frações (alcanos, HPA, nitro-HPA e oxi-HPA). Nesse estudo foram focadas as frações de alcanos e HPA.

A FIG.10 mostra um resumo da metodologia analítica utilizada.



FIGURA 10 - Esquema da metodologia analítica utilizada

3.5. Determinação dos compostos orgânicos.

As frações de alcanos e de HPA foram determinadas qualitativamente e quantitativamente usando um cromatógrafo a gás (Shimadzu modelo GC-17) equipado com um detector de ionização de chama (DIC) e com uma coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Todas as injeções foram *splitless* e o volume injetado foi igual a 1 μ l. As temperaturas usadas no detector e injetor foram respectivamente 320°C e 300°C. O programa de temperatura do forno é descrito abaixo.

Alcanos	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Início	-	40	1
1	20	160	2
2	4	280	31

Tempo total da corrida = 70 min

HPA	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Início	-	100	1
1	8	280	26,5

Tempo total da corrida = 50 min

A identificação dos alcanos nas amostras foi feita por comparação com os tempos de retenção de padrões da MERCK (alcanos) e a dos HPA por comparação com uma mistura padrão (16 HPA) da SUPELCO. Na quantificação dos compostos foi usado o método do padrão externo.

Neste estudo determinou-se 13 HPA. Os HPA de acordo com sua ordem de eluição foram: Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Flu), Pireno (Pir), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(e)pireno (BeP), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind), Dibenzo(a,h)antraceno (DBA) e Benzo(ghi)perileno (BPe). Os demais HPA (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno e Fluoreno) não foram quantificados devido à baixa recuperação (<50%).

3.6. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como o menor valor de concentração ou massa de um analito que pode ser detectado com precisão aceitável por um procedimento experimental estabelecido. Em geral, esse limite pode ser descrito como aquela concentração que apresenta um sinal (y) no instrumento significativamente diferente do sinal do branco ou sinal de ruído [40,41,42].

O LD pode ser calculado a partir da equação de regressão [41].

$$y = bx + a$$

$$LD = 3 DP/b$$

b = coeficiente angular da reta

DP = desvio padrão da reta

O DP foi calculado a partir da variância residual (sr^2) referente à curva analítica dos padrões (área versus quantidade do analito).

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração ou massa de um analito, em uma amostra, que pode ser quantificado com precisão e exatidão aceitáveis sob determinadas condições experimentais [40, 41].

O LQ foi calculado a partir da equação de regressão.

$$y = bx + a$$

$$LQ = 10 DP/b$$

b = coeficiente angular da reta

DP = desvio padrão da reta

Os cálculos dos limites de detecção e quantificação foram feitos a partir das curvas analíticas dos padrões. Os resultados de LD e LQ são mostrados na TAB. 8 (n-alcenos) e TAB. 9 (HPA).

TABELA 8 - Limites de detecção e quantificação dos n-alcenos

n-Alcanos	LD (ng)	LQ (ng)
C ₁₈	0,24	0,80
C ₂₀	0,15	0,50
C ₂₈	0,32	1,06
C ₃₀	0,57	1,90

TABELA 9 - Limites de detecção e quantificação dos HPA

HPA	LD (ng)	LQ (ng)
Fenantreno	0,38	1,26
Antraceno	0,25	0,83
Fluoranteno	0,45	1,49
Pireno	0,33	1,10
Benzo(a)antraceno	0,66	2,20
Criseno	0,49	1,62
Benzo(b)fluoranteno	1,12	3,75
Benzo(k)fluoranteno	0,55	1,82
Benzo(a)pireno	0,58	1,95
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,81	2,69
Dibenzo (a,h)antraceno	1,65	5,50
Benzo(ghi)perileno	1,12	3,73

3.7. Recuperação dos alcanos e HPA com padrões certificados

Os testes de recuperação foram feitos através da adição de uma quantidade conhecida do padrão em um filtro branco, o qual foi então submetido ao mesmo processo de extração e separação utilizado nas amostras.

Os resultados dos testes de recuperação são mostrados na TAB. 10 (alcanos) e TAB. 11 (HPA).

TABELA 10 - Testes de Recuperação dos alcanos

n-Alcanos	%
C ₁₈	72,7
C ₂₀	81,6
C ₂₈	85,5
C ₃₀	81,0

TABELA 11 - Teste de Recuperação dos HPA

HPA	%
Fenantreno	58,3
Antraceno	70,9
Fluoranteno	78,0
Pireno	81,4
Benzo(a)antraceno	80,3
Criseno	83,3
Benzo(b)fluoranteno	89,3
Benzo(k)fluoranteno	87,2
Benzo(e)pireno	79,5
Benzo(a)pireno	85,7
Indeno(1,2,3-cd)pireno	86,9
Dibenzo (a,h)antraceno	83,5
Benzo(ghi)perileno	92,2

3.7.1. Recuperação dos HPA utilizando padrões de referência

O material de referência padrão NIST – SRM 1649 se refere a “Partículas do Ar” ou “Material Particulado de Poeira Urbana”. É utilizado para validar procedimentos analíticos na determinação de HPA em amostras de misturas complexas do material particulado coletadas no ar ambiente [4].

A TAB. 12 mostra os resultados de recuperação dos HPA utilizando o padrão certificado de Poeira Urbana SRM 1649a.

TABELA 12 - Recuperação dos HPA a partir do padrão de Poeira Urbana SRM 1649a

HPA	Recuperação (%)
Fenantreno	86,7
Antraceno	90,7
Fluoranteno	104,0
Pireno	103,2
Benzo(a)antraceno	103,2
Criseno	106,2
Benzo(b)fluoranteno	83,1
Benzo(k)fluoranteno	78,5
Benzo(e)pireno	104,8
Benzo(a)pireno	84,5
Indeno(1,2,3-cd)pireno	85,8
Dibenzo (a,h)antraceno	82,8
Benzo(ghi)perileno	72,8

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados e discutidos em duas partes: primeira e segunda campanha.

4.1 Primeira campanha (2002)

4.1.1. Alcanos

Na campanha de 2002 foram analisados os sítios de São Paulo (SPA), Paulínia (PLN) e Araraquara (ARA) na época de safra da cana de açúcar. Nessas amostras foram identificados e quantificados os n-alcanos no intervalo de C_{15} a C_{33} e os alcanos isoprenóides pristano e fitano (TAB. 13).

A maior concentração média total de n-alcanos foi encontrada no sítio de PLN ($145,3 \text{ ng/m}^3$), seguido por ARA ($132,3 \text{ ng/m}^3$) e SPA ($100,2 \text{ ng/m}^3$). A concentração medida em ARA ($132,3 \text{ ng/m}^3$) está dentro dos valores encontrados em 1997 em Campos de Goytacazes (RJ) ($23,4\text{-}180,3 \text{ ng/m}^3$), sítio onde ocorreram queimadas de cana de açúcar [43].

As concentrações médias de pristano e fitano também foram mais altas no sítio de PLN ($3,12 \text{ ng/m}^3$ e $8,16 \text{ ng/m}^3$) que em SPA ($1,37 \text{ ng/m}^3$ e $4,87 \text{ ng/m}^3$) e ARA ($1,85 \text{ ng/m}^3$ e $2,80 \text{ ng/m}^3$). Os n-alcanos de C_{16} a C_{22} com a presença de pristano e fitano indicam uma contribuição direta das emissões da queima de combustíveis fósseis [44].

No sítio de Paulínia, os compostos mais leves (C_{16} a C_{22}) representaram 28 % do total de n-alcanos detectados, porcentagem mais alta encontrada entre os sítios. Em SPA e ARA, eles totalizaram 15%. Em PLN, esses compostos podem ter sido advindos das emissões de indústrias.

TABELA 13 - Concentração média (ng/m^3) e desvio padrão (DP) dos alcanos identificados nas amostras coletadas em 2002.

	São Paulo (n = 7)	Paulínia (n = 7)	Araraquara (n = 5)
C ₁₅	0,4 (0,1)	0,6 (0,2)	0,4 (0,1)
C ₁₆	0,9 (0,3)	1,5 (0,4)	1,0 (0,3)
C ₁₇	2,2 (0,7)	5,0 (2,1)	2,6 (1,1)
C ₁₈	2,6 (1,8)	8,0 (3,8)	4,6 (2,2)
C ₁₉	2,7 (1,8)	9,2 (4,6)	4,1 (2,1)
C ₂₀	2,1 (0,7)	6,1 (2,6)	2,5 (1,3)
C ₂₁	1,8 (0,8)	4,3 (1,6)	1,9 (0,5)
C ₂₂	2,4 (1,5)	5,8 (2,1)	3,0 (0,8)
C ₂₃	3,8 (1,6)	4,2 (1,4)	12,1 (2,3)
C ₂₄	11,2 (5,2)	12,2 (4,1)	9,8 (2,8)
C ₂₅	9,9 (4,4)	12,6 (4,7)	18,2 (4,1)
C ₂₆	9,1 (4,5)	10,1 (3,8)	6,7 (2,3)
C ₂₇	10,9 (4,9)	13,0 (6,7)	12,0 (3,0)
C ₂₈	7,5 (3,7)	7,8 (2,9)	5,1 (2,0)
C ₂₉	12,1 (6,5)	17,9 (8,4)	15,2 (5,2)
C ₃₀	3,8 (2,2)	4,6 (1,6)	3,4 (1,3)
C ₃₁	9,1 (5,7)	11,8 (6,2)	17,5 (7,8)
C ₃₂	2,7 (1,7)	3,5 (1,0)	2,6 (1,1)
C ₃₃	5,0 (4,4)	7,2 (3,0)	9,4 (5,1)
Σ n-alcanos	100,2 (44,9)	145,3 (48,1)	132,3 (30,4)
Pristano	1,37 (0,85)	3,12 (1,22)	1,85 (0,99)
Fitano	4,87 (2,02)	8,16 (3,10)	2,80 (1,60)
Σ alcanos	106,4 (47,2)	156,6 (51,4)	137,0 (30,3)

n = número de amostra; DP = desvio padrão

A TAB. 14 mostra os valores de IPC, Cmax e o resultado do cálculo dos n-alcanos oriundos da cera de plantas.

Os valores de IPC_T para o intervalo de n-alcanos (C_{16} a C_{33}), IPC_P para os n-alcanos petrogênicos (C_{16} a C_{24}) e IPC_B para os n-alcanos biogênicos (C_{24} a C_{33}) foram respectivamente 1,4, 1,1 e 1,4 (SPA) e 1,4, 1,0 e 1,7 (PLN). Calcula-se o IPC dos n-alcanos com o objetivo de diferenciar as contribuições de origem biogênica das de combustíveis fósseis. Os valores de IPC próximos à unidade mostram a importância das emissões da queima de combustível fóssil [45]. Esses resultados mostram a importância das emissões petrogênicas nos sítios de São Paulo e Paulínia.

Em Araraquara, os valores de IPC_T , IPC_P e IPC_B foram respectivamente 2,4, 1,9 e 2,6. Em geral valores de IPC maiores ou próximos a três indicam que os n-alcanos observados são predominantemente de origem biológica [43]. Os valores de IPC mostram uma maior contribuição biogênica neste sítio.

TABELA 14 - Razões moleculares dos n-alcanos identificados nas amostras coletadas em 2002.

Sítios	1IPC_T	1IPC_P	1IPC_B	Cmax	% cera
São Paulo	1,4	1,1	1,4	C_{29}	15,9
Paulínia	1,4	1,0	1,7	C_{29}	18,2
Araraquara	2,4	1,9	2,6	C_{25}	36,4

$$^1\text{Intervalo total dos n-alcanos: } IPC_T = \sum C_{17} - C_{33} / \sum C_{16} - C_{32};$$

$$\text{n-Alcanos petrogênicos: } IPC_P = \sum C_{17} - C_{25} / \sum C_{16} - C_{24};$$

$$\text{n-Alcanos biogênicos: } IPC_B = \sum C_{25} - C_{33} / \sum C_{24} - C_{32};$$

$$^2\% \text{ cera } C_n = \sum (C_n - 0,5(C_{n-1} + C_{n+1})) / \sum \text{alcanos} \times 100\%$$

A FIG. 11 mostra as concentrações relativas (%) dos n-alcenos nos três sítios analisados. Para efeito de comparação entre os sítios, as concentrações foram normalizadas em relação à soma dos 19 n-alcenos.

As concentrações relativas dos n-alcenos (C_{16} - C_{22}) mais altas em PLN, a distribuição ímpar-par dos carbonos homólogos a partir do C_{25} (SPA e PLN) e a partir do C_{23} (ARA), o valor de C_{max} em C_{29} (SPA e PLN) e em C_{25} (ARA) e os três n-alcenos mais abundantes nos três sítios: C_{29} , C_{24} e C_{27} (SPA), C_{29} , C_{27} e C_{25} (PLN) e C_{25} , C_{31} e C_{29} (ARA) são mostrados na FIG. 11.

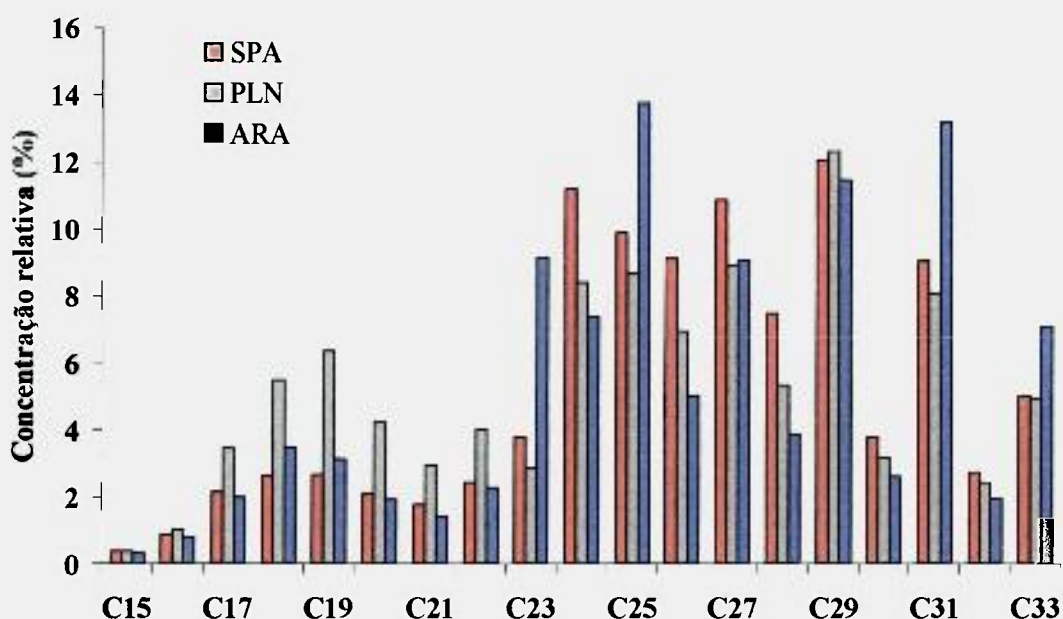


FIGURA 11 - Concentrações relativas dos n-alcenos nas amostras de 2002.

A distribuição ímpar-par dos carbonos homólogos (FIG. 11) a partir do C_{25} e o C_{max} em C_{29} em São Paulo e Paulínia mostram a contribuição de emissões biogênicas nesses sítios. Essa contribuição (15,9% para SPA) e (18,2% para PLN) foi estimada pelo cálculo dos n-alcenos oriundos da cera de plantas (TAB. 14).

Em Araraquara, a distribuição ímpar-par dos carbonos homólogos começa a partir do C₂₃. O C_{max} em C₂₅ para a maioria das amostras mostra a contribuição mista de fontes biogênicas e antropogênicas. É citado na literatura que o C_{max} em C₂₅ pode também indicar queima da vegetação [43].

No sítio de Araraquara, a contribuição das fontes biogênicas foi estimada em 36,4% (TAB.14). Segundo a literatura, a distribuição dos n-alcanos oriundos da cera das plantas é indistinguível no aerossol ambiental e nas emissões de queima da biomassa [9]. Nesse trabalho a influência das emissões das queimadas de cana de açúcar é sugerida.

Os três n-alcanos mais abundantes foram C₂₉, C₂₄ e C₂₇ para SPA, C₂₉, C₂₇ e C₂₅ para PLN e C₂₅, C₃₁ e C₂₉ para ARA (FIG. 11), sugerindo fontes mistas de emissão de particulado nos três sítios.

4.1.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Nessas amostras foram identificados e quantificados um total de 13 HPA (do Fen ao BPe). A TAB. 15 mostra as concentrações de Material particulado (MP) e HPA.

As concentrações médias de MP₁₀ foram mais altas em ARA (91 µg/m³) que em SPA (54 µg/m³). Nenhuma das amostras foi superior ao padrão de 24h (150 µg/m³) da CETESB [13]. O valor de MP₁₀ (54 µg/m³) medido em São Paulo foi superior ao encontrado (34 µg/m³) em outro trabalho realizado em 2002 no mesmo sítio [37]. As concentrações mais altas de MP₁₀ obtidas em ARA podem ser atribuídas à queima da biomassa. Em PLN, o valor (131 µg/m³) foi obtido para MPT. Em todas as amostras as concentrações foram inferiores ao padrão diário (240 µg/m³) da CETESB [15].

As concentrações médias totais de HPA foram mais altas em ARA (6,19 ng/m³), seguida de SPA (2,84 ng/m³) e PLN (1,39 ng/m³). O valor obtido em São Paulo (2,84 ng/m³) foi semelhante ao encontrado no mesmo sítio em 2000 (3,10 ng/m³) [46]. Em relação aos sítios onde ocorreram queimadas de cana de açúcar, o resultado obtido em ARA (6,19 ng/m³) está dentro dos valores medidos em 1997

em Campos de Goytacazes (1,5-354 ng/m³) [43] e inferior ao encontrado em 2002 em Araraquara (49 ng/m³) por outros pesquisadores [47].

O valor de BaP, composto reconhecidamente mutagênico, em ARA (0,45 ng/m³) foi superior à SPA (0,25 ng/m³) e PLN (0,12 ng/m³). No entanto, em termos de concentração relativa, ARA apresenta valor menor (7,3%) do que em SPA (8,8%) e PLN (8,8%).

TABELA 15 - Concentração média (ng/m³) e desvio padrão (DP) dos HPA identificados nas amostras coletadas em 2002

	São Paulo (n = 7)	Paulínia (n = 7)	Araraquara (n = 5)
Fenantreno	nd	nd	0,27 (0,21)
Antraceno	nd	0,04 (0,05)	0,06 (0,07)
Fluoranteno	0,05 (0,06)	0,05 (0,06)	0,59 (0,37)
Pireno	0,10 (0,05)	0,08 (0,06)	0,59 (0,38)
Benzo(a)antraceno	0,22 (0,13)	0,16 (0,10)	0,58 (0,49)
Criseno	0,24 (0,13)	0,19 (0,07)	0,48 (0,33)
Benzo(b)fluoranteno	0,29 (0,14)	0,18 (0,06)	0,37 (0,17)
Benzo(k)fluoranteno	0,19 (0,07)	0,08 (0,04)	0,25 (0,15)
Benzo(e)pireno	0,29 (0,21)	0,15 (0,04)	0,68 (0,32)
Benzo(a)pireno	0,25 (0,16)	0,12 (0,05)	0,45 (0,34)
Indeno(1,2,3-CD)pireno	0,56 (0,42)	0,14 (0,06)	0,68 (0,35)
Dibenzo(A,H)antraceno	0,18 (0,47)	0,04 (0,08)	0,02 (0,04)
Benzo(ghi)perileno	0,46 (0,29)	0,16 (0,06)	1,18 (0,54)
Σ HPAs	2,84 (1,80)	1,39 (0,43)	6,19 (3,64)
PM ₁₀ (µg/m ³)	54 (13)		91 (19)
MPT (µg/m ³)		131 (42)	

n = número de amostra; DP = desvio padrão; nd = não detectado

Alguns estudos citam que DBA é 10 vezes mais carcinogênico que BaP [28]. As concentrações relativas de DBA foram mais altas em SPA (6,3%), seguida por PLN (3,2%) e por último ARA (0,4%). Segundo a literatura, DBA está associado à emissões de fontes estacionárias [39], sugerindo que em SPA e PLN está havendo mais influência de emissões industriais que em ARA.

Algumas razões entre HPA sugerem suas fontes de emissão. A faixa de valores da razão $[\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pir})]$ para SPA (0,09-0,43) e PLN (0,18-0,44) é semelhante à encontrada na literatura para emissões de queima de óleo bruto (0,12-0,24) e de motor (0,26-0,44) [48]. Em ARA, a faixa (0,49-0,51) corresponde a emissões de veículos a gasolina (0,35-0,51) [48].

A razão $[\text{BeP}/(\text{BaP}+\text{BeP})]$ apresenta faixas de valores para SPA (0,50-0,58) e PLN (0,50-0,60) próximas as observadas em emissões de veículos a gasolina (0,48-0,58), emissões de linhita (0,44-0,58) e queima de óleo de motor (0,54-0,74) [48]. A faixa de valor em ARA (0,56-0,70) está mais próxima à óleo de motor.

A faixa de valores da razão $[\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BPe})]$ para SPA (0,43-0,53) e PLN (0,41-0,51) está próxima as indicadas para fuligem de carvão (0,44-0,68), emissões de linhita (0,38-0,56) [48] e diesel (0,35-0,7) [36]. A faixa de valor em ARA (0,33-0,39) está mais próxima ao diesel (0,37) [7, 39].

A razão BaP/BPe apresenta faixas de valores para SPA (0,45-0,65) e PLN (0,63-0,77) semelhante as encontradas para as emissões de veículos (0,30-0,78) e diesel (0,46-0,81) [49]. Os valores de ARA (0,24-0,46) estão mais próximos aos das emissões veiculares.

As concentrações foram normalizadas em relação a soma dos 13 HPA para que os sítios pudessem ser comparados entre si.

A FIG. 12 mostra as concentrações relativas (%) dos HPA nos 3 sítios analisados.

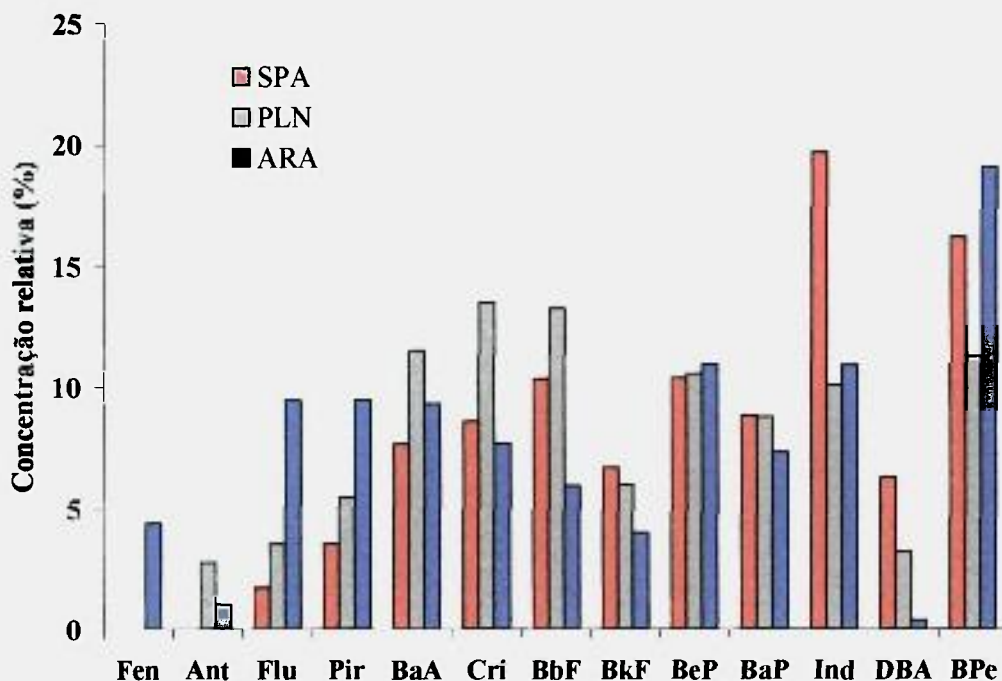


FIGURA 12 – Concentrações relativas dos HPA nas amostras de 2002

Em São Paulo, os cinco HPA mais abundantes foram Ind (19,7%), BPe (16,2%), BbF (10,4%), BeP (10,4%) e BaP (8,8%). Os outros compostos representam 34,5% da concentração total de HPA nesse sítio. Estudos anteriores em São Paulo indicaram Ind, BPe, BbF e BaP como os HPA dominantes [37]. Ind, BPe e BbF já foram citados na literatura como traçadores de emissões veiculares [50,51].

No sítio de Paulínia, os principais HPA foram Cri (13,5%), BbF (13,3%), BaA (11,5%), BPe (11,3%) e BeP (10,6%). Os outros HPA somam 39,8%. Segundo alguns estudos BaA e Cri estão associados com combustão de gás natural [49].

Em Araraquara, os HPA mais abundantes foram BPe (19,0%), BeP (11,0%), Ind (10,9%), Flu (9,5%) e Pir (9,5%). Os outros HPA totalizam 40,1%. Estudos anteriores citam PIR como traçador da queima da biomassa [52].

As concentrações relativas de Fen, Flu e Pir (4,4%, 9,5% e 9,5%) foram maiores em ARA que em SPA (nd, 1,7% e 3,5%) e PLN (nd, 3,5% e 5,5%). Segundo a literatura, os principais HPA emitidos pela queima das gramíneas são: Fen, Flu e Pir com pequena contribuição de Ant [53].

A comparação entre os sítios em relação à Fen, Ant, Flu e Pir é mostrada na FIG. 13.

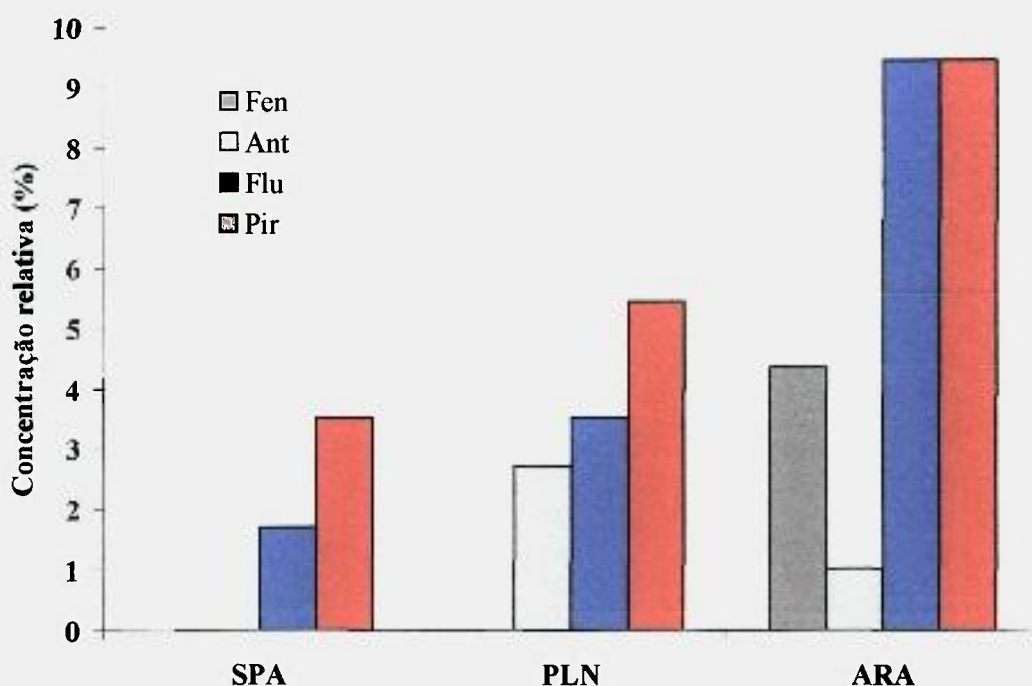


FIGURA 13 – Concentrações relativas de Fen, Ant, Flu e Pir nas amostras de 2002

4.2. Segunda campanha (março e julho de 2003)

4.2.1 Alcanos

Nesta campanha foram amostrados os sítios de São Paulo (SPA), Araraquara (ARA) e Piracicaba (PIR) na época de safra e Araraquara na entressafra (ARAE). Nessas amostras foram também identificados e quantificados os n-alcanos no intervalo de C₁₅ a C₃₅ e os alcanos pristano e fitano (TAB. 16).

As concentrações médias totais de n-alcanos foram mais altas em SPA (77,5 ng/m³), seguida por PIR (20,4 ng/m³), ARA (19,9 ng/m³) e por último ARAE (4,2 ng/m³). A concentração de n-alcanos encontrada em ARA foi aproximadamente cinco vezes superior à ARAE, o que sugere a influência da queima da biomassa que ocorreu nesse período. Os valores obtidos em Araraquara (19,9 ng/m³) e Piracicaba (20,4 ng/m³) estão próximos aos medidos em 1997 (23,4-180,3 ng/m³), outro sítio onde ocorreram queimadas de cana de açúcar [43].

As concentrações médias de pristano e fitano foram semelhantes em SPA (0,24 ng/m³ e 0,27 ng/m³) e PIR (0,15 ng/m³ e 0,27 ng/m³). Em ARA somente fitano (0,01 ng/m³) foi identificado. Na entressafra, as concentrações de pristano (0,21 ng/m³) foram levemente maiores que as de fitano (0,16 ng/m³) no sítio de Araraquara.

Os n-alcanos de C₁₆ a C₂₂ com a presença de pristano e fitano indicam uma contribuição direta das emissões da queima de combustíveis fósseis [44].

A porcentagem mais alta dos n-alcanos mais leves (C₁₆ a C₂₂) ocorreu nas amostras de ARAE. Eles representaram 29,0 % do total de n-alcanos detectados. Esses compostos totalizaram (6,7%) em PIR, (4,8%) em SPA e (2,0%) em ARA. O valor mais alto encontrado em ARAE pode ser oriundo de emissões veiculares.

TABELA 16 - Concentração média (ng/m³) e desvio padrão (DP) dos alcanos identificados nas amostras coletadas em 2003.

	SPA (n = 15)	ARA (n = 15)	PIR (n = 14)	ARAE (n = 10)
C ₁₅	0,1 (0,1)	nd	nd	nd
C ₁₆	0,2 (0,2)	nd	0,1 (0,1)	0,1 (0,2)
C ₁₇	0,2 (0,1)	nd	0,1 (0,1)	0,2 (0,2)
C ₁₈	0,4 (0,2)	nd	0,2 (0,2)	0,3 (0,3)
C ₁₉	0,3 (0,2)	nd	0,3 (0,2)	0,1 (0,2)
C ₂₀	0,5 (0,3)	nd	0,2 (0,2)	0,2 (0,3)
C ₂₁	0,7 (0,5)	0,1 (0,1)	0,2 (0,2)	0,1 (0,2)
C ₂₂	1,5 (1,3)	0,3 (0,2)	0,3 (0,2)	0,1 (0,2)
C ₂₃	2,8 (2,7)	2,4 (1,8)	0,8 (0,4)	0,2 (0,2)
C ₂₄	4,9 (4,8)	1,7 (1,0)	1,1 (0,4)	0,2 (0,2)
C ₂₅	6,8 (6,6)	3,3 (2,0)	1,6 (0,5)	0,4 (0,3)
C ₂₆	6,2 (6,1)	1,2 (0,6)	1,2 (0,4)	0,2 (0,2)
C ₂₇	8,1 (8,2)	2,2 (0,9)	2,1 (0,7)	0,3 (0,3)
C ₂₈	5,8 (5,8)	0,7 (0,3)	0,8 (0,3)	0,1 (0,2)
C ₂₉	8,6 (9,6)	2,4 (0,9)	2,8 (0,9)	0,3 (0,3)
C ₃₀	3,7 (3,6)	0,4 (0,3)	0,6 (0,2)	0,1 (0,2)
C ₃₁	10,7 (11,7)	2,6 (1,2)	3,3 (1,5)	0,4 (0,3)
C ₃₂	4,5 (5,8)	0,5 (0,3)	1,0 (0,5)	0,1 (0,1)
C ₃₃	6,4 (7,3)	1,5 (0,7)	2,4 (1,4)	0,3 (0,2)
C ₃₄	2,4 (2,7)	0,2 (0,1)	0,5 (0,3)	0,1 (0,1)
C ₃₅	2,8 (3,6)	0,4 (0,2)	0,7 (0,5)	0,1 (0,1)
Σ n-alcanos	77,5 (79,9)	19,9 (9,1)	20,4 (8,2)	4,2 (3,5)
Pristano	0,24 (0,14)	nd	0,15 (0,08)	0,21 (0,19)
Fitano	0,27 (0,14)	0,01 (0,02)	0,27 (0,15)	0,16 (0,17)
Σ alcanos	78,0 (80,1)	19,9 (9,1)	20,8 (8,3)	4,5 (3,8)

n = número de amostra; DP = desvio padrão

A TAB. 17 mostra os valores de IPC, Cmax e o resultado do cálculo do n-alcenos oriundos da cera de plantas.

Os valores de IPC_T , IPC_P e IPC_B foram semelhantes em SPA (1,5, 1,4 e 1,5) e ARAe (1,5, 1,5 e 1,6). Os valores de IPC próximos à unidade mostram a importância das emissões da queima de combustível fóssil [45]. Esses resultados mostram a importância das emissões de origem petrogênica nos sítios de São Paulo e Araraquara na época da entressafra.

Os valores de IPC_T , IPC_P e IPC_B foram mais altos em ARA (2,9, 2,7 e 2,7) e PIR (2,4, 1,7, 2,4). Os valores de IPC mostraram uma maior contribuição biogênica nos sítios de Araraquara e Piracicaba durante a época de safra da cana.

TABELA 17 - Razões moleculares dos n-alcenos identificados nas amostras coletadas em 2003

Sítios	1IPC_T	1IPC_P	1IPC_B	Cmax	% cera
SPA	1,5	1,4	1,5	C ₃₁	20,6
ARA	2,9	2,7	2,7	C ₂₅	47,3
PIR	2,4	1,7	2,4	C ₃₁	38,7
ARAe	1,5	1,5	1,6	C ₃₁	15,1

1 Intervalo total dos n-alcenos: $IPC_T = \sum C_{17} - C_{35} / \sum C_{16} - C_{34}$;

n-Alcenos petrogênicos: $IPC_P = \sum C_{17} - C_{25} / \sum C_{16} - C_{24}$;

n-Alcenos biogênicos: $IPC_B = \sum C_{25} - C_{35} / \sum C_{24} - C_{34}$;

2 % cera $C_n = \sum (C_n - 0,5(C_{n-1} + C_{n+1})) / \sum \text{alcenos} \times 100\%$

A FIG. 14 mostra as concentrações relativas (%) dos n-alcenos nos quatro sítios analisados. As concentrações foram normalizadas em relação à soma dos 21 n-alcenos para efeito de comparação entre os sítios.

A FIG. 14 mostra a porcentagem mais alta dos n-alcenos mais leves (C_{16} a C_{22}) em ARAe, a distribuição ímpar-par dos carbonos homólogos a partir de C_{25} (SPA, PIR e ARAe) e a partir do C_{23} (ARA), o valor de C_{max} em C_{31} (SPA, PIR e ARAe) e em C_{25} (ARA) e os três n-alcenos mais abundantes nos quatro sítios: C_{31} , C_{29} e C_{27} (SPA e PIR), C_{25} , C_{31} e C_{29} (ARA) e C_{31} , C_{25} e C_{27} (ARAe).

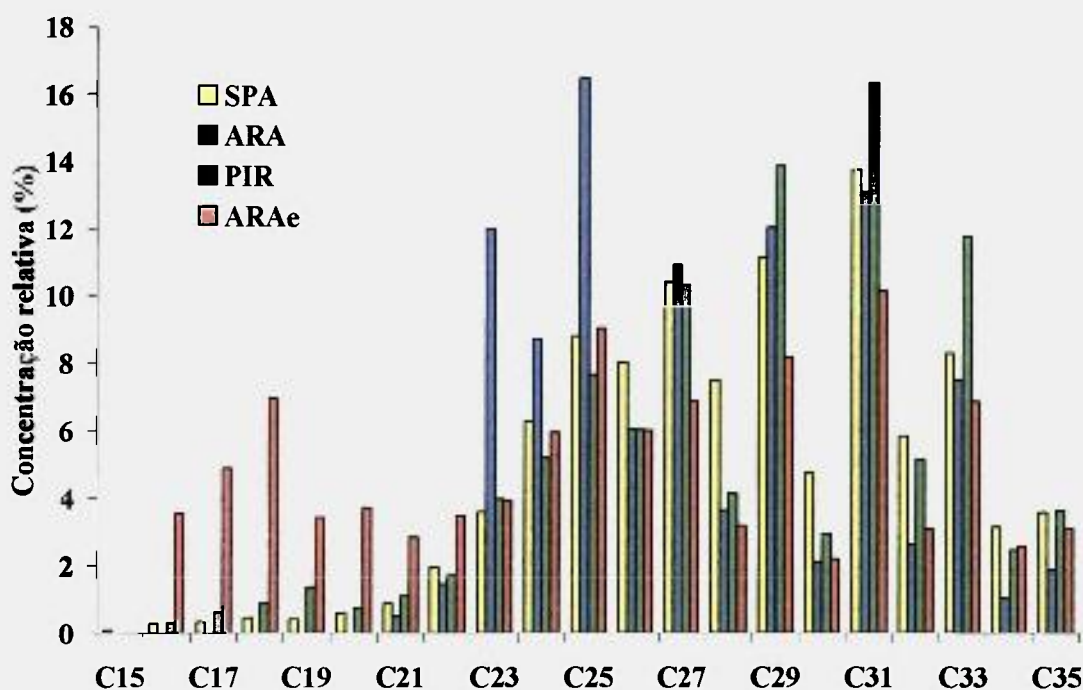


FIGURA 14 - Concentrações relativas dos n-alcenos nas amostras de 2003

A distribuição ímpar-par dos carbonos homólogos (FIG. 14) a partir do C_{25} e o C_{max} em C_{31} em SPA, PIR e ARAe mostram a contribuição de emissões biogênicas nesses sítios. Pelo cálculo dos n-alcenos oriundos da cera de plantas pode-se estimar essa contribuição (20,6% para SPA), (15,1% para ARAe) e (38,7% para PIR) (TAB.17). A contribuição biogênica mais alta encontrada em PIR pode ser oriunda das queimadas de cana de açúcar que ocorreram nesse sítio.

O sítio de Araraquara (safra) em 2003 apresentou o mesmo perfil que em 2002 com a distribuição ímpar-par dos carbonos homólogos começando a partir do

C_{23} e o C_{max} em C_{25} para a maioria das amostras. Os três n-alcenos mais abundantes (C_{25} , C_{31} e C_{29}) foram os mesmos em ARA (2003) e ARA (2002). O C_{max} em C_{25} mostra a contribuição mista de fontes biogênicas e antropogênicas e também a queima da vegetação [43].

Em ARA (safra), a contribuição biogênica estimada (47,3%) (TAB.17) foi bem superior a encontrada em ARAe (entressafra). O valor encontrado em ARA é também mais alto que em PIR, sugerindo que a influência das queimadas de cana de açúcar é maior em Araraquara que em Piracicaba.

4.2.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Na TAB. 18 estão indicadas as concentrações médias de material particulado (MP) e HPA das amostras coletadas em 2003.

Nesse ano, no sítio de ARA a concentração média de MP_{10} ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$), foi mais alta que em SPA ($68 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e três vezes aquela encontrada na entressafra ARAe ($21 \mu\text{g}/\text{m}^3$). As concentrações de MP_{10} foram inferiores em todas as amostras ao padrão diário ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) da CETESB [15]. Os valores mais altos encontrados em ARA podem ser atribuídas à queima da biomassa. O valor de MP_{10} ($68 \mu\text{g}/\text{m}^3$) medido em SPA foi superior ao encontrado ($34 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em outro trabalho realizado em 2002 em São Paulo [37]. Em PIR, as concentrações de MPT em todas as amostras foram inferiores ao padrão de 24h ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) da CETESB [15]. A concentração média medida em PIR ($108 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi inferior aos valores obtidos em Campos de Goytacazes ($195\text{-}397 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em 1997 [40]. No entanto, a concentração de MPT em PIR está na faixa dos resultados encontrados em Araraquara ($76\text{-}182 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2002 [47].

As concentrações médias totais de HPA foram mais altas em SPA ($27,38 \text{ ng}/\text{m}^3$), seguidas por PIR ($13,97 \text{ ng}/\text{m}^3$), ARA ($10,90 \text{ ng}/\text{m}^3$) e ARAe ($2,33 \text{ ng}/\text{m}^3$). O valor obtido em SPA ($27,38 \text{ ng}/\text{m}^3$) se assemelhou ao encontrado em 2002 em São Paulo ($24,1 \text{ ng}/\text{m}^3$) em outro trabalho [37]. As amostras de ARA apresentaram concentrações médias aproximadamente cinco vezes mais altas que as de ARAe, o que pode ser atribuído as queimadas de cana de açúcar. A concentração média total

de HPA em ARA (10,90 ng/m³) e PIR (13,97 ng/m³) está dentro dos valores obtidos em Campos de Goytacazes (1,5-354 ng/m³) em 1997 [43] e inferior ao medido (49 ng/m³) em 2002 em Araraquara por outros pesquisadores [47].

TABELA 18 - Concentração média (ng/m³) e desvio padrão (DP) dos HPA identificados nas amostras coletadas em 2003

	SPA (n = 15)	ARA (n = 15)	PIR (n = 14)	ARAE (n = 10)
Fen	0,34 (0,35)	0,35 (0,35)	0,28 (0,23)	0,03 (0,07)
Ant	0,35 (0,53)	nd	nd	0,12 (0,12)
Flu	0,64 (0,46)	0,90 (0,66)	0,88 (0,43)	0,06 (0,05)
Pir	0,69 (0,52)	1,02 (0,72)	0,95 (0,46)	0,06 (0,11)
BaA	4,41 (4,27)	1,25 (0,94)	2,16 (1,27)	0,18 (0,11)
Cri	2,65 (2,20)	0,95 (0,77)	1,15 (0,65)	0,24 (0,23)
BbF	1,54 (1,32)	0,64 (0,37)	0,85 (0,44)	0,06 (0,09)
BkF	1,87 (1,80)	0,62 (0,57)	0,67 (0,51)	0,05 (0,08)
BeP	3,26 (2,98)	1,26 (0,90)	1,72 (0,97)	0,27 (0,22)
BaP	3,10 (3,25)	0,92 (0,79)	1,45 (1,07)	0,18 (0,21)
Ind	3,79 (3,51)	1,38 (1,00)	1,81 (1,58)	0,05 (0,07)
DBA	1,19 (1,26)	0,02 (0,08)	0,27 (0,25)	0,02 (0,03)
BPe	3,54 (3,68)	1,60 (0,98)	1,80 (1,41)	1,01 (0,80)
Σ HPAs	27,38 (25,27)	10,90 (7,93)	13,97 (8,62)	2,33 (1,74)
PM ₁₀ (µg/m ³)	68 (31)	75 (25)		21 (4)
MPT (µg/m ³)			108 (21)	

n = número de amostra; DP = desvio padrão; nd = não detectado

As concentrações de BaP em SPA (3,10 ng/m³), PIR (1,45 ng/m³) e ARA (0,92 ng/m³) foram superiores às de ARAE (0,18 ng/m³). Em termos de

concentração relativa, SPA (11,3%) e PIR (10,4%) apresentam valores semelhantes para BaP. O mesmo ocorre com ARA (8,4%) e ARAe (7,8%).

As concentrações relativas de DBA foram mais altas em SPA (4,3%), seguida por PIR (1,9 %), ARAe (0,7%) e por ultimo ARA (0,2%). É sugerido que os sítios PIR e SPA em especial sofrem maior influência de emissões industriais que o sítio ARA [39]. Segundo a literatura, DBA é 10 vezes mais carcinogênico que BaP [31].

Algumas razões entre HPA foram também calculadas para sugerir fontes de emissão. A faixa de valores da razão $[Flu/(Flu+Pir)]$ para SPA (0,45-0,53), ARA (0,45-0,49), PIR (0,46-0,50) e ARAe (0,39-0,69) é semelhante à encontrada na literatura para emissões de veículos a gasolina (0,35-0,51) [48]. Os valores em SPA se assemelham também aos valores de emissões de queima do coque (0,45-0,57) [48]. Em ARAe essa faixa é também semelhante à emissões de diesel (0,6-0,7) [39].

A razão $[BeP/(BaP+BeP)]$ apresenta valores para SPA (0,49-0,61), ARA (0,54-0,64), PIR (0,49-0,65) e ARAe (0,46-0,60) próximos aos observadas em emissões de veículos a gasolina (0,48-0,58) e queima de óleo de motor (0,54-0,74) [48].

As razões $[Ind/(Ind+BPe)]$ para SPA (0,49-0,61) e PIR (0,41-0,55) estão próximas as indicadas para fuligem da queima de carvão (0,44-0,68), emissões da queima do carvão linhita (0,38-0,56) [48] e diesel (0,35-0,7) [39]. Em ARA, a faixa de valores (0,43-0,47) se assemelha a emissões de diesel [39]. Em ARAe, os valores obtidos (0,04-0,46) são semelhantes à emissões de veículos à gasolina [0,15-0,21] [48] e diesel [39].

A razão BaP/BPe apresenta faixas de valores para SPA (0,69-1,01) e PIR (0,56-1,06) semelhante às encontradas para emissões de veículos em geral (0,30-0,78), queima de diesel (0,46-0,81) e refinarias de petróleo (0,67-1,7) [49]. Em ARA, os valores (0,40-0,66) se assemelham à emissões de veículos e diesel [49]. Em ARAe, os valores (0,17-0,29) estão próximos aos obtidos pela emissão de produtos de incineração (0,14-0,60) [49].

As concentrações foram normalizadas em relação à soma dos 13 HPA. A FIG. 15 mostra as concentrações relativas (%) dos HPA nos quatro sítios estudados.

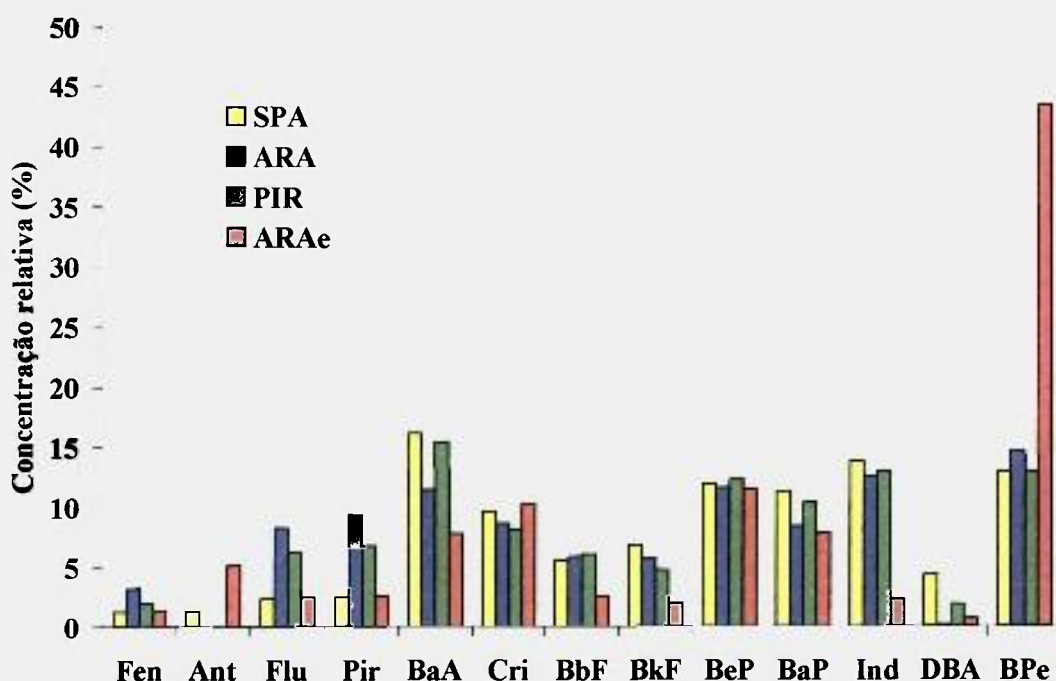


FIGURA 15 - Concentrações relativas dos HPA nas amostras de 2003

Em São Paulo, os cinco HPA mais abundantes foram BaA (16,1%), Ind (13,8%), BPe (12,9%), BeP (11,9%) e BaP (11,3%). Os outros compostos representam 34,0% da concentração total de HPA nesse sítio. Alguns estudos sugerem que BaP, BaA e BeP se originam em grande quantidade na produção de derivados do aço [39]. Ind e BPe podem ser usados como traçadores de emissões veiculares [50,51]. A literatura cita BaA como traçador da combustão de gás natural [49].

Em Piracicaba, os HPA mais abundantes BaA (15,4%), Ind (12,9%), BPe (12,9%), BeP (12,3%) e BaP (10,4%) foram os mesmos que em São Paulo, o que sugere a presença de fontes em comum em ambos os sítios.

No sítio de Araraquara (safra) os principais HPA encontrados foram BPe (14,7%), Ind (12,6%), BeP (11,6%), BaA (11,5%) e Pir (9,3%). Estudos anteriores citam PIR como traçador da queima da biomassa [52].

Em Araraquara (entressafra), BPe (43,3%) é o HPA mais abundante. Ele representa quase a metade dos HPA identificados nesse sítio. Segundo a literatura

[50,51], BPe pode ser usado como traçador de emissões veiculares, o que sugere a importância das fontes veiculares nesse sítio. Os demais HPA identificados em ARAe são BeP (11,5%), Cri (10,3%), BaP (7,8%), BaA (7,8%) e outros (19,3%).

As concentrações relativas de Fen, Flu e Pir foram mais altas em ARA (3,2%, 8,3% e 9,3%) e PIR (2,0%, 6,3% e 6,8%), sítios onde ocorreram queimadas, do que em SPA (1,2%, 2,3% e 2,5%) e ARAe (1,4%, 2,5% e 2,6%). Ant não foi detectado em ARA e PIR. Como comentado anteriormente, os principais HPA emitidos pela queima das gramíneas são: Fen, Flu e Pir com pequena contribuição de Ant [53].

A FIG. 16 mostra a comparação entre esses compostos entre os sítios.

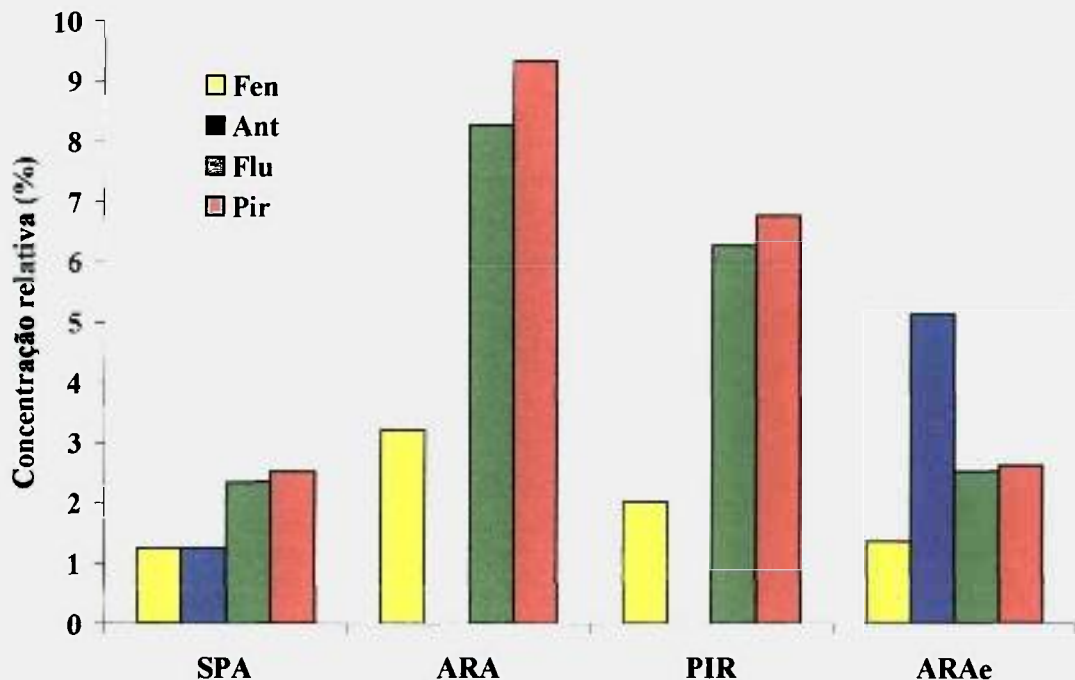


FIGURA 16 – Concentrações relativas de Fen, Ant, Flu e Pir nas amostras de 2003

4.2.3. Análise de componentes principais (PCA) dos HPA nas amostras de 2003

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica estatística multivariada usada para reduzir o dimensionamento dos dados e formar um conjunto menor de fatores ortogonais de mais fácil interpretação. O princípio desta análise é transformar o conjunto original de variáveis em um conjunto menor de

combinações lineares que responda pela maior parte da variância do conjunto original. A função primária desta análise é a redução do número de variáveis mantendo a informação original tanto quanto possível, de modo que as variáveis com características semelhantes possam ser agrupadas em fatores [39,54].

A análise dos componentes principais, efetuada através do programa *Statistica* versão 6.0 [55], foi feita a partir de dados normalizados. Foi formado um conjunto de dados com 13 variáveis e 54 amostras, o que forneceu um total de 702 observações. Foram retidos os componentes principais com autovalores > 1 .

A PCA indicou que 74,4% da variância total dos dados são explicados por quatro componentes principais. O PCA1 e o PCA2 representam 52,1% da variância total.

A TAB. 19 mostra os *Factor loadings* mais importantes para cada componente principal.

TABELA 19 - *Factor Loadings* extraídos dos componentes principais

	1	2	3	4
Fen	-0,346	-0,348	0,577	-
Ant	0,775	-	-	-
Flu	-0,392	-0,867	-	-
Pir	-0,489	-0,840	-	-
BaA	-0,387	-	-0,385	0,558
Cri	-	0,360	0,332	0,672
BbF	-0,801	-	-	-
BkF	-0,752	-	-0,316	-
BeP	-0,394	-	0,581	-
BaP	-0,475	0,382	0,543	-0,410
Ind	-0,511	-	-0,517	-
DBA	-0,327	0,796	-	-
BPe	0,933	-	-	-

Valores com módulos menores que 0,250 foram omitidos

Valores com módulos maiores que 0,700 estão em negrito

O fator 1 (PC1) explicou 31,5% da variância dos dados. Os HPA se dividiram em dois grupos. Um deles é formado por Fen, Flu, Pir, BaA, BbF, BkF, BeP, BaP, Ind e DBA com *loadings* negativos e o outro por Ant e BPe com *loadings* positivos. No primeiro grupo BbF e BkF apresentaram *loadings* altos enquanto que Ind teve *loading* moderado. BbF, BkF e Ind são considerados bons marcadores de emissões de veículos a diesel [51,56]. Alguns autores consideram o Ind um traçador de combustão de diesel [56]. No segundo grupo Ant e BPe mostraram *loadings* altos. Estudos citam o BPe como um HPA característico de emissões de veículos a gasolina [37]. Outros trabalhos associam Ant e BPe à resíduos de óleo [56]. No presente estudo, o PC1 foi associado à emissões veiculares (diesel e gasolina) e resíduos de óleo.

O fator 2 (PC2) explicou 20,6% da variância total. Os HPA neste fator também se dividiram em dois grupos. Um deles é formado por Fen, Flu e Pir com *loadings* negativos e o outro por DBA, Cri e BaP com *loadings* positivos. No primeiro grupo Flu e Pir tiveram *loadings* altos ao passo que Fen teve *loading* baixo. Fen, Flu e Pir são considerados os principais HPA emitidos pela queima das gramíneas [53] e Pir é citado como traçador de queima da biomassa [52]. Nesse estudo, os HPA Fen, Flu e Pir foram associados as queimadas de cana de açúcar. O segundo grupo apresenta DBA com *loading* alto e Cri e BaP com *loadings* baixos. Cri, BaP e DBA estão relacionados a emissões de fontes estacionárias [39]. DBA está também relacionado com usinas termelétricas que usam o carvão como combustível [39]. O PC2 foi associado as queimadas de cana de açúcar e a fontes estacionárias.

O fator 3 (PC3) explicou 12,7% da variância total. Neste fator nenhum HPA apresentou *loading* alto. Fen, BeP, BaP e Cri formam um grupo com *loadings* positivos, no qual Fen, BeP e BaP apresentam *loadings* médios e Cri *loading* baixo. Fen, BeP e BaP já foram encontrados em combustão de madeira [57]. Alguns estudos mostram que BaP pode ser um bom traçador para combustão de madeira [58]. O outro grupo é formado por Ind, BaA e BkF com *loadings* negativos. Ind teve *loading* médio ao passo que BaA e BkF tiveram *loadings* baixos. Devido as

baixas correlações entre esses HPA não foi possível associar este grupo a nenhuma fonte específica. O fator 3 foi associado à combustão de madeira.

O fator 4 (PC4) explicou 9,5% da variância dos dados. Neste fator encontra-se um grupo com BaA e Cri com *loadings* positivos (médios) e outro com BaP com *loading* negativo (baixo). Alguns estudos mostram que BaA e Cri estão associados a combustão de gás natural e consideram o BaA um traçador da combustão de gás natural [49]. O PC4 foi associado à combustão de gás natural.

A FIG. 17 mostra os escores do Fator 1 e Fator 2 extraídos da análise de componentes principais.

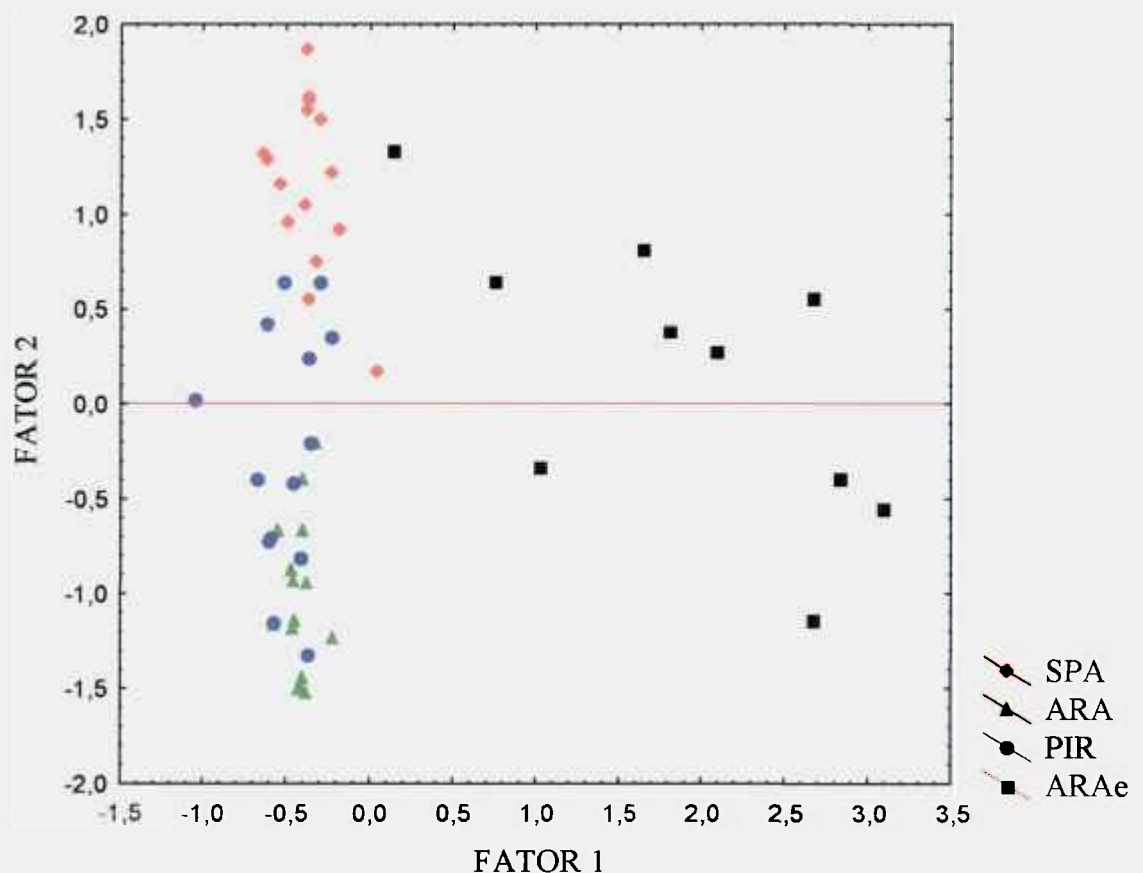


FIGURA 17 – Escores extraídos da análise de PCA

Os escores podem ser descritos pelas equações aproximadas citadas abaixo:

$$\text{Fator 1} = + 0,775[\text{Ant}] - 0,801[\text{BbF}] - 0,752[\text{BkF}] + 0,933[\text{BPe}]$$

onde [Ant], [BbF], [BkF] e [BPe] são as concentrações normalizadas e autoescaloadas de Ant, BbF, BkF e BPe.

$$\text{Fator 2} = - 0,348[\text{Fen}] - 0,867[\text{Flu}] - 0,840[\text{Pir}] + 0,360[\text{Cri}] + 0,382[\text{BaP}] + 0,796[\text{DBA}]$$

onde [Fen], [Flu], [Pir] [Cri], [BaP] e [DBA] são as concentrações normalizadas e autoescaloadas de Fen, Flu, Pir, Cri, BaP e DBA.

Pela análise dos escores extraídos da análise de componentes principais, SPA, PIR, ARA e ARAe formam quatro grupos distintos, indicando que os HPA presentes nesses sítios se originam de fontes diferentes. As amostras de PIR se distribuem entre o conjunto formado pelas amostras de ARA e SPA, sugerindo que PIR tem fontes de HPA em comum com esses dois sítios. A maioria das amostras de PIR está junto com as de ARA, o que indica que os HPA presentes em PIR e ARA tem mais fontes em comum. Além disso, as amostras de ARA e ARAe se encontram em grupos distintos, apesar de pertencerem ao mesmo sítio, indicando que as fontes de HPA que estão atuando nos meses de julho e março são de origens diferentes.

O primeiro componente principal distingue as amostras de ARAe das de SPA, ARA e PIR. Nas amostras de ARAe, todos os HPA tiveram concentrações

relativamente baixas, especialmente BbF e BkF. Uma vez que esses compostos tiveram *loadings* negativos neste componente, as suas contribuições nos escores são insignificantes. Por outro lado, o HPA mais abundante nas amostras de ARAe é BPe, cuja contribuição domina o PC1 resultando em escores positivos. As amostras de SPA, ARA e PIR ocupam uma faixa estreita dos escores negativos do PC1 que é causada por um cancelamento das contribuições das concentrações relativamente altas dos HPA, com exceção de Ant.

O segundo componente principal distingue as amostras de SPA da maioria das amostras de PIR e ARA. As concentrações de todos os HPA (TAB. 18), exceto Flu e Pir, foram mais altas nas amostras de SPA que nas de ARA e PIR. Flu e Pir tiveram os *loadings* negativos maiores no PC2 e são responsáveis pelos escores negativos e a formação de um grupo com amostras de ARA e PIR no canto esquerdo inferior. Em contraste, as concentrações de DBA foram muito mais altas nas amostras de SPA que nas de ARA e PIR, o que explica os escores positivos e a formação de um grupo com amostras de SPA no canto esquerdo superior. Embora existam poucas amostras de PIR com escores positivos, elas estão posicionadas entre as amostras de SPA e ARA.

5. CONCLUSÃO

As concentrações médias de MP_{10} em Araraquara (períodos de safra da cana de açúcar) foram maiores que as encontradas em São Paulo nas duas campanhas. Esses valores são aproximadamente quatro vezes maiores que os medidos no mesmo sítio em março de 2003 (entressafra).

Os valores de IPC_T e a porcentagem de n-alcenos oriundos da cera de plantas em Araraquara e Piracicaba (sítios onde ocorreram queimadas) foram superiores aos demais sítios estudados no mesmo período de amostragem.

De acordo com os HPA mais abundantes encontrados em cada sítio e razões entre os HPA, as principais fontes de emissão atuantes em São Paulo foram oriundas de veículos, queima de óleo bruto e de motor, emissões de queima de carvão e diesel. Em Paulínia temos as mesmas fontes que atuam em São Paulo mais combustão de gás natural. No sítio de Araraquara, além de fontes oriundas de veículos, queima de óleo de motor e diesel, temos fontes que podem ser atribuídas às queimadas de cana de açúcar.

Em Piracicaba foram encontradas as mesmas fontes que atuam em São Paulo mais as emissões que podem ser atribuídas às queimadas de cana de açúcar. Em Araraquara (entressafra), os resultados sugerem que as emissões veiculares são as principais fontes atuantes.

As concentrações relativas de Fen, Flu e Pir foram mais altas em Araraquara e Piracicaba que nos demais sítios estudados.

A análise dos componentes principais (PCA) dos HPA das amostras coletadas em 2003 mostrou que os HPA Fluoranteno e Pireno foram responsáveis pela formação de um grupo com as amostras de Araraquara (julho) e a maioria das amostras de Piracicaba. As concentrações desses HPA foram também mais altas nesses dois sítios que nos demais. Essas observações indicaram a influência das queimadas de cana de açúcar nas emissões de Araraquara (julho) e Piracicaba.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VIANELLO, R.L.; ALVES, A.R. *Meteorologia Básica e Aplicações*. Viçosa, RN: UFV, 2000. cap. 1, O mundo em que vivemos. p. 15-43.
- [2] LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Fontes, Formação e Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na Atmosfera. *Química Nova*, v. 19, n. 5, p. 497-515, 1996.
- [3] JACOB, D.J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1999.
- [4] FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS JR, J.N. *Upper and Lower Atmosphere*. San Diego, CA: Academic Press, 2000.
- [5] BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2002.
- [6] RAES, F.; DINGENEN, R.V.; VIGNATI, E.; WILSON, J.; PUTAUD, J.P.; SEINFELD, J.H.; ADAMS, P. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, v.34, p. 4215-4240, 2000.
- [7] KAVOURAS, I.G.; LAWRENCE, J.; KOUTRAKIS, P.; STEPHANOU, E.G.; OYOLA, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago do Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, v.33, p.4977-4986, 1999.
- [8] BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. New York, NY: Oxford University Press, 1999.
- [9] KALAITZOGLOU, M.; TERZI, E.; SAMARA, C. Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. *Atmospheric Environment*, v.38, p.2545-2560, 2004.
- [10] SANTOS, C.Y.M.; AZEVEDO, D.A.; NETO, F.R.A. Selected organic compounds from biomass burning particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment*, v.36, p.3009-3019, 2002.
- [11] ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A.A.; DA ROCHA, G.O. Influence of sugarcane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*, v.38, p.5025-5038, 2004.

- [12] AGÊNCIA USP DE NOTÍCIAS. Interações por asma e hipertensão aumentam durante a queima da cana de açúcar. Disponível em: <<http://www.usp.br/agenciausp>>. Acesso em: 09 jan. 2006.
- [13] ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. *Introdução à Química Ambiental*. Porto Alegre, RS: Bookman, 2004.
- [14] CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Monitoramento da qualidade do ar no município de Araraquara - SP: Comparação entre os períodos de safra e entressafra de cana de açúcar*. São Paulo. 2000.
- [15] CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2003*. São Paulo. 2004.
- [16] LEVINE, J.S.; COFER, W.R.; CAHOON, D.R.; WINSTEAD, E.L. Biomass Burning. *Environmental Science & Technology*, v.29, n.3, p.120A-125A, 1995.
- [17] VASCONCELLOS, P. *Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais*. 1996. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [18] OROS, D.R.; SIMONEIT, B.R.T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 1513-1544, 2001.
- [19] CINTRA, F.N.; ANDRADE, P.; ALVES, M.C.M. Avaliação dos reflexos do Protocolo de Kyoto no setor sucroalcooleiro. Disponível em: <<http://www.cori.rei.unicamp.br>>. Acesso em: 31 ago. 2004.
- [20] UNICA. União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Cana de açúcar: Origem da atividade. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 23 abr. 2005.
- [21] CONVENÇÃO SOBRE MUDANÇA DE CLIMA. A cana de açúcar no Brasil. Disponível em: <<http://www.mct.gob.br>>. Acesso em: 31 ago. 2004.

- [22] SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. Eliminação gradativa da queima da palha da cana de açúcar. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br>>. Acesso em 09 jan. 2006.
- [23] KADOWAKI, S. Characterization of Carbonaceous Aerosols in the Nagoya Urban Area. 2. Behavior and Origin of Particulate n-Alkanes. *Environmental Science & Technology*, v.28, p.129-135, 1994.
- [24] SIMONEIT, B. R. T. Organic Matter of the Troposphere – V: Application of Molecular Marker Analysis to Biogenic Emissions into the Troposphere for Source Reconciliation. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v.8, p.251-275, 1989.
- [25] AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, v.33, p.4987-5001, 1999.
- [26] SIMONEIT, B. R. T.; CARDOSO, J. N.; ROBINSON, N. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere*, v. 21, p. 1285-1301, 1990.
- [27] MARTINS, C.C. *Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [28] SIMONEIT, B. R. T.; MAZUREK, M. A. Natural background of biogenic organic matter in aerosols over rural areas. In: *Proceedings of the Fifth International Clean Air Congress* (eds. R.M. Rodriguez, J. A. Rispoli and D. D. Torti). Assoc. Argentina Contra La Contam. Del Aire, Buenos Aires, v. 1, p. 322-340, 1982.
- [29] VASCONCELLOS, P.; ARTAXO, P.E.; CICCIOI, P.; CECINATO, A.; BRACALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p.385-393, 1998.
- [30] CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Avaliação de compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana de açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão*. São Paulo. 2002.

- [31] OKONA-MENSAH, K. B.; BATTERSHILL, J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and chemical Toxicology*, v.43, p.1103-1116, 2005.
- [32] ROGGE, W.F.; HILDEMANN, L.M.; MAZUREK, M.A.; CASS, G.R. Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and heavy-duty Trucks. *Environmental Science & Technology*, v.27, p.636-651, 1993.
- [33] ZAMPERLINI, G.C.M.; SILVA, M.S.; VILEGAS, W. R. Solid-phase extraction of sugar cane soot for analysis by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometric *Journal of Chromatography A*, v. 889, p.281-286, 2000.
- [34] PREFEITURA DE ARARAQUARA. Araraquara. Disponível em: <<http://www.araraquara.sp.gov.br>>. Acesso em: 02 maio 2005.
- [35] GODOI, R.H.M.; GODOI, A.F.L.; WOROBIEE, A.; ANDRADE, S.J.; DE HOOG, J.; SANTIAGO-SILVA, M.R., GRIEKEN, R.V. Characterization of Sugar Cane Combustion Particles in the Araraquara Region, Southeast Brazil. *Microchimica Acta*, v.145, p.53-56, 2004.
- [36] CIDADE DE PIRACICABA –SP - BRASIL. Piracicaba. Disponível em: <<http://www.ciagri.usp.br>>. Acesso em: 02 maio 2005
- [37] BOUROTTE, C.; FORTI, M.C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M.C.; LOTUFO, P.A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, v.39, p.3799-3811, 2005.
- [38] PREFEITURA MUNICIPAL DE PAULÍNIA. Paulínia. Disponível em: <<http://www.paulinia.sp.gov.br>>. Acesso em: 02 maio 2005.
- [39] FANG, G.C.; CHANG, C.N.; WU, Y.S.; FU, P.P.C.; YANG, I.L.; CHEN, M.H. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Science of the total Environment*, v.327, p.135-146, 2004.
- [40] POPPI, N.R. *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outras substâncias orgânicas na combustão de madeira para produção de curva vegetal e em particulado atmosférico da cidade de Campo Grande / MS*. 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da UNESP, Araraquara.

- [41] MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Statistics for analytical chemistry*. 3 ed. Chichester, Great Britain: Ellis Horwood Limited, 1994.
- [42] CURRIE, L.A. Detection and quantification limits:, origins and historical overview. *Analytica Chimica Acta*, v.391, p.127-134, 1999.
- [43] AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C.Y.M.; AQUINO NETO, F.R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos de Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment*, v.36, p.2383-2395, 2002.
- [44] SIMONEIT, B. R. T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, n. 6, v. 3, p. 159-169, 1999.
- [45] BI, X.; SHENG, G.; PENG, P.; CHEN, Y.; ZHANG, Z.; FU, J. Distribution of particulate and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, v.37, p.289-298, 2003.
- [46] VASCONCELLOS, P.C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M.A.F.; POOL, C.S.; CARVALHO, L.R.F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, v.37, p.3009-3018, 2003.
- [47] GODOI, A.F.L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R.H.M.; ANDRADE, S.J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAECK, L.V.; GRIEKEN, R.V. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, v.1027, p.49-53, 2004.
- [48] SICRE, M. A.; MARTY, J.C.; SALIOT, A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, v. 21, n. 10, p.2247-2259, 1987.
- [49] SIMCIK, M. F.; EISENREIVH, S.J.; LIOY, P.J. Source apportionment and source / sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, v. 33, p.5071-5079, 1999.
- [50] MIGUEL, A.H.; PEREIRA, P. A.P. Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, Indene(1,2,3-cd)pyrene: New tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science and Technology*, v.10, p.292-295, 1989.

[51] HARRISON, R.M.; SMITH, D.J.T.; LUHANA, L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology*, v. 30, p.825-832, 1996.

[52] MASCRET, P.; CACHIER, H.; LIOUSSE, C.; WORTHAM, H. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by Savanna fires. *Journal of atmospheric chemistry*, v. 22, p.41-54, 1995.

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

[54] DE LUCA, G.; FURESI, A.; LEARDI, R.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P.C.; SANNA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Chemistry*, v. 86, p.15-32, 2004.

[55] STATSOFT, Inc., Statistics 6.0, 2300 E 14th St. Tulsa, OK, USA.

[56] KAVOURAS, I.G.; KOUTRAKIS, P.; TSAPAKIS, M.; LAGOUDAKI, E.; STEPHANOU, E.G.; VON BAER, D.; OYOLA, P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science & Technology*, v. 35, p.2288-2294, 2001.

[57] KHALILI, N. R.; SCHEFF, P.A.; HOLSEN, T.M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, v. 29, n. 4, p.533-542, 1995.

[58] KULKARNI, P.; VENKATARAMAN, C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, v. 34, p.2785-2790, 2000.