20004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos e seus derivados, e
hidrocarbonetos alifáticos saturados em material
particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos,
suburbano e florestais.**

Pérola de Castro Vasconcellos
Tese de doutorado

Orientador : Prof. Dr. Antonio Horácio Miguel

São Paulo, 03 de maio de 1996

"Um Estudo sobre a Caracterização de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus Derivados, e Hidrocarbonetos Alifáticos Saturados em Material Particulado Atmosférico Proveniente de Sítios Urbanos, Suburbanos e Florestais".

PÉROLA DE CASTRO VASCONCELLOS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade
IQ-USP
(Co-Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Nidia Franca Roque
IQ-USP

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto
IQ-USP

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto
UFSCar

Profa. Dra. Maria Olimpia Rezende
IQSC - USP

SÃO PAULO
03 DE MAIO DE 1996

À você, Luizinho

AGRADECIMENTOS

Aos professores Sérgio Massaro e Lilian R.F. de Carvalho do Instituto de Química /USP , pela amizade, dedicação e adoção.

Ai Dottori Paulo Ciccioli, Angelo Cecinato ed Enzo Brancaleone, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico, per l'opportunità ed orientazione.

Ao Prof. Paulo Artaxo do Instituto de Física/USP pela atenção e ajuda nestes anos de estudos.

Ao Prof. Jailson de A. Bittencourt da UFBA, pela oportunidade de um trabalho conjunto.

Ai pippi Salvatore Pareti e Massimiliano Frattoni, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico, per tornare i miei giorni lì ancora più piacevoli.

A minha colega de trabalho Sílvia pelo companheirismo e amizade.

Aos meus colegas de trabalho : Maurício, Bruno, Martha, Denise, Célia, Alessandra, Sônia, Dra. Marina, Rosana, Zé Bidú, Jorge e Karen, pela amizade.

Aos amigos Fátima, José Dagmar e Sílvio, por me receberem em seus lares.

Às amigas Sônia Romani, e Iseli Loureiro por todos estes anos de fiel amizade.

À Dora e Marlene, da secretaria; Francisco e Jailton, do xerox; e Rose do protocolo, pelas inúmeras facilidades e dedicação.

Aos técnicos Ana, Alcides e Tarsis e aluna Márcia, do Instituto de Física/USP, pela grande colaboração.

Aos Professores Nina, Maura, Jaim, Jivaldo (USP), e Lucia Helena (EFOA) pelos divertidos momentos.

À Profa. Ieda Scarmínio da Universidade Estadual de Londrina, pela ajuda e atenção.

To Dr. Ferenc Kilar, from University of Pécs, Hungary, for the useful discussions and affections.

To Rasa, Juste and Dr. Saulius Kaciulis from University of Lithuania, Jakob and Rikke from Denmark, for the affections and beautiful evenings with mushrooms.

Aos amigos da Poli Hélio, Antonio, Isabel e Hercílio pelos momentos memoráveis; ao Hugo Vilca-Meléndez pela ajuda e amizade.

A Carla Merzetti, Rosanna Mabília e Paola Masia, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico, per l'aiuto, amicizia e chiacchierate con molta pasta e vino.

Ai tecnici Sandro Braghetti e Marco Giusto, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico per l'aiuto e servizi prestati con competenza.

À minha família, Tio Paulo, Tony y Sandra.

À Deus que permitiu que eu tivesse todos estes acima, em minha vida.

Ao CNPq, FAPESP, CAPES e CETESB.

RESUMO

Entre os componentes orgânicos do material particulado atmosférico, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos tem importância pois além de responder positivamente a testes de mutagenicidade como os que utilizam a *Salmonella typhimurium*, fornecem informações sobre a origem e a reatividade atmosférica.

Em particular os isômeros do nitropireno e nitrofluoranteno são indicadores da poluição veicular (1-nitropireno é emitido diretamente por motores a diesel) ou relacionam-se a reatividade fotoquímica (2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno são formados na fase gasosa pela reação dos HPAs precursores com NO_2 e radicais OH e NO_3).

Este estudo teve o objetivo de identificar e quantificar os nitro-HPAs visando a avaliação da contribuição antropogênica e fotoquímica nos estudos dos processos responsáveis pela presença destes nitroarenos na atmosfera em sítios com diferentes características, comparando resultados obtidos nos centros urbanos (emissões diretas) e na floresta Amazônica (possível emissão durante a queima da biomassa). Paralelamente foi avaliada a ocorrência dos HPAs e dos hidrocarbonetos alifáticos saturados. Estes forneceram informações sobre as principais fontes de emissão dos particulados nos vários sítios, a contribuição relativa das emissões naturais e antropogênicas e o tempo de residência das partículas.

Na primeira fase do estudo foi desenvolvida uma metodologia para a separação dos nitro-HPAs, dos hidrocarbonetos alifáticos, HPAs e HPAs oxigenados que são particularmente abundantes no material particulado emitido pelos veículos e durante as queimadas.

Esta metodologia foi testada e aperfeiçoada na Itália sobre amostras coletadas em 3 sítios diferentes por amostradores de grande volume. Após a extração em Soxhlet, foi desenvolvido um método de extração líquida mais simples e rápida que as recentemente publicadas metodologias de separação, baseadas em colunas de alumina básica.

A boa separação das classes de compostos mostrou que a metodologia desenvolvida foi adequada para determinação posterior dos HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs em amostras de composição complexa como aquelas de origem natural, antropogênica e fotoquímica, típicas da Amazônia e São Paulo, que foram posteriormente analisadas.

ABSTRACT

A detailed knowledge of the organic components of the atmospheric suspended particulate matter is extremely useful for assessing the photochemical reactivity of the atmosphere, long-range transport of polluted air masses and the relative contribution of natural and anthropogenic sources to the total amount of organic matter that can be introduced into man's body.

Among the organic species is very important the knowledge of the levels reached by nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAH) in general, and particularly nitrofluoranthene (NFa) and nitropyrene (NPy) isomers since these compounds not only provides information on the extent to which anthropogenic sources can contribute to suspended particulate matter but it is also useful for evaluating the photochemical processes occurring in the atmosphere.

The possibility to use nitrofluoranthene and nitropyrene as indicators of biogenic emission and photochemical smog pollution associated with the observation that one of them (1-nitropyrene) is directly emitted by vehicular sources whereas the others (2-NFa and 2-NPy) are formed by gas-phase reactions of their parent PAH with OH and NO₃ radicals in the presence of NO₂.

Another important reason for monitoring nitro-PAH is that they positively respond to mutagenicity tests performed with *Salmonella typhimurium* Strain TA 98 carried out without activation.

This work had the aim of identify and quantify the nitro-PAH to evaluate the anthropogenic and photochemical contribution and study the main processes responsible for the presence of these nitroarenes in the atmosphere in sites of

different characteristics, comparing the results of urban sites (direct emissions) to the forest sites. It is also important to know the particulate matter composition with respect to n-alkanes and PAH associated with the particulate matter because they provide indication on the main sources contributing to airborne particles, the relative contribution of natural vs. man-made emission and the aging of the particles.

In the first part of this work a methodology to separate the nitro-PAH from the n-alkanes, PAH and oxy-PAH which are particularly abundant in the particulate matter emitted by the vehicles and during the biomass burning was developed. This new methodology has been tested and improved in Italy on samples from three different sites collected on Hi-vol filters which were submitted to Soxhlet extraction and then purified by a new liquid-liquid extraction method which is simpler and faster than the recently published basic alumina based purification procedure.

The results indicate the new methodology was suitable to determine the PAH, nitro-PAH and oxy-PAH in samples of complex composition as those from Amazon Basin and São Paulo City which were analysed later.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS E APÊNDICES

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1 BREVE HISTÓRICO.....	3
1.2 PROPRIEDADES MUTAGÊNICAS E CARCINOGÊNICAS DAS ESPÉCIES NITRADAS...	8
1.3 PRINCÍPIO E PROCEDIMENTO DO TESTE DE AMES.....	9
1.4 PARTÍCULAS CARBONADAS E REAÇÕES FOTOQUÍMICAS QUE ORIGINAM O ₃	12
1.5 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....	14
1.6 AEROSSÓIS DE ÁREAS REMOTAS.....	17
1.7 FATORES QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DOS AEROSSÓIS.....	18
1.8 SMOG FOTOQUÍMICO.....	20
1.9 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....	21
1.10 OBJETIVOS DO ESTUDO.....	22

CAPÍTULO 2. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS HPAs E NITRO-HPAs

2.1 INTRODUÇÃO.....	23
2.2 FONTES TECNOLÓGICAS E NÃO TECNOLÓGICAS DE EMISSÕES DOS HPAs.....	25
2.3 ASPECTOS FÍSICOS DOS HPAs.....	26
2.4 2-NFa E 2-NPi.....	29

CAPÍTULO 3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE

3.1 INTRODUÇÃO.....	34
3.2 AMOSTRAGEM NA FLORESTA.....	35
3.3 AMOSTRAGEM EM ÁREAS URBANAS E SUBURBANA.....	37
3.4 EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA A VERIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ARTEFATOS.....	39
3.5 REAGENTES.....	40
3.6 . EXTRAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO PARTICULADO.....	41
3.7 ETAPAS DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES PARA POSTERIOR ANÁLISE.....	42
3.8 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO PARTICULADO	
3.8.1 ALCANOS ALIFÁTICOS.....	43
3.8.2 HPAs.....	45

3.8.3 NITRO-HPAs.....	46
3.8.4 OXI-HPAs.....	47

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO : NÍVEIS

ATMOSFÉRICOS DE HPAs, NITRO-HPAs, OXI- HPAs E n-ALCANOS.....	50
---	----

4.1 INTRODUÇÃO

4.2 HIDROCARBONETOS, HPAs E NITRO-HPAs

4.2.1 SÍTIOS FLORESTAIS

4.2.1.1 ALTA FLORESTA.....	52
----------------------------	----

4.2.1.2 CASTELPORZIANO.....	60
-----------------------------	----

4.2.2 ÁREA SUBURBANA

4.2.2.1 MONTELIBRETTI.....	62
----------------------------	----

4.2.3 ÁREAS URBANAS

4.2.3.1 SÃO PAULO.....	66
------------------------	----

4.2.3.2 NÁPOLES.....	68
----------------------	----

4.3 OBSERVAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO DOS OXI-HPAs NOS SÍTIOS AMOSTRADOS.....	69
---	----

4.4 RELAÇÕES ENTRE HNO_2 E 2-NFa.....	70
--	----

4.5 DISCUSSÃO GERAL.....	71
--------------------------	----

4.6 SUGESTÃO PARA UM TRABALHO FUTURO.....	73
---	----

4.7 CONCLUSÕES.....	74
---------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
---------------------------------	----

Lista de Abreviaturas

Ant	Antraceno
B(a)Ant	Benzo(a)antraceno
B(a)Fa	Benzo(a)fluoranteno
B(a)Pi	Benzo(a)pireno
B(bjk)Fa	Benzo(b,j,k)fluoranteno
B(e)Pi	Benzo(e)pireno
B(ghi)Per	Benzo(ghi)perileno
CLAD	Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho
CG/EM	Cromatografia a gas/espectrometria de massas
Cor	Coroneno
Cri	Criseno
DMSO	Dimetilsulfóxido
Fa	Fluoranteno
Fe	Fenantreno
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
InPi	Indeno(1,2,3-cd)pireno
I.P.C.	Índice Preferencial de Carbono
MPA	Material particulado Atmosférico
Naf	Naftaleno
OTP	Ortoterfenila
Per	Perileno
Pi	Pireno
TPB	Terfenilbenzeno
2-NFa	2-nitrofluoranteno
2-NPi	2-nitropireno
3-NFa	3-nitrofluoranteno
8-NFa	8-nitrofluoranteno

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema do mecanismo de formação dos nitro-HPAs segundo J.N. Pitts (1987).

FIGURA 2. Diagrama do procedimento do Teste de Ames (1975) para compostos químicos mutagênicos (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

FIGURA 3. Diagrama esquemático do sistema respiratório humano (Brimblecombe, 1986).

FIGURA 4. Gráfico da curva da deposição das partículas em função do diâmetro das partículas (Fiedlander, 1977).

FIGURA 5. Gráfico da eficiência de espalhamento de luz em função do diâmetro da partícula (Friedlander, 1977).

FIGURA 6. Estruturas dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos identificados como poluentes prioritários pela Agência Ambiental Americana (Wise et al. 1993).

FIGURA 7. Mecanismos de formação do benzo[a]pireno segundo Badger, 1962 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

FIGURA 8. Mapa do Brasil mostrando os sítios amostrados : São Paulo (SP) e Alta Floresta (MT).

FIGURA 9. Mapa da Itália e da região de Roma mostrando os sítios amostrados : Montelibretti, Castelporziano e Nápoles.

FIGURA 10. Diagrama de blocos representando a metodologia analítica utilizada (Ciccioli et al. 1995).

FIGURA 11. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos em todos os sítios estudados.

FIGURA 12. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos identificados no MPA de Alta Floresta coletado nos períodos diurno e noturno.

FIGURA 13. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos identificados no MPA de Alta Floresta coletados em filtros durante a fase *smoldering*.

FIGURA 14. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos identificados no MPA de Alta Floresta coletados em filtros durante a fase *flaming*.

FIGURA 15. Gráfico das concentrações médias dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos identificados no MPA de Alta Floresta (1993) coletado em filtros.

Figura 16. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras coletadas em filtros em Alta Floresta coletados na fase *flaming*.

FIGURA 17. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras coletadas em filtros em Alta Floresta durante a fase *smoldering*.

FIGURA 18. Gráfico das concentrações médias dos nitroarenos identificados nos filtros de amostragem expostos em Alta Floresta (1993).

FIGURA 19. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos identificados nos filtros expostos em Castelporziano (1994) utilizando filtros e *PUFs*.

FIGURA 20. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos identificados em filtros coletados no verão e no inverno, em Castelporziano (1994).

FIGURA 21. Gráfico das concentrações médias dos n-alcanos identificados em filtros expostos em Montelibretti (1994).

FIGURA 22. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados identificados nos filtros expostos em Castelporziano (1994).

FIGURA 23. Gráfico das concentrações médias de ácido nitroso e 2-nitrofluorantreno identificados em amostras coletadas em Montelibretti em 1991 (Ciccioli et al. 1995).

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Concentrações dos Hidrocarbonetos Alifáticos e Índice Preferencial de Carbono (I.P.C.)

TABELA 2. Concentrações dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nitrados (pg/m^3).

TABELA 3. Relações entre alguns hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

TABELA 4. Concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrados (pg/m^3).

TABELA 5. Concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos (pg/m^3) do MPA coletado em Castelporziano (1994) utilizando filtros de fibra de vidro.

TABELA 6. Concentração de Hidrocarbonetos Alifáticos (pg/m^3) do MPA de Montelibretti (1994) coletado em filtro de fibra de quartzo.

TABELA 7. Concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrados (pg/m^3) do MPA coletado com filtro de fibra de quartzo (Montelibretti - 1994).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

APÊNDICES

APÊNDICE 1. Coeficientes de correlação entre alguns n-alcanos identificados em Alta Floresta.

APÊNDICE 2. Coeficientes de correlação entre alguns n-alcanos identificados em São Paulo e Montelibretti.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A complexa série de reações fotoquímicas que se verifica quando quantidades de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de compostos orgânicos voláteis (COV) provenientes de fontes de combustão emitidos numa área urbana, são expostas a radiação solar, constitui um dos fatores mais importantes que contribuem à deterioração da qualidade do ar. Um significativo acúmulo dos produtos de tais reações, denominado *smog* fotoquímico, tem como consequência a alteração dos parâmetros físico-químicos da atmosfera e é responsável pelos efeitos deletérios sobre o organismo do homem e dos animais, sobre a vegetação, sobre os materiais, sobre todo o ambiente e clima.

Os planos que visam traçar estratégias com a finalidade de proteger os homens, animais, plantas e o nosso habitat contra a poluição ambiental nociva, demandam identificar as espécies que contribuem para a deterioração da qualidade do ar e medir a frequência da sua ocorrência no ambiente (Ciccioli et al., 1986).

Algumas substâncias pertencentes à classe química dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são consideradas nocivas; elas são ubíquas no ambiente, exibem um efeito indutor cancerígeno em várias espécies de animais e são suspeitas de causar câncer também nos seres humanos (Grimmer, 1983).

Os HPAs são formados durante a combustão incompleta ou pirólise de materiais contendo carbono e hidrogênio. Quando emitidos em atmosferas urbanas poluídas, especialmente quando ocorre um episódio de *smog* fotoquímico, os HPAs adsorvidos nas partículas são expostos a uma variedade de poluentes gasosos. Estes incluem intermediários reativos tais como radicais livres e espécies moleculares no estado excitado e estáveis. As reações dos HPAs seguem variações sazonais. A principal via de degradação dos HPAs no inverno (condições de radiação e temperaturas baixas) é a reação com os óxidos

de nitrogênio, de enxôfre, e com os respectivos ácidos. As reações fotoquímicas com oxigênio, e reações com poluentes secundários produzidos pela fotólise, tais como ozônio, PAN, e radicais hidroxilas e hidroperoxilas são importantes no verão (condições de intensa radiação e alta temperatura) (Cauwenberghe, 1983).

Em áreas urbanas e atmosferas industriais os HPAs são inteiramente oriundos de fontes antropogênicas. Os veículos tem sido considerados as maiores fontes de emissão destes HPAs e alguns traçadores para este tipo de combustão já tem sido propostos (Venkataraman et al., 1994).

Outra fonte que contribui para a emissão de HPAs, é a queima de biomassa como aquela frequentemente verificada em regiões tropicais. Como essa combustão é sempre incompleta, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são formados como subprodutos. As emissões das queimadas variam com o tipo de combustível utilizado, intensidade do fogo e fase da combustão (*smoldering* ou *flaming*). A fase *flaming* é caracterizada pela combustão com chamas altas (temperaturas de 340°C ou maiores); a fase *smoldering*, com temperaturas mais baixas, é caracterizada pela combustão incompleta, sem chamas ou com pequenas chamas onde a conversão pirolítica da biomassa, sem oxigênio, predomina (Lobert et al., 1991).

Os HPAs são emitidos principalmente na forma gasosa, mas uma porção significativa, os HPAs mais pesados, estão associados às partículas finas carbonadas. Os HPAs podem ser convertidos nos seus derivados nitrados quando expostos a agentes nitrantes. Entre eles, os particularmente ativos são NO, HNO₃, N₂O₅ e radicais NO₃. Os dois primeiros são capazes de converter os HPAs adsorvidos nas partículas, enquanto N₂O₅ e os radicais NO₃ reagem exclusivamente com os HPAs na fase gasosa (Pitts, 1987).

Por outro lado os HPAs nitrados (nitro-HPAs) podem ser emitidos por uma variedade de fontes incluindo motores de veículos a gasolina e *diesel*,

efluentes de indústrias de alumínio e emissões de incineradores. São encontrados em cinzas volantes, em fumaça de queima de madeira, e em condensados de fumaça de cigarro. Pequenas quantidades de nitro-HPAs estão presentes em extratos de negro de fumo, e em *toners* de xerografia.

Mais de 60 nitroarenos já foram detectados em emissões a *diesel*. Nesta classe de compostos, 1-nitropireno é o mais abundante (Rosenkranz, et al. 1983). Foi estimado que aproximadamente 30% da ação mutagênica direta dos extratos de amostras de material coletado das emissões dos veículos a *diesel* é devida à presença de 1-nitropireno.

1.1 BREVE HISTÓRICO

No final do século 19, altos índices de câncer de pele foram relatados para trabalhadores de refinaria de petróleo, indústrias de óleo de xisto e alcatrão de hulha (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986). Em 1931, Kennaway e colaboradores no Instituto de Pesquisa do Câncer isolaram um composto do alcatrão de hulha, o identificaram como benzo(a)pireno (B(a)Pi), e mostraram que este era um composto altamente carcinogênico em animais. Mais tarde, os extratos orgânicos do material coletado do ar e partículas provenientes de fontes de combustão primária mostraram uma atividade carcinogênica muito alta para ser atribuída somente aos compostos conhecidos, isto é, outros compostos deveriam também ser responsáveis pela carcinogenicidade das amostras.

Nos anos 70, foi avaliado que o extrato benzênico coletado em Los Angeles apresentou de 100 a 1000 vezes mais atividade de transformação de células, do que poderia ser atribuído ao B(a)Pi. Porém, a fração polar destes extratos (extraída com metanol), que continha 3% do B(a)Pi, apresentava uma atividade igual à fração neutra (extraída com benzeno) que continha os 97% de B(a)Pi remanescentes. Ficou claro assim, que outros compostos estavam agindo como agentes mutagênicos. Nos meados de 1970, um novo teste de

carcinogenicidade foi introduzido (Ames, 1975), e imediatamente usado para misturas ambientais complexas. Neste teste foi observado que os extratos orgânicos das partículas finas (diâmetros menores de 2,5 μm) coletadas do ar continham não apenas B(a)Pi (que é um promutagênico), mas também outros mutagênicos diretos. Simultaneamente, foi observado que os HPAs reagem com NO_2 , HNO_2 e O_3 em atmosferas simuladas, formando mutagênicos, tais como os nitro-HPAs e os HPAs oxigenados (oxi-HPAs). Foi sugerido também que estas reações ocorressem na atmosfera e nos filtros durante a amostragem (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

O primeiro estudo que detectou os nitro-HPAs formados por reações fotoquímicas em amostras ambientais, foi feito por Pitts et al. (1985a) em Los Angeles (E.U.A.). Os autores observaram que 2-nitropireno (2-NPi) e 2-nitrofluoranteno (2-NFa) não foram encontrados em emissões diretas mas em ensaios de laboratório foram formados por reações envolvendo OH e N_2O_5 , sugerindo assim transformações químicas na atmosfera.

Estudos posteriores de Ramdhal et al. (1986) mostraram que estes dois nitroarenos foram encontrados em amostras coletadas num sítio rural na Noruega (Auskorg), e urbanos (Missouri, Claremont e St. Louis) nos E.U.A.; também outros pesquisadores os encontraram em Filadélfia (E.U.A.) e num sítio rural na Dinamarca, concluindo então, que os mesmos poderiam ser encontrados em qualquer sítio em que os HPAs precursores pudessem estar presentes. Como o benzo(e)pireno (B(e)PI) é um composto pouco reativo e igualmente volátil aos nitro-HPAs, a ocorrência das relações 2-NFA/B(e)PI muito mais altas que as relações 2-NPi/B(e)Pi, sugeriram diferentes vias de formação para os dois nitroarenos.

Sweetman et al. (1986) fazendo experimentos em câmara de teflon com fluoranteno, observaram que a mesma extensão da nitração (44%) ocorreu com 5 ppm de N_2O_5 e também com 5 ppm de N_2O_5 mais 10 ppm de NO_2 (39%)

demonstrando que o radical NO_3 presente em equilíbrio com N_2O_5 não foi a espécie responsável pela nitração. Menor nitração (2%) ocorreu quando usada uma mistura de 10 ppm de NO_2 mais 1 ppm de HNO_3 , eliminando assim estas espécies como reagentes primários. Nesta mesma linha de raciocínio, Zielinska et al. (1986) estudaram a reação do N_2O_5 com fluoranteno e postularam que a produção de 2-NFa parecia ser independente da concentração de radicais NO_3 e deveria ser aumentada com uma maior concentração de NO_2 .

Um mecanismo citado no trabalho de Pitts, (1985a) é proposto; Fa e Pi reagem primeiramente com radicais OH gerando espécies intermediárias hidroxiladas. A adição de NO_2 à posição de maior densidade eletrônica (posições 2, 7 e 8 para o fluoranteno; posições 2 e 4 para pireno) seguida pela perda de água conduz aos produtos finais. A mesma reação com NO_3 , gera radicais nitratociclodienilas seguida pela perda de uma molécula de ácido nítrico. O mecanismo explica também porque 3-NFa e 1-NPi, encontrados em algumas fontes de emissão antropogênicas, não são formados por reações em fase gasosa. O esquema dos mecanismos é apresentado na Figura 1.

Outro estudo feito em laboratório (Arey et al., 1987) sobre as reações em fase gasosa do radical OH com Fa e Pi na presença de NO_x também mostraram que essas reações poderiam ser importantes vias de formação de 2-NFa e 2-NPi observadas na atmosfera. Os experimentos também foram realizados em câmara de teflon, simulando a atmosfera real. As amostragens foram realizadas utilizando além do filtro de teflon, cartuchos de Tenax-GC e espumas de poliuretano (PUF). Os resultados permitiram concluir que no filtro foram observados: os nitroarenos formados na fase gasosa os quais se condensam no material particulado, os nitroarenos presentes nas emissões primárias, aqueles

FIGURA 1. Esquema do mecanismo de formação dos nitro-HPAs segundo James N. Pitts Jr. (1987).

formados na fase particulada durante o transporte e coleta, menos aqueles dessorvidos no momento da amostragem (*blow-off effect*). Já nos PUFs, foram encontrados aqueles da fase gasosa, aqueles provenientes da dessorção das partículas durante amostragem, menos aqueles gasosos que são condensados nas partículas durante o transporte atmosférico e amostragem. No cartucho de Tenax foram encontrados alguns HPAs.

Após estudo realizando amostragem no verão, nos períodos diurnos e noturnos, Zielinska et al.(1989) sugeriram que a relação 2-NFa/2-NPi, poderia ser um indicativo da via da formação destes nitroarenos. Foi observada a alta concentração dos radicais NO_3 simultaneamente com altos níveis de N_2O_5 , relacionando depois a via de formação dos nitroarenos com essa alta relação 2-NFa/2-NPi.

A possibilidade do uso dos isômeros nitrofluoranteno e nitropireno como indicadores de poluição fotoquímica e de emissões antropogênicas está ligada ao fato que alguns deles são diretamente emitidos pelas fontes veiculares, enquanto outros são formados por reações em fase gasosa dos seus HPAs precursores com radicais OH e NO_3 na presença de NO_2 (Pitts et al., 1985a).

Em áreas urbanas altamente sujeitas à poluição fotoquímica, 2-NFa pode ser responsável por 10% de toda atividade mutagênica associada ao material particulado.

Para verificar a formação dos isômeros 2-NFa/2-NPi e estabelecer a sua ocorrência na camada limite atmosférica, é de extrema importância avaliar a sua presença em áreas remotas onde o material carbonado pode estar presente devido ao transporte das massas de ar e, no caso da Floresta Amazônica, onde a prática da queima de biomassa adotada, gera espécies orgânicas e radicais altamente reativos, propícios para a acentuação da poluição atmosférica regional e daquela influenciada pelo transporte de massa.

Progressos analíticos significantes tem ocorrido no sentido de permitir a identificação de produtos de reações com HPAs e entender o comportamento físico-químico destes HPAs depositados em vários substratos específicos (Behymer, 1988; Fitch, 1979; Butler, 1981) expostos à luz ou não para simular atmosferas poluídas. O problema de extrapolar os resultados para condições de atmosferas ambientais, entretanto, permanece.

1.2 PROPRIEDADES MUTAGÊNICAS E CARCINOGÊNICAS DAS ESPÉCIES NITRADAS

Os pirenos nitrados têm sido relatados como um dos mais potentes agentes químicos mutagênicos. Como uma classe química, os nitro-HPAs exibem ação mutagênica direta em ensaios com microrganismos. Além do mais, alguns deles, causam pontos de mutações em culturas de células de linfomas de ratos, e são carcinogênicos em testes de animais. Pirenos nitrados causam transformação da célula *in vitro* em fibroblastos humanos e trocas das cromátides irmãs em células de ovários de hamsters e induzem aberrações em células epiteliais de ratos. 2-nitrofluoranteno pode contribuir até em 10% na mutagenicidade do material particulado. Estas pesquisas tem causado preocupações sobre os possíveis riscos resultantes da exposição aos nitro-HPAs em áreas urbanas que, ligados ao material particulado, são inalados.

Mais de 100 testes usando variedades de células de bactérias existem para determinar compostos mutagênicos e carcinogênicos químicos. Alguns dos quais tem sido usados para avaliar a mutagenicidade das partículas ambientais e do material particulado primário de exaustão de motor de veículos e combustão de madeira e lenha. O teste mais empregado é o de Ames e colaboradores. Esse rápido teste (3 dias) emprega cepas especiais de *Salmonella typhimurium* para detectar mutações (Ames, 1975).

1.3 PRINCÍPIO E PROCEDIMENTO DO TESTE DE AMES

Colônias da bactéria *Salmonella* (his^+) não precisam de acréscimo de histidina para o seu crescimento, pois podem sintetizar sua própria histidina.

Ames e colaboradores (Ames, 1975) desenvolveram cepas mutantes (his^-) que não possuem a habilidade de produzir a sua própria histidina de tal modo que colônias destas cepas somente poderiam crescer em meio rico em histidina. Entretanto, o ataque de certos produtos químicos (mutagênicos) em sítios apropriados no DNA bacterial destas cepas produz mutações na qual as bactérias se reconvertem nas suas formas originais (his^+), podendo assim produzir a histidina necessária para o crescimento e reprodução das células, e as colônias então poderiam se desenvolver.

Na Figura 2 abaixo está simplificado o diagrama do teste. Essencialmente, preparam-se diluições da amostra, dissolvida em dimetilsulfóxido (DMSO), em uma série de tubos contendo ágar e uma das muitas cepas de bactéria do teste de Ames (his^-). A solução resultante é então derramada em placas de Petri e são completados com sais de ágar. Uma quantidade traço de histidina é acrescentada, não o suficiente para permitir que as colônias se formem, mas suficiente para permitir suficiente crescimento para melhor visualização das mutações. As placas são então incubadas por 63 horas à 37° C. Depois são retiradas da incubadora e as colônias são contadas.

Se um aumento significativo nas colônias é observado na placa A, conclui-se que a amostra ambiental continha um composto químico que é mutagênico direto para essa determinada cepa empregada. Se nenhuma atividade mutagênica é observada na placa A, não significa necessariamente que não exista mutagênicos na amostra. Assim alguns HPAs carcinogênicos tais como B(a)Pi e B(a)Ant são promutagênicos, eles são inativos *per se* e devem ser metabolizados primeiro à intermediários mais reativos, os quais atacam o DNA

bacterial. Essa ativação microssomal é alcançada ao acrescentar à uma outra porção da amostra teste uma pequena quantidade de um sistema enzimático (+S9), derivado de fígado de ratos injetados com o indutor Arochlor (uma mistura de bifenilas policloradas). Se um número significativo de colônias são vistas no prato B, então a amostra ambiental contém promutagênicos (mutagênicos ativáveis). Obtém-se a atividade específica de um composto químico ou mistura (isto é, o potencial mutagênico na bactéria) com a curva dose-resposta. As atividades são normalmente expressas como revertentes (colônias contadas) por micrograma ou por nanomol, dependendo do composto químico (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

Figura 2. Diagrama do procedimento do Teste de Ames (1975) para compostos químicos mutagênicos (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986)

1.4 PARTÍCULAS CARBONADAS E REAÇÕES FOTOQUÍMICAS QUE ORIGINAM O₃

O carbono presente nas partículas carbonadas atmosféricas se encontra principalmente em duas formas: carbono grafítico e carbono orgânico. Este último pode ser emitido diretamente das fontes ou produzidos por reações atmosféricas envolvendo precursores orgânicos gasosos. O carbono elementar pode ser produzido apenas em processos de combustão, sendo portanto primário. A fuligem pode ser definida como material carbonado primário total, isto é, a soma do carbono grafítico e os orgânicos primários. As partículas do carbono grafítico são consideradas as espécies que mais absorvem luz na atmosfera (Seinfeld, 1986).

Os aerossóis emitidos pelas queimadas também sofrem reações químicas na atmosfera, e de fato, os processos heterogêneos que devem ocorrer, não são ainda totalmente conhecidos devido a sua complexidade. Em razão das propriedades de adsorção elevadas, estes aerossóis podem servir como catalisadores e modificar o ciclo atmosférico de numerosas espécies gasosas.

As emissões de P, Ca, Mn, Mg, Zn e outros elementos são suficientemente altas e podem mudar os ciclos naturais destes elementos. Outros elementos como Cl, Si e K são também emitidos para a atmosfera em grandes quantidades pela queima da biomassa. As partículas podem agir como núcleos de condensação das nuvens podendo afetar estes mecanismos. Assim, estas emissões podem modificar os padrões de precipitação regional e global tanto quanto o albedo (Logan et al, 1993).

Segundo Lioussé (1993), as altas temperaturas e incidência de radiação solar nos países tropicais favorecem a ocorrência das reações fotoquímicas. A presença de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos e de óxidos de

nitrogênio (NO_x), durante uma queimada, podem favorecer a formação de ozônio conforme as reações:

Embora o ozônio não seja um produto diretamente emitido pelas queimadas, seus precursores químicos, monóxido de carbono, metano, hidrocarbonetos, e óxido de nitrogênio, são produzidos em grandes concentrações durante a queima da biomassa. Estes gases quimicamente ativos afetam a capacidade oxidativa da atmosfera, conduzindo à formação de ozônio na troposfera. As estimativas mostram que a contribuição das queimadas podem representar até 38% da produção global de ozônio troposférico (Levine, 1995).

Regionalmente, a presença de ozônio também aumenta o poder oxidante da atmosfera. Longe das fontes (baixa concentração de NO e portanto baixa regeneração de OH), os mecanismos intermediários da reação (2), indicam que a produção de ozônio pela via do metano, propicia a destruição dos radicais OH. Por consequência, todos os compostos atmosféricos cujo desaparecimento longe das fontes é comandado pela presença de OH, podem aumentar seu tempo de permanência na atmosfera global.

1.5 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O material particulado se refere a qualquer substância (exceto água pura), que existe como líquido ou sólido na atmosfera que, sob condições normais é de dimensão microscópica ou submicroscópica mas maior do que as dimensões moleculares ($2 \text{ \AA}$). Entre os constituintes atmosféricos, o material particulado é único em sua complexidade. Ele resulta não só apenas das emissões diretas, mas também das emissões de certos gases que, ou se condensam como partículas ou sofrem reações químicas se transformando em espécies que condensam como uma partícula. Uma completa descrição das partículas atmosféricas requer especificação não só da sua concentração, mas também do seu tamanho, composição química, fase que se encontra e morfologia.

As partículas menores de $2,5 \text{ \mu m}$ são geralmente chamadas de partículas finas e as maiores, de partículas grossas. Os aerossóis atmosféricos consistem

de partículas de poucos nanômetros a centenas de micrômetros. Os aerossóis podem ser classificados como primários e secundários. Os aerossóis primários são aqueles que são emitidos na forma particulada, diretamente das fontes, tais como poeiras decorrentes de vento ou partículas de fumaça emitidas de uma chaminé. As partículas secundárias são aquelas produzidas na atmosfera, por exemplo pelas reações em fase gasosa que geram espécies condensáveis. Embora as partículas primárias possam ser de todos os tamanhos, as secundárias são principalmente partículas submicrométricas pois se originaram de materiais da fase gasosa por condensação.

Uma vez que os aerossóis estão na atmosfera, seu tamanho, número e composição química são mudados por diversos mecanismos até serem removidos.

As partículas finas e grossas são originadas, transformadas e removidas da atmosfera por diferentes mecanismos; requerem diferentes técnicas de controle, possuem diferentes composições químicas e diferentes propriedades ópticas.

Um diagrama do trato respiratório humano é apresentado na Figura 3. As partículas maiores, se inaladas são removidas pelo trato respiratório superior. O sistema respiratório do nariz através da região traqueobronquial é coberta com uma camada de muco, o qual se move continuamente para cima pelo movimento dos cílios; as partículas grandes se depositam no muco, são levadas para cima, e são enfim engolidas. Por outro lado, as partículas provenientes das emissões de combustão fóssil e das conversões gás-partículas são geralmente muito menores (menos que $2,5\ \mu\text{m}$) e caem na faixa de tamanho chamada respirável e estas partículas podem alcançar a região alveolar onde ocorre a troca de gases e que não é coberta pela camada de muco; ali o tempo de permanência das partículas é maior que no trato respiratório superior, e assim

Figura 3. Diagrama esquemático do sistema respiratório humano (Brimblecombe, 1986).

os efeitos na saúde podem ser maiores. Além do mais, partículas menores podem conter mais espécies tóxicas do que as partículas maiores.

As partículas finas com diâmetros menores de $2,5\ \mu\text{m}$ não são apenas de grande preocupação pelo ponto de vista de deposição no trato respiratório, mas, elas são responsáveis também pelo maior espalhamento de luz, isto é, pela redução da visibilidade. Assim, um melhoramento na visibilidade em áreas poluídas provavelmente é também acompanhada pela redução da quantidade total do particulado encontrado na região alveolar do sistema respiratório (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

1.6 AEROSSÓIS DE ÁREAS REMOTAS

Estudos sobre aerossóis oriundos de áreas remotas tem recebido muita atenção nas últimas décadas. Entretanto, o conhecimento da composição química do aerossol atmosférico em escala global é ainda limitado. Em áreas em que o aerossol marinho predomina e em áreas continentais remotas, muitos estudos tem sido realizados.

Segundo Artaxo e Maenhaut (1988), o aerossol coletado na Bacia Amazônica é muito diversificado em morfologia e no tipo das partículas. Pólenes, fragmentos de folhas, fungos, e outras partículas podem ser diferenciadas uma das outras. Estas partículas consistem principalmente de matéria orgânica, mas também contém quantidades pequenas de K, S, Ca, Cl, P e Na.

A vegetação não é apenas uma fonte de aerossóis, durante a queima de florestas, talvez mais importante seja a emissão contínua dos aerossóis pelas plantas.

1.7 FATORES QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DOS AEROSSÓIS

Os aerossóis podem afetar a saúde humana, a visibilidade e o clima em geral. A concentração, o tamanho e a composição química de suas partículas são geralmente os fatores mais importantes para determinar tais efeitos.

Uma curva típica da deposição dos particulados em função do tamanho da partícula é mostrada na Figura 4, para partículas esféricas de uma dada densidade. As partículas pequenas são removidas pelo movimento Browniano, enquanto as maiores se depositam. O mínimo na curva de eficiência resulta porque a intensidade do movimento Browniano aumenta para as partículas menores, enquanto a remoção por sedimentação e deposição inercial aumenta com o tamanho da partícula. Os efeitos fisiológicos das partículas depositadas são determinados pela composição química.

O espalhamento de luz pelas partículas pequenas é também uma função do tamanho. Na Figura 5, a luz espalhada por unidade de massa de aerossol é mostrada como função do diâmetro da partícula para comprimentos de ondas na faixa do visível. A eficiência máxima de espalhamento de luz corresponde ao tamanho da partícula na mesma ordem do comprimento de onda da luz incidente. Os processos que conduzem ao acúmulo das partículas nesta faixa produzem as mais severas degradações da visibilidade. Tais processos dependem da composição química do sistema, o qual também determina o índice de refração, que é um outro fator importante no espalhamento e absorção de luz (Friedlander, 1977).

Figura 4. Gráfico da curva da deposição das partículas em função do diâmetro das partículas (Friedlander, 1977).

FIGURA 5. Gráfico da eficiência de espalhamento de luz em função do diâmetro da partícula (Friedlander, 1977)

1.8 SMOG FOTOQUÍMICO

Considerando o conhecimento atual nas áreas da química e física da atmosfera, a troposfera pode ser imaginada como um agrupamento tridimensional de reatores fotoquímicos interligados. Na parcela de ar que constitui qualquer um dos reatores (que pode ser imaginada como uma câmara de reações), a quantidade de matéria emitida das fontes naturais e antropogênicas ou, transportada dos reatores contíguos por difusão, está em equilíbrio dinâmico com a quantidade de matéria removida por deposição ou transferência para os outros reatores. A exposição à radiação solar compreendida entre 290 e 430 nm das substâncias orgânicas e óxidos de nitrogênio (principalmente NO e NO₂), geralmente indicados como NO_x, presentes nos reatores é suficiente para iniciar uma série de reações capazes de oxidar um elevado número de poluentes primários emitidos para a troposfera.

Em condições meteorológicas favoráveis, como aquelas caracterizadas por uma intensa radiação solar, temperatura e ventos moderados, típicos das regiões e períodos de alta pressão, uma fração dos poluentes primários é convertida em oxidantes fotoquímicos e compostos ácidos, segundo um complexo esquema de reações. Se tais condições meteorológicas perduram por períodos superiores a alguns dias, pode ocorrer um “episódio” de *smog* fotoquímico caracterizado por altas concentrações de : ozônio, peroxiacetilnitrato (PAN), aldeídos, peróxido de hidrogênio, ácidos nítrico e sulfúrico e materiais particulados constituídos de sulfatos, nitratos e orgânicos.

Durante episódios de *smog* fotoquímico os níveis de poluentes secundários podem atingir valores de 10 a 50 vezes daqueles existentes em áreas remotas e, a exposição a este tipo de poluição pode causar patologias agudas e crônicas no homem e nos animais, danificar o metabolismo das plantas e provocar o deterioração de materiais. Devido ao elevado número de parâmetros físicos e químicos em questão, é difícil prever a evolução espaço-

temporal dos fenômenos, sem o uso de sofisticados modelos capazes de estabelecer os fenômenos de dispersão, reatividade e deposição de todas as espécies envolvidas do ciclo fotoquímico. Em geral pode-se afirmar que os mais altos níveis de poluentes fotoquímicos são mais frequentemente observados nas zonas de pouco vento e a distâncias variáveis entre 20 e 200 km das fontes de emissão. A máxima concentração destes oxidantes é normalmente atingida ao meio-dia e nas primeiras horas do período da tarde. No entanto, muitos oxidantes fotoquímicos podem ser transportados a distâncias superiores a 200 km, agindo assim como agentes multiplicadores do *smog* fotoquímico no espaço e no tempo (Ciccioli e Cecinato, 1992).

1.9 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

É de interesse o conhecimento detalhado dos componentes orgânicos associados ao material particulado do ar para avaliar a reatividade fotoquímica da atmosfera, o transporte das massas de ar e a contribuição das fontes de emissões naturais e antropogênicas, na quantidade de matéria orgânica que pode ser introduzida no trato respiratório.

Além dos alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) é muito importante conhecer os níveis alcançados nas partículas em suspensão dos nitro-HPAs, em particular o 2-nitrofluoranteno e 2-, 1-nitropireno, desde que eles não só fornecem informações sobre como as fontes antropogênicas podem contribuir, mas também são úteis para avaliar os processos fotoquímicos que estão ocorrendo na atmosfera.

Uma outra importante razão para o monitoramento desses nitro-HPAs é que eles respondem positivamente aos testes de mutagenicidade utilizando *Salmonella typhimurium*.

Para verificar a formação desses compostos e estabelecer o seu transporte na camada limite atmosférica, 2 sítios urbanos, 1 suburbano e 2 florestais foram estudados.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

1.10 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal do trabalho é determinar as concentrações dos nitro-HPAs, principalmente 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno visando a avaliação da contribuição antropogênica e fotoquímica, no estudo dos processos responsáveis pela presença destes nitroarenos na atmosfera em sítios com diferentes características, comparando os resultados obtidos nos centros urbanos (emissões diretas e concentrações altas de HPAs) e na floresta Amazônica (possível emissão durante a queima de biomassa).

Particularmente útil foi o conhecimento das concentrações e composição dos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs associados ao material particulado. Este conhecimento fornece informações sobre as principais fontes de emissão dos particulados nos vários sítios, a contribuição relativa das emissões naturais e antropogênicas e o tempo de residência das partículas.

Outro objetivo é desenvolver uma metodologia analítica seletiva e sensível para a separação dos nitro-HPAs da fração orgânica original.

CAPITULO 2. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS HPAs E NITRO-HPAs

2.1 INTRODUÇÃO

Os HPAs são formados durante a combustão incompleta de materiais orgânicos como : carvão, óleos, madeira, gasolina e óleo *diesel*.

As maiores fontes de HPAs em países desenvolvidos incluem: aquecimento residencial pelo carvão ou lenha, queima de florestas para usos agrícolas, produção do coque e alumínio, e exaustão dos motores dos veículos. Já foram encontrados 106 diferentes HPAs provenientes da queima do alcatrão de hulha, 280 em fumaça de cigarro, 146 em exaustão de veículos, 108 em exaustão de óleo combustível e 150 em amostras de óleo mineral (Grimmer, 1983).

A Figura 6 apresenta as estruturas dos 16 HPAs identificados pela Agência Ambiental Americana como poluentes prioritários (Wise et al, 1993). Os HPAs assinalados são considerados pela agência americana como agentes carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Nos Estados Unidos em 1989, as emissões de veículos responderam pela presença de até 35% dos HPAs totais, a produção de alumínio e queimas de florestas por 17% cada, o aquecimento residencial, coqueria, geração de energia e incineração corresponderam respectivamente a 12, 11, 6 e 3% da emissão anual total (Khalili, et al., 1995).

Embora o mecanismo de formação dos HPAs seja complexo e variável, uma clara sequência de reações foi determinada. O mecanismo de formação dos HPAs envolve a produção de radicais livres pela pirólise ($\sim 500-800^{\circ}\text{C}$) dos hidrocarbonetos em chama redutora. Os fragmentos de C_2 , como os de C_1 e radicais maiores, se combinam rapidamente nesta atmosfera para formar moléculas condensadas. Ao se resfriar, esses HPAs se condensam em substratos particulados. A Figura 7 abaixo mostra como exemplo o mecanismo de formação do benzo(a)pireno proposto por Badger em 1962 (Finlayson-Pitts, 1986).

FIGURA 7. Mecanismo de formação do benzo(a)pireno segundo Badger (1962) (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

2.2 FONTES TECNOLÓGICAS E NÃO TECNOLÓGICAS DE EMISSÕES DOS HPAs

Como fontes não tecnológicas, as combustões sem controle, por exemplo as queimadas, produzem grande quantidade de HPAs, embora dados confiáveis sobre as taxas de emissão destas espécies ainda não estão disponíveis.

Grandes quantidades de HPAs são geradas em muitas atividades tecnológicas que prevalecem na sociedade atual. A contribuição de uma determinada fonte para a ocorrência de HPAs em um determinado local depende de muitos fatores incluindo geografia, urbanização e clima.

Fontes de emissão antropogênicas podem ser separadas em fontes móveis ou estacionárias. Na categoria de fontes móveis, o maior emissor é o convencional automóvel a gasolina, embora todos os veículos contribuam para o aumento do HPA atmosférico. Na categoria de fontes estacionárias, uma variedade de processos pode ser incorporada, como geradores de calor e energia, queima de lixo e atividades industriais. Fontes de emissão em ambientes internos também já foram determinadas.

2.3 ASPECTOS FÍSICOS DOS HPAs

A presença de aerossóis na atmosfera, mesmo em áreas bem remotas dos centros urbanos é já bem conhecida (Ciccioli et al. 1994; Jaffrezo et al. 1993).

Apesar dos HPAs representarem apenas uma pequena fração do material particulado total, estas espécies constituem uma porção muito importante com relação à saúde humana. Devido aos seus altos pontos de fusão e ebulição os HPAs estão fortemente ligados ao material particulado, embora não seja conhecido ainda o modo como ocorre esta ligação (NAS, 1972).

Como todo HPA está relacionado à combustão, provavelmente esta espécie é emitida como vapor, da zona de queima. Em uma chaminé ou tubulação de escape, este material se resfriará e condensará nas partículas existentes ou formará outras pequenas partículas. Se entra na atmosfera como vapor, será adsorvido nas partículas durante a condensação. De fato, pequenas partículas na atmosfera agem como centros de nucleação na formação de partículas de HPA quando tais vapores estão supersaturados.

Como os HPAs estão misturados na atmosfera, estes se espalham, entre as partículas de variados tamanhos por processos de colisão. Estas partículas são então dispersas no ar por turbulência e podem ser transportadas a grandes distâncias pelos ventos. Eventualmente são retiradas da atmosfera por sedimentação ou pela chuva. Todos os fatores que envolvem o tempo de residência dos aerossóis atmosféricos são importantes ao se considerar a saúde humana. Os processos de colisão mudam o tamanho original das partículas que contêm os HPAs, e o transporte tende a dispersá-las em grandes áreas. A dispersão tende a diluir os HPAs em relação aos locais onde foram emitidos, mas por outro lado tende a levá-los para áreas remotas das fontes de emissão onde podem ser condensados e se tornar prejudiciais à saúde (NAS, 1972).

Alguns estudos indicaram que 75% em peso de certos HPAs foram associados ao material particulado menor de $2,5\ \mu\text{m}$. Problemas existem ao se determinar o tamanho destes aerossóis associados ao HPA pelo fato de que, devido a alta volatilidade, os HPAs podem ser perdidos nas amostragem.

Os mecanismos de adsorção do HPA nas partículas tem sido estudados. Pensa-se que o benzo(a)pireno e outros arenos devam estar adsorvidos na superfície da fuligem por pontes de hidrogênio (NAS, 1972).

Jaffrezo et al. (1993) consideram que os HPAs são bons traçadores dos materiais emitidos por fontes antropogênicas remotas. Com alguns HPAs específicos, é possível diferenciar as fontes de emissão. Tem sido mostrado também que os valores das razões entre alguns HPAs reativos e a concentração total de HPAs podem indicar o tempo de permanência destes HPAs na atmosfera, associando a origem das massas de ar que o transportam com a fonte de emissão e o local de amostragem.

Uma vez que os HPAs são emitidos, eles estão sujeitos à uma variedade de processos através dos quais sua distribuição, remoção, transporte e degradação podem ocorrer. Assim, a quantidade e distribuição de HPAs

atmosféricos é dependente não apenas da magnitude das emissões, mas também da estabilidade dos HPAs na atmosfera. Os fenômenos que envolvem os HPAs podem ser resumidos assim:

- a) remoção por deposição seca ou úmida
- b) transporte atmosférico e dispersão pelas massas de ar, turbulência e convecção
- c) degradação atmosférica ou conversão por reações químicas ou fotoquímicas
- d) conversões entre as fases gasosas e particuladas pela mudança de fase governadas por equilíbrios.

Entre as transformações fotoquímicas, tem sido considerado como processo mais importante aquele que ocorre com os HPAs em ambas as fases. Apesar das taxas de degradação pela fotólise de diferentes HPAs mostrarem grande variação, a extensão desta transformação é fortemente influenciada pela natureza do substrato na qual eles estão adsorvidos (Pitts et al., 1985a).

As reações químicas dos HPAs com os NO_x são particularmente importantes desde que estes óxidos são geralmente emitidos simultaneamente com os HPAs pelas fontes de combustão e podem resultar na conversão de HPAs não carcinogênicos em nitro-HPAs carcinogênicos. Além do mais, a reação pode ser facilitada pela acidez da superfície onde é adsorvido, particularmente na presença de ácido nítrico.

Os HPAs ao serem depositados em certos substratos e expostos aos gases NO₂ e HNO₃ podem reagir formando mono e dinitro-HPAs. Foi demonstrado, em condições simuladas de laboratório, que perileno (promutagênico fraco) e pireno (não mutagênico) foram convertidos em 3-nitroperileno (reação lenta) e em 1-nitropireno, ambos considerados mutagênicos diretos (Finlayson -Pitts et Pitts, 1986).

Atmosferas poluídas podem conter níveis significativos de radicais NO₃ (430 ppt), os quais, juntamente com NO₂ estão em equilíbrio com N₂O₅ gasoso.

Enquanto o radical NO_3 tem baixa reatividade, estudos demonstraram que o N_2O_5 é um agente nitrante potente para certos HPAs.

Ao estudar a composição do material orgânico adsorvido nas partículas de ar, pode-se distinguir os componentes de origem antropogênica (os quais, devido ao seu longo tempo de vida na troposfera, estão sujeitos ao transporte) dos emitidos para atmosfera em consequência de atividades biogênicas.

Os HPAs podem ser nitrados, nitrosados, ou oxidados em tais reações. A nitração dos HPAs emitidos por fontes de combustão ocorre tanto na fase gasosa como em partículas. Pitts e colaboradores (1978) demonstraram que essas reações são importantes porque alguns nitro-HPAs nas amostras ambientais podem ser artefatos de amostragem formados pela nitração do HPA coletado no filtro durante o período da amostragem.

2.4 2-NFa E 2-NPi

A presença destes nitro-HPAs formados por reações fotoquímicas foi observada pela primeira vez em amostras coletadas em Los Angeles em 1985. A presença inesperada do fluoranteno e pireno tendo um grupo funcional na posição 2, não justificada por nenhuma das fontes presentes naquela área, sugeriu que um mecanismo similar àquele proposto pela conversão do tolueno em nitro-tolueno poderia servir para explicar as suas formações no ar. De acordo com o mecanismo, a adição do radical OH na posição de maior densidade eletrônica é seguida pelo ataque do NO_2 na posição 2, e a perda de uma molécula de água conduz ao produto final. Essa sequência de reações ocorre na fase gasosa e apenas após a formação dos nitroarenos é que eles são depositados nas partículas por adsorção (Ramdhal et al., 1986).

Abaixo as fontes principais de radicais OH em atmosferas urbanas são apresentadas (Seinfeld, 1989).

a. Dissociação fotoquímica do ozônio

b. Dissociação fotoquímica de aldeídos

c. Dissociação fotoquímica do ácido nitroso

Estudos simulando atmosferas utilizando câmaras de teflon (Pitts et al. 1985a,b) mostraram que existem no mínimo três mecanismos para a formação de nitro-HPAs durante o transporte e a amostragem. Estes seriam:

a) nitração do HPA pelo NO_2 na presença de traços de HNO_3 ou por HNO_3 apenas,

b) nitração do HPA pelo N_2O_5 à noite

c) reação de adição, diurna, dos radicais OH com HPAs, seguida pela reação do NO_2 com o intermediário OH-HPA produzindo os nitro-HPAs.

Ramdhal e colaboradores (1986) quantificaram os mononitro-HPAs presentes em amostras coletadas em vários sítios nos Estados Unidos e Europa, durante o inverno e o verão utilizando diferentes métodos de amostragens, incluindo amostradores de grande volume, precipitadores eletrostáticos e coletas em sacos de teflon. Em todas as amostras, o 2-NFa foi o nitroareno mais abundante. Como o 2-NFa e o 2-NPi nunca foram detectados em emissões diretas, a presença deles se deve provavelmente a resultados de transformações atmosféricas dos precursores Fa e Pi.

A reação do pireno com $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$ sob condições típicas de filtração utilizando amostrador de grande volume, produz 1-NPi, e, nas mesmas condições, com o Fa, a nitração eletrofílica produz 3-NFa. Outra espécie nitrogenada presente à noite que pode formar nitro-HPAs durante a amostragem é o N_2O_5 . Os nitroarenos, entretanto, produzidos pelas reações dos Fa e Pi adsorvidos, com N_2O_5 são : 1-NPi, 1-,3-,7-, 8-NFa. Este estudo confirmou que 2-NFa e 2-NPi são produtos de transformações atmosféricas. Enquanto que a reação em fase gasosa do N_2O_5 com Fa é uma possível via de formação do 2-NFa, a mesma reação em fase gasosa com Pi não produziu 2-Npi (Pitts, 1987).

Um mecanismo de reação envolvendo a adição inicial do radical OH na posição 1 do pireno, é proposto para explicar a formação do 2-NPi (Nielsen, 1984 e Pitts et al., 1985b). O mesmo esquema utilizado para o Fa conduziria à formação do 2-NFa se o ataque inicial do radical OH ocorresse na posição 3. Igualmente, o ataque do radical OH na posição 1 também formaria 2-NFa. Já o ataque na posição 8, o segundo sítio mais reativo para a nitração eletrofílica, produziria 7- e 8-NFa. O ataque na posição 7, conduziria também ao 8-NFa. Assim, o ataque do radical OH na posição 2 seguido pela adição de

NO_2 não ocorre desde que isto conduziria à formação de 1- e 3-NFa, e esses isômeros não foram observados.

Se as reações na fase gasosa do Fa e Pi com os radicais OH são processos importantes na produção de isômeros nitrados do Fa e Pi presentes no material particulado, então os isômeros observados como produtos na câmara de reações deveriam estar presentes no material particulado ambiental, assumindo que processos similares para esses nitro-HPAs possam ocorrer na câmara e na atmosfera.

Desde que as reações em fase gasosa do Fa com N_2O_5 e radicais OH são possíveis fontes de 2-NFa, é interessante avaliar a importância atmosférica destas duas reações. Em tal avaliação é necessário considerar a importância relativa destas vias de reação do radical OH e N_2O_5 como: a) processos de perda de Fa e b) vias de formação de 2-NFa.

Dados cinéticos para as reações do N_2O_5 e radicais OH com Fa e Pi não são disponíveis. Entretanto, a constante da velocidade do radical OH pode ser estimada em cerca de 5×10^{-11} $\text{cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{segundo}$ (Pitts et al., 1985a). Para as reações em fase gasosa do N_2O_5 com HPA, a única constante de velocidade disponível é para o naftaleno (Naf) de $(2 - 3) \times 10^{-17}$ $\text{cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{segundo}$. A correspondente reação em fase gasosa com Fa é provável que tenha constante de velocidade igual ou maior. Assim, utilizando uma concentração média de 1×10^6 $\text{molécula}/\text{cm}^3$ durante as horas do dia para os radicais OH e, 2×10^{10} $\text{molécula}/\text{cm}^3$ durante as horas do dia para N_2O_5 , os tempos de vida do Fa devido à reação com radicais OH e com N_2O_5 podem ser estimados de 6 horas e 7 semanas, respectivamente.

O produto destas reações, entretanto, depende da via de formação do 2-NFa. A reação em fase gasosa do N_2O_5 com Naf produz 25% de nitronaftalenos. Ao assumir que a constante de reação e a produção de 2-NFa da

reação em fase gasosa do N_2O_5 com Fa são idênticas às reações do Naf, então para uma concentração ambiental noturna de N_2O_5 de 2×10^{10} moléculas/cm³, a taxa de formação de 2-NFa é $1 \times 10^7[Fa]$ /segundo. Isso corresponde à taxa de conversão do Fa na fase gasosa à 2-NFa de 0,04 % / h. Se não há perda de 2-NFa nas paredes da câmara, a velocidade da reação do radical OH na fase gasosa com Fa é estimada em 0,5 %/h. Com os dados acima, a taxa de formação do 2-NFa para uma concentração diurna de radicais OH de 1×10^6 molécula /cm³, é, cêrca de $2 \times 10^{-7}[Fa]$ / segundo, correspondendo à conversão de 0,07 % / h do Fa da fase gasosa ao 2-NFa. Assim, com os dados cinéticos apresentados, os dois mecanismos de formação do 2-NFa podem ser considerados as vias de formação de 2-NFa. Em contraposição, no caso do pireno, a reação com N_2O_5 não conduziu à formação do 2-NPi.

Outros estudos também realizados em câmaras de teflon (Atkinson et al., 1990) confirmam que a formação de 2-NPi em sistemas N_2O_5 - NO_3 - NO_2 -ar só será significativa quando a reação for iniciada pelo radical OH. Neste estudo observando também tais reações com naftaleno, os autores consideram que embora nenhum dado cinético da reação do Fa ou Pi com N_2O_5 esteja disponível, naftaleno e fluoranteno apresentam comportamentos cinéticos equivalentes sugerindo que no mesmo sistema N_2O_5 - NO_3 - NO_2 -ar, o intermediário fluoranteno- NO_3 se dissocia ou reage exclusivamente com NO_2 formando 2-NFa e outros produtos.

CAPÍTULO 3 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE

3.1 INTRODUÇÃO

Amostradores de grande volume utilizando apenas um filtro sob condições de operação otimizadas (fluxo igual a 1,2-1,7 m³/min) são recomendados pela Agência Americana de Proteção Ambiental como método de referência para análise de material particulado atmosférico. Estes amostradores tem larga aplicação na coleta de compostos orgânicos. Entretanto, em amostragens longas, alguns compostos mais voláteis podem ser dessorvidos das partículas comprometendo assim a qualidade dos dados obtidos.

Cartuchos de amostragens, espumas de poliuretano e resinas de adsorção são capazes de coletar espécies moleculares e podem ser usados para amenizar essas perdas. Os amostradores de grande volume tem sido aplicados na coleta de particulados para a análise e identificação de compostos de ~C₁₀ à C₃₅ (Lamb et al. 1980). Os filtros utilizados podem ser de fibra de vidro, fibra de quartzo, papel Whatman-41, papel de celulose e teflon. Nos últimos anos, somente filtros de fibra de quartzo e de teflon estão sendo utilizados.

A determinação dos HPAs é por muitas razões uma tarefa difícil devido às baixas concentrações em que ocorrem, à instabilidade química e aos diferentes graus de volatilidade de alguns compostos. Por um lado, geralmente um grande volume de ar é necessário para detectar HPAs pelos métodos analíticos disponíveis. Por outro lado, em longas coletas é favorecida a formação de artefatos devido às reações químicas durante a amostragem.

Na literatura é mencionado que alguns HPAs distribuídos em suportes fibrosos ou partículas finas, evaporam à temperatura ambiente quando submetidos

à um fluxo de ar, mesmo tendo pontos de ebulição altos. Isto ocorre mesmo quando são dissolvidos em agentes impregnantes voláteis, tais como parafina. Deste modo em períodos longos de amostragem, HPAs com pressão de vapor relativamente altos podem se desprender (*Blow off Effect*), e esse efeito pode depender da temperatura em que se encontra o filtro (Konig et al., 1980).

Estudo feito por Miguel et al. (1986) expondo amostras à um fluxo de ar livre de partículas mas não de gases reativos (para medir perdas devido às reações químicas) e ar puro, livre de partículas e de gases reativos (para medir perdas por dessorção) num amostrador de grande volume por seis horas, mostrou que em amostras ambientais algumas espécies foram parcialmente perdidas devido às reações químicas, e outras, foram perdidas por motivos não especificados.

3.2 AMOSTRAGEM NA FLORESTA

Em Alta Floresta, município da região norte do Estado de Mato Grosso (Figura 8) o material particulado total foi coletado em filtros de fibra de quartzo Pallflex (20x25 cm) usando um amostrador de grande volume (Sierra Andersen, Atlanta, GA, USA). O tempo de amostragem foi de 12 horas, das 7:00 às 19:00 hs e das 19:00 às 7:00hs, começando dia 29/08/93 e terminando dia 8/09/93. Estes filtros foram utilizados sem extração prévia. Todos os filtros foram pesados antes e depois do uso. Após amostragem, os filtros foram estocados a -100 C.

FIGURA 8. Mapa do Brasil. Em destaque os sítios amostrados: São Paulo (SP) e Alta Floresta (MT)

Em Castelporziano (Figura 9), zona florestal na costa do mar Tirreno (30 km de Roma) as amostras foram coletadas no período de 3 a 10 de agosto de 1993 e 23 a 27 de agosto de 1994, utilizando um amostrador de grande volume que seleciona partículas menores de 10 μm .

3.3 AMOSTRAGEM EM ÁREAS URBANAS E SUBURBANA

O material particulado do ar, de Nápoles, Montelibretti (Figura 8) e de São Paulo (Figura 9), foi coletado em filtros de fibra de quartzo QMA (20x25 cm) usando um amostrador de grande volume que seleciona partículas menores de 10 μm (Sierra Andersen, Atlanta, GA, USA). Em Montelibretti (área suburbana à 30 km de Roma) algumas amostragens foram realizadas utilizando espumas de poliuretano (PUFs) Sierra Andersen (densidade= 25 kg/m^3 , 20x20 cm, 5 cm de espessura), localizadas no amostrador logo após o filtro de quartzo.

Os filtros do material particulado de São Paulo foram coletados numa estação amostradora da CETESB no bairro de Cerqueira César, localizada na zona oeste, durante 12 horas das 9:00 às 21:00 hs. O período de amostragem foi de 10/08/94 à 14/08/94.

Os filtros de Nápoles (costa oeste da Itália) foram coletados durante um incidente ambiental (durante uma descarga de soja no porto) nos dias 15, 16 e 21 de dezembro de 1993. Todos os filtros foram utilizados sem extração prévia, e foram pesados antes e depois do uso. Após amostragem, os filtros foram estocados a -10°C.

Figura 9. Mapa da Itália e da região de Roma, apresentando os sítios amostrados

3.4 EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA A VERIFICAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ARTEFATOS

O trabalho de amostragem dos HPAs é às vezes complicado pelo fato de que muitos HPAs tem pressão de vapor muito alta, sugerindo a possibilidade da ocorrência de artefatos devido a volatilização. Além deste problema, existe a possibilidade que a integridade da amostra coletada possa ser alterada pela reação do HPA com espécies reativas, tais como O_3 e HNO_3 (Coutant et al., 1988).

Alguns experimentos foram realizados para observar a formação dos nitroarenos 2-NFa e 2-NPi no momento da amostragem.

Experimento 1. Metade de um filtro de fibra de quartzo branco foi contaminado com 3 ml de uma solução 2 ppm de pireno deuterado. Após a evaporação do solvente o filtro foi submetido a 48 horas de amostragem na estação piloto de Montelibretti, sendo então o material particulado extraído e analisado. Não foram detectados nitroarenos deuterados.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Experimento 2. Um filtro de fibra de quartzo foi submetido a amostragem por 12 horas. Metade deste filtro foi levada à extração e a outra metade foi contaminada com 3 ml de uma solução de pireno deuterado 2 ppm. Outro filtro branco foi colocado em cima dessa metade e mais 12 horas de amostragem foram seguidas. Nas análises, não foram identificados nitroarenos deuterados.

Experimento 3. Após 24 horas de amostragem, um filtro foi cortado ao meio e metade foi levada à extração. Um outro filtro branco foi colocado em cima da metade remanescente e depois de mais 24 horas de passagem de ar atmosférico do qual as partículas foram previamente filtradas, este filtro foi também extraído.

Pela comparação das análises dos extratos das duas metades concluiu-se que não houve formação de artefatos.

3.5. REAGENTES

Foram utilizados diclorometano (DCM), cicloexano, acetona, água, dimetilsulfóxido (DMSO), ortoterfenila, terfenilbenzeno, n-octano, de grau cromatográfico obtidos da Carlo Erba (Farmitália, Milano, Itália).

O 1-nitropireno deuterado procedente da Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) foi purificado de acordo com o método de Paputa-Peck et al. (1983); o 2-nitropireno foi obtido após repetida purificação de extratos obtidos de aerossóis e vapores emitidos por uma indústria de eletrodos de carbono. Os 1-, 3-, 7- e 8-nitrofluoranteno foram obtidos pela reação de fluoranteno com ácido nítrico concentrado (Kloetzel et al., 1985). Todos os isômeros foram separados por cromatografia a líquido em coluna de sílica pelo mesmo procedimento usado para as amostras do particulado descrito abaixo. O 2-nitrofluoranteno foi obtido pela reação do fluoranteno e N_2O_5 em solução de CCl_4 à $0^\circ C$ (Pitts et al., 1984). O isômero foi identificado pelo espectro de massa e comparado com espectro de RMN descrito na literatura (Paputa-Peck et al., 1983).

Os padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram obtidos da Alfa Products (Denvers, USA), e Jansen Chimica (Beerse, Bélgica).

3.6 EXTRAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO PARTICULADO

Vários métodos de extração do material orgânico particulado do filtro utilizado em amostradores de grande volume são encontrados na literatura, quase todos utilizando o aparato de Soxhlet. Já em 1978, Jager utilizou diclorometano que até hoje tem sido largamente empregado (Schuetzle et al., 1982; Pitts et al., 1985; Ciccioli et al. 1995; Arey et al. 1987; Zielinska et al. 1989; Nishioka et al., 1992; Kamens et al, 1994; Ciccioli et al, 1995).

Algumas extrações por ultrassom também com diclorometano são recomendadas (Nielsen, 1983; Grosjean, 1983; Bayona et al, 1994; Nielsen et al, 1984).

A acetona como solvente de extração foi empregada por Moller et al. (1982), e o tolueno por Ramdhal et al. (1982). Algumas extrações foram feitas com benzeno e etanol (80:20 v/v) (Gibson, 1982) e benzeno e metanol (3:1) (Ciccioli, 1984; Liberti et al. 1984; Cecinato et al. 1985; Ciccioli, 1986; Ciccioli et al, 1989; Cecinato et al, 1992; Ciccioli et al, 1993).

Pitts et al. (1985a,b) usaram sucessivamente diclorometano e acetonitrila (24 horas cada solvente) para extração do material coletado em câmara de teflon. Materiais amostrados em espumas de poliuretano (*PUfs*) foram extraídos em Soxhlet utilizando CCl_4 por Sweetman et al. (1986).

O método de extração adotado no presente trabalho é o recomendado por Ciccioli et al, 1995. O material orgânico particulado foi extraído dos filtros de fibra de quartzo num Soxhlet por 24 horas (60 ciclos) com um volume de 150 ml de diclorometano como solvente para a extração líquida. Os componentes mais voláteis foram extraídos do *PUF* em banho de ultrassom usando porções de 400 ml de acetona como solvente durante períodos de 30 minutos, por duas vezes.

3.7 ETAPAS DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES PARA POSTERIOR ANÁLISE

Na primeira fase do estudo foi desenvolvida uma metodologia para a separação dos nitro-HPAs, dos hidrocarbonetos alifáticos, HPAs e HPAs oxigenados. Para testar este novo método, os extratos diclorometânicos dos filtros coletados em Castelporziano, Nápoles e de alguns coletados em Montelibretti, foram purificados por extração líquida em vez de fazer a purificação em coluna de sílica como descrito anteriormente na literatura (Ciccioli et al., 1986). Este novo método apresenta a vantagem de ser mais simples e rápida.

Após a primeira extração em Soxhlet, o diclorometano foi evaporado sob fluxo de N_2 à temperatura ambiente; depois o resíduo foi dissolvido em 1 ml de DMSO e submetido à uma extração líquido-líquido com 1 ml de n-hexano, por três vezes, para separar os componentes alifáticos. Então, 3 ml de água foram adicionados e porções de 1 ml de cicloexano, foram adicionados por três vezes, para separar os HPAs, os nitro-HPAs e os oxi-HPAs.

A fração de HPAs e derivados foi separada por cromatografia líquida de Alto Desempenho (CLAD) com cromatógrafo Varian modelo 5000 equipado com detector UV ajustado em 254 nm, utilizando uma coluna empacotada com sílica (Erba Carlo Erba, L=250 mm, D=4 mm, d=10 μ m).

A fim de se obter condições de retenção reprodutíveis, a coluna foi pré-lavada com diclorometano (20 min, 1,5 ml/min) e com n-hexano (10 min, 1,5 ml/min) antes de cada análise. O gradiente de eluição de n-hexano e diclorometano foi alterado à razão de 2% (v/v) por minuto para adequadamente os compostos de diferentes polaridades. Três frações foram coletadas: entre 30% e 54% de diclorometano obtém-se a primeira fração com os HPAs de fenantreno à

coroneno; os nitro-HPAs são obtidos com o diclorometano entre 55% e 75%; finalmente a última fração com os oxi-HPAs é eluída com o diclorometano acima de 75%. Esta metodologia foi testada e adotada devido a maior seletividade das classes químicas nas frações, possibilitando melhor separação dos compostos na etapa posterior, com menor número de compostos interferentes.

3.8 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO PARTICULADO

A espectrometria de massa tem sido usada na química analítica e, aplicada à pesquisa ambiental principalmente em conjunção com cromatografia a gás.

Ainda técnicas espectrométricas de massa acopladas a outros métodos tem fornecido alternativas para resolver problemas analíticos associados às análises de misturas orgânicas complexas (Simoneit, 1983). Dificuldades na especiação dos compostos orgânicos são devidas principalmente à alta complexidade das misturas e baixos níveis dos componentes de interesse presentes no ar. Uma quantificação exata deveria requerer a separação de todos os compostos. Na prática isto não é possível por que os métodos analíticos disponíveis não são tão eficientes para a completa separação de todos os componentes.

3.8.1 ALCANOS ALIFÁTICOS

A especiação dos hidrocarbonetos alifáticos do ar é provavelmente a única maneira de avaliar a contribuição relativa dos hidrocarbonetos naturais e antropogênicos.

Mais de 130 alcanos já foram identificados em amostras atmosféricas ambientais. Destes, cerca de 2/3 são encontrados na fase gasosa e 1/3 na fase particulada. Muitos têm sido encontrados em amostras de ambientes internos e, os

alcanos com alto número de carbonos nas moléculas são encontrados na chuva e na neve (Graedel et al., 1986).

Os alcanos são emitidos para a atmosfera por fontes naturais e antropogênicas, e são encontrados em aerossóis coletados em áreas marítimas, urbanas, florestais e remotas. Esta classe de compostos é apolar e estável quimicamente, de modo que pode ser mais facilmente quantificada do que outras classes orgânicas. É de conhecimento que o perfil de distribuição dos alcanos derivados de fontes biológicas mostra a predominância de n-alcanos com número ímpar de carbono, enquanto que aqueles derivados dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão) mostram o perfil sem a distribuição ímpar-par dos carbonos. Em função disto, os alcanos têm sido usados para explicar a origem dos aerossóis atmosféricos orgânicos (Simoneit, 1984). Estudos preliminares dos n-alcanos usando apenas informações do Índice Preferencial de Carbono (IPC) da fase particulada, mostraram que os n-alcanos são provenientes principalmente de duas fontes de emissão. Podem ser emitidos pelas plantas (partículas grossas) e por processos de combustão (partículas finas). A partição gás/partícula depende da temperatura e das pressões de vapor desses compostos que são apolares e semivoláteis. Logo que a temperatura aumenta, os alcanos mais leves (C_{26}) estão em maior concentração na fase gasosa. Consequentemente, os cálculos do IPC usando apenas a fase particulada tendem a ser subestimados, especialmente no verão. Esta conclusão de certo modo contradiz os resultados da distribuição por tamanho da partícula dos n-alcanos naturais e antropogênicos, nos quais os perfis de distribuição dos n-alcanos são alternados (ímpar-par) não apenas nas frações grossas, mas também nas frações das partículas finas. As distribuições de tamanho sugerem que os n-alcanos de origem biológica não são necessariamente produzidos por processos de agitação mecânica e que a combustão de biomassa

(especialmente pelas atividades humanas) também contribui para a presença dos alcanos nas partículas finas (Kadowaki, 1994).

Neste trabalho os alcanos C_{17} a C_{35} foram determinados quantitativamente e qualitativamente por um cromatógrafo a gás de alta resolução (CGAR/DIC) Carlo Erba (HRGC 5300 mega series) utilizando uma coluna capilar DB-5 (5% difenilsiloxano e 95% dimetilsiloxano, $L=60m$, $D=320\ \mu m$, $d=0,3\mu m$), equipado com um injetor na coluna e um detector por ionização de chama. O programa da temperatura do forno é descrito abaixo. -

Soluções de ortoterfenila (OTP) e terfenilbenzeno (TPB) foram usadas como padrões internos.

Programa - zonas de temperaturas do forno			
Nível	Temp. inicial	Taxa ($^{\circ}C/min$)	Temp. Final
1	40	20	160
2	160	2	280

3.8.2 HPAs

O principal problema para a determinação dos HPAs é a complexidade das matrizes orgânicas, isto é, a presença de muitas substâncias interferentes que, tendo comportamento físico e químico similar aos HPAs, não podem ser completamente removidos pelos repetidos procedimentos de extração e purificação. A identificação e quantificação requerem portanto o uso de métodos que simultaneamente fornecem alta resolução e seletividade na resposta.

O uso da cromatografia a líquido de alto desempenho e Cromatografia a gás, associado aos diferentes sistemas de detecção, tem sido citado na literatura. A combinação de várias técnicas tem sido proposta (Castello, 1993). Alguns

HPAs têm sido também determinados por eletroforese capilar por Nie, (1993) e Terabe (1993).

Neste trabalho, os HPAs foram identificados e quantificados por um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard (modelo 5890) acoplado a um detector seletivo de massas (modelo 5970B, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA). As separações foram feitas num capilar de sílica fundida HP-1, descrito abaixo. O programa de temperatura do forno utilizado foi de 80 à 280°C.

Programa - zonas de temperaturas do forno			
Nível	Temp. inicial	Taxa (°C/min)	Temp. Final
1	80	20	200
2		4	270
3		5	280

3.8.3 Nitro-HPAs

Muitos estudos têm sido direcionados para a caracterização química de componentes orgânicos do material particulado do ar com ênfase nas espécies que possam contribuir para a atividade mutagênica observada. Os nitro-HPAs têm sido identificados com várias técnicas analíticas espectrométricas (Agostino et al., 1982).

Quanto às colunas, a capilar tem sido a mais usada para separar os nitro-HPAs por causa de sua alta eficiência e baixa atividade. Colunas longas (60 metros) cobertas com uma fase líquida de baixa polaridade (DB-5) ou levemente polar (DB-17), e capilares curtos (17 metros) podem também oferecer uma separação satisfatória dos nitroarenos (Ciccioli e Cecinato, 1992).

Neste trabalho a quantificação e identificação dos nitro-HPAs foi feita por CG/EM utilizando o mesmo cromatógrafo a gás utilizado para os HPAs. As separações foram feitas numa coluna capilar de sílica fundida HP-1 (94% polimetilsiloxano, 5% fenilsiloxano e 1% vinilsiloxano; L=25m, d=0,33mm), fornecida pela J&W Co. (Rancho Cordoba, CA, USA). O programa de temperatura do forno foi de 25 a 270°C. Na determinação dos compostos nitrados, o pico molecular (M^+) e quatro outros dos íons mais característicos formados pelas fragmentações ($[M-NO]^+$, $[M-NO_2]^+$, $[M-HNO_2]^+$ e $[M-CHNO_2]^+$) foram monitorados. Abaixo o programa de temperatura do forno utilizado.

Programa - zonas de temperaturas do forno			
Nível	Temp. inicial	Taxa (°C/min)	Temp. Final
1	25	20	160
2		4	280

3.8.4 Oxi-HPAs

Por causa da falta de conhecimento completo sobre a mutagenicidade atribuída aos compostos polares e moderadamente polares do material orgânico particulado ambiental, grande interesse existe em estudar os oxi-HPAs. A CG/EM também tem sido utilizada para a sua determinação desde que são divididos em várias classes de compostos: cetonas-HPAs, quinonas, anidridos, cumarinas e aldeídos (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

Neste trabalho a fração dos oxi-HPAs coletada no HPLC entre 75 e 100% de diclorometano foi quantitativamente determinada e parcialmente

identificada por CG/DIC usando uma mistura de ftalatos como padrão externo. A metodologia analítica empregada para a determinação de todas as espécies está esquematizada no fluxograma abaixo (Figura 11).

Programa - zonas de temperaturas do forno			
Nível	Temp. inicial	Taxa (°C/min)	Temp. Final
1	40	20	160
2	160	2	280

FIGURA 10. Diagrama de blocos representando a metodologia analítica utilizada (Ciccioli et al. 1995).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

NÍVEIS ATMOSFÉRICOS DE HPAs, nitro-HPAs, oxi-HPAs E n-ALCANOS

4.1 INTRODUÇÃO

É difícil interpretar os dados sobre os nitro-HPAs sem conhecer algumas características básicas do material particulado presente nos sítios de onde eles provém. Particularmente úteis são as informações sobre a concentração e composição dos n-alcenos e HPAs, porque estas permitem inferir as principais fontes de emissão, as quais podem ser tanto naturais como antropogênicas. Dados dos n-alcenos são também importantes para avaliar se os sítios investigados podem ser considerados representativos das diferentes situações existentes na baixa troposfera.

É citado na literatura (Kadowaki, 1994; Simoneit e Mazurek, 1989; Simoneit et al. 1977; Simoneit, 1984; Hildemann et al., 1994; Broddin et al., 1980) que os perfis de distribuição dos alcanos derivados de fontes biológicas (cêras de plantas, solo), exibem um padrão típico com uma forte predominância das espécies homólogas com número ímpar de carbonos, que pode ser avaliada através do chamado Índice Preferencial de Carbono (I.P.C. determinado como sendo a média da soma das concentrações de 2 espécies consecutivas com número ímpar de carbono, sobre o homólogo com número par de carbono), enquanto que aqueles alcanos derivados de componentes de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) mostram um perfil sem nenhuma predominância do número de carbonos. A maioria dos produtos oriundos do petróleo contém n-alcenos na faixa de 1 a 35 carbonos, sem predomínio na distribuição ímpar-par dos carbonos com uma distribuição assemelhada à gaussiana. Os homólogos C₁-C₂₀ são geralmente perdidos devido à evaporação no ambiente e/ou em

procedimentos experimentais (amostragem e manuseio das amostras). Por causa destas características, o perfil dos n-alcenos têm sido utilizados para explicar a origem da componente orgânica dos aerossóis atmosféricos.

A Figura 11 apresenta o gráfico das distribuições conforme o número de carbonos das concentrações médias dos alcanos em todos os sítios amostrados.

As concentrações das espécies apresentadas nas tabelas dos apêndices são as médias das duplicadas e triplicatas que foram calculadas a partir das áreas dos cromatogramas, onde somente valores com discrepâncias menores de 0,5% foram considerados.

FIGURA 11. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados em todos os sítios estudados. Número de amostras coletadas: 5 em São Paulo, 18 em Montelibretti, 3 em Nápoles, 16 em Alta Floresta e 14 em Castelporziano.

4.2 HIDROCARBONETOS, HPAs E NITRO-HPAs

4.2.1 SÍTIOS FLORESTAIS

4.2.1.1 Alta Floresta

As concentrações individuais médias dos alcanos detectados em Alta Floresta variaram de 56 à 6044 pg/m³ (Tabela 1). Os homólogos com mais de 23 carbonos (Figura 11) são derivados principalmente de cêras das plantas com predominância dos homólogos com número ímpar de carbonos. Segundo Brodin et al. (1980) tal distribuição também pode ser encontrada quando existe a queima de biomassa.

Embora seja evidente a contribuição das fontes biológicas, foi igualmente evidente a contribuição das espécies oriundas da queima de combustíveis fósseis, desde que espécies com menos de 23 carbonos (<C₂₃), oriundas dessa queima foram claramente determinadas.

O Índice Preferencial de Carbono igual a 2,1 na faixa de C₂₅-C₃₅ indica a origem biológica do material particulado, e o IPC igual a 0,8 na faixa de C₁₇-C₂₃ confirma, a origem antropogênica do material amostrado.

Neste sítio de estudo as variações das concentrações noturnas e diurnas são interessantes: a contribuição de resíduos de petróleo é mais evidente nas amostras coletadas durante o dia (Figura 12).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

FIGURA 12. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados no MPA de Alta Floresta coletado nos períodos diurno e noturno. Número de amostras coletadas: 8 amostras diurnas e 6 amostras noturnas.

Em média, 54% dos alcanos alifáticos são oriundos de emissões da queima de produtos de petróleo.

Nestas amostras os coeficientes de correlação linear normalizados são apresentados no apêndice 1. Estes coeficientes foram obtidos utilizando o pacote estatístico Statgraphics versão 6 (Johnson e Winchem, 1982). As espécies de C₂₃ a C₃₀ apresentam alta correlação entre si, com a exceção do C₂₇ para o qual se obtiveram coeficientes não aceitáveis. É proposta a mesma fonte de emissão para todas as espécies em todos os dias amostrados com exceção das amostras AF02 e AF11 que apresentaram concentrações discrepantes das demais. A não correlação entre as espécies acima de C₃₀, pode ser atribuída às diferentes fontes de emissão. Estas espécies não são emitidas pelas queimadas, sendo atribuídas a outras fontes:

queima de óleo diesel, de lixo urbano, tabaco, e na manufatura do alumínio (Graedel et al, 1986).

O perfil das concentrações dos n-alcenos das amostras coletadas nas fases *smoldering* e *flaming* é apresentado nos gráficos das Figuras 13 e 14, respectivamente. As concentrações de 8 amostras da fase *smoldering* extraídas simultaneamente variaram de 58 ng/m³ a 1550 ng/m³, e de 2 amostras da fase *flaming* variaram de 379 a 20003 ng/m³. Nestas amostras não foi observada nenhuma predominância dos números-ímpares ou pares dos carbonos nas distribuições dos homólogos.

FIGURA 13. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados no MPA de Alta Floresta coletado em filtros durante a fase *smoldering*.

FIGURA 14. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados no MPA de Alta Floresta coletado em filtros durante a fase *flaming*.

As concentrações médias das espécies individuais dos HPAs detectados nas amostras de Alta Floresta variaram de 29 a 550 pg/m³ (Figura 15 e Tabela 2).

Entre eles estão presentes alguns considerados carcinogênicos : Fa, B(a)Ant, B(e)Pi, In(cd)Pi, DB(ah)Ant e, B(a)Pi que é considerado mutagênico.

Os seis mais abundantes HPAs detectados nessas amostras foram: B(bjk)Fa, B(e)Pi, B(ghi)Per, In(cd)Pi, Cri e B(a)Pi. Alguns destes compostos não podem ser considerados traçadores específicos de produtos da queima de biomassa desde que eles são encontrados em todos os tipos de combustão (industrial, usinas geradoras de energia, queima de petróleo ou diesel). Isto se aplica por exemplo ao Fa que é abundante em todas as fontes de emissões antropogênicas. Em queimadas as concentrações de Cri e Pi são muito abundantes. Criseno foi particularmente abundante em fumaças de queima de

biomassa nas fases *smoldering* e *flaming* (Figuras 16 e 17) sendo considerado um dos traçadores dos produtos desses tipo de queima em amostras coletadas em cerrados (Masclet, 1993).

FIGURA 15. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados no MPA de Alta Floresta (1993) coletado em filtros (16 amostras coletadas).

O *aging* das partículas na atmosfera pode ser estimado ao se calcular a razão $B(a)Ant/Cri$. Estes compostos de mesmo peso molecular e volatilidade, têm diferentes tempos de permanência na atmosfera. Essa relação pode indicar se o material foi emitido num período menor ou maior do que 3 dias (Ciccioli, 1995). Observando estas razões calculadas para as amostras de Alta Floresta (Tabela 3) pode-se estimar que o material coletado foi emitido na época de amostragem por não ter havido um decréscimo contínuo nas razões. Decréscimos nessas relações devem ocorrer sempre que partículas estejam expostas à luz do sol e aos agentes químicos por um período maior de 3 dias.

FIGURA 16. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras coletadas em filtros em Alta Floresta durante a fase *flaming*.

FIGURA 17. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras coletadas em filtros em Alta Floresta durante a fase *smoldering*.

Os três perfis apresentados nas Figuras 15, 16 e 17 (amostras ambientais, *flaming e smoldering*), diferem pouco qualitativamente. Em apenas duas das amostras ambientais foi determinado o reteno. Este composto é um produto característico da combustão de madeira, sendo formado pela degradação térmica de compostos da resina das plantas especialmente de coníferas (Ramdhal, 1983).

Em amostras urbanas, compostos que são típicos em emissões de motores de veículos são In(cd)Pi e B(ghi)Per. Estes foram também abundantes nestas amostras florestais (231 pg/m³ e 247 pg/m³ em média, respectivamente). Sua origem deve ser relacionada à queima de biomassa, mas não é possível excluir a contribuição das fontes veiculares da região.

Uma relação importante é B(e)Pi/B(a)Pi quando se comparam amostras florestais com amostras urbanas, onde essa razão é próxima da unidade nas partículas provenientes de exaustão de emissões de motores a gasolina, diesel e para queima de óleo (Grimmer, 1983). No material particulado coletado na floresta, estas razões nas amostras diurnas foram de 2,2 a 3,0 e nas amostras noturnas 1,6 a 2,4 (Tabela 3). Pode-se supor que estas razões altas sejam devidas às queimadas. Masclet et al. (1993) sugerem que devido à alta reatividade do B(a)Pi e à baixa reatividade do B(e)Pi esta razão relaciona-se preferencialmente com a distância entre a fonte de emissão e o sítio receptor, do que, a verdadeira natureza da fonte de combustão.

O gráfico das concentrações médias dos nitro-HPAs encontrados nas amostras de Alta Floresta estão apresentadas na Figura 18.

As concentrações variam de 4 pg/m³ (1-NPi) a 17 pg/m³ (2-NFa) e estão apresentadas na Tabela 4.

FIGURA 18. Concentração média dos nitroarenos identificados nos filtros de amostragem expostos em Alta Floresta em 1993 (16 amostras).

Na maioria destas amostras está presente 1-NPi, o que indica a contribuição dos veículos que utilizam óleo *diesel* como combustível. Mas esta contribuição é pequena em relação a contribuição do fenômeno fotoquímico indicado pela presença de 2-NFa e 2-NPi, compostos conhecidos como mutagênicos e carcinogênicos. As concentrações destes nitro-HPAs nas amostras noturnas são maiores que das amostras diurnas. Dois processos podem ser discutidos e devem ser mais estudados. O primeiro é que devido a diminuição da temperatura e redução da camada de dispersão dos poluentes, maior condensação dos gases ocorre nas partículas. Medidas da temperatura em diferentes alturas tem mostrado claramente que, em muitos casos, a altura equivalente da camada de

mistura durante o dia é mais de 10 vezes maior do que durante a noite. Outro processo que merece ser discutido é a fotodecomposição que os nitroarenos sofrem durante sua exposição à luz solar. Estudos recentes (Fan et al., 1996) mostram que esta fotodecomposição parece estar fortemente relacionada à natureza química e física dos substratos aos quais os nitroarenos estão ligados.

É interessante observar as relações $2\text{-NFa}/2\text{-NPi}$ encontradas nas amostras (Tabelas 4). O valor (2,6 em média) é muito menor do que os encontrados normalmente em qualquer outro sítio já estudado (sempre acima de 4). O que se pode sugerir é que com a grande emissão de pireno e ozônio pelas queimadas, uma grande produção de radicais hidroxila é verificada pela fotólise do ozônio, favorecendo maior formação de 2-NPi.

As espécies 3- e 8-nitrofluoranteno foram encontrados nas amostras de Alta Floresta. Estes compostos são raramente encontrados em áreas remotas, não são compostos de origem fotoquímica e podem ter sido formados no momento da amostragem (artefato).

4.2.1.2 CASTELPORZIANO

A tabela 1 apresenta as concentrações dos n-alcanos identificados no sítio florestal de Castelporziano em duas campanhas realizadas durante uma semana em dois anos consecutivos (1993/1994). As concentrações médias individuais variaram de 98 a 2709 pg/m^3 . Também neste sítio pode ser observada a contribuição antropogênica do material particulado vindo de Roma (localizada a 30 km de Roma) nas primeiras horas do dia. A emissão biogênica é bem marcante devido à forte distribuição ímpar-par dos carbonos com I.P.C. igual à 5 na faixa das espécies com mais de 25 carbonos. Pode-se dizer assim, que estas amostras foram coletadas quando o material oriundo de fontes de combustão veio

com o vento sudoeste italiano e encontrou o material carbonáceo emitido pela vegetação local.

Algumas amostragens foram realizadas utilizando filtros e *PUFs*. O gráfico das concentrações dos n-alcenos coletados nos filtros e *PUFs* estão representados na Figura 19 e as concentrações estão representadas na Tabela 5.

FIGURA 19. Gráfico das concentrações médias de n-alcenos identificados nos filtros expostos em Castelporziano em 1994 (5 amostras coletadas).

As concentrações das espécies mais voláteis identificadas nos *PUFs* chegam a ser até 60 vezes maior do que as encontradas nos filtros.

Com exceção das espécies C27, C29 e C31, todos os homólogos de n-alcenos foram encontrados em maior concentração nas espumas de poliuretano.

Uma análise mais crítica faz crer que o material coletado pelos *PUFs* são na maioria oriundos de fontes antropogênicas. Em toda a faixa das espécies o IPC

não ultrapassou 1,4, com uma média total de 1,2. No filtro, 70% do material é de origem biogênica (C₂₅-C₃₅), o IPC nessa faixa é 2,5 e no total 1,9.

As concentrações médias dos HPAs encontrados nas amostras de Castelporziano variaram de 14 pg/m³ a 173 pg/m³. O HPA mais abundante encontrado em apenas uma amostra foi benzo(ghi)perileno, HPA este considerado traçador de produto de queima de combustíveis.

Desde que este sítio recebe a massa de ar vinda de Roma durante as manhãs, a presença desse HPA num sítio florestal demonstra o transporte dos poluentes contaminando o ar local. Outra evidência deste transporte são os altos níveis de ozônio e PAN (90 ppbv e 6 ppbv, respectivamente) ali encontrados (Ciccioli, 1995).

4.2.2 ÁREA SUBURBANA

4.2.2.1 Montelibretti

As concentrações médias individuais dos alcanos neste sítio variaram de 172 a 10.214 pg/m³. Se observa a distribuição ímpar-par dos carbonos à partir do C₂₇, representando 48 % da fração total dos alcanos. O IPC em toda a faixa de concentração é 1,8 e na faixa do C₂₇-C₃₅ é 2,6 evidenciando a origem natural dessas emissões.

O IPC igual a 1,1 na faixa dos carbonos C₁₇-C₂₅ confirma a forte contribuição das fontes antropogênicas. É possível sugerir que este material é trazido pela massa de ar vinda de Roma através do Vale do Rio Tibre, durante todo o dia.

Na figura 20 é observada a distribuição dos n-alcanos de amostras coletadas no inverno e no verão. Embora poucas amostras tivessem sido coletadas nestes períodos, o perfil dos alcanos representou bem os fenômenos ocorridos em cada estação. O perfil das concentrações médias das amostras coletadas no verão

mista que inclui uma distribuição em curva Gaussiana com o carbono máximo C₂₄.

FIGURA 20. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados em alguns filtros coletados no verão e no inverno em Montelibretti (1994).

As diferenças sazonais nos perfis são devido em parte às mudanças das contribuições das fontes. No verão fontes biológicas são predominantes e as contribuições das fontes fósseis não podem ser consideradas apenas pelas medidas dos particulados. Os n-alcenos mais leves são semi-voláteis e devido às suas altas pressões de vapor, tendem a ser encontradas em maior concentração na fase vapor do que na fase particulada em condições da alta temperatura ambiental.

Em Montelibretti foram realizadas algumas amostragens utilizando filtros de quartzo e espumas de poliuretano para se observar melhor a distribuição gás/partícula. A figura 21 mostra o gráfico das média das concentrações dos n-alcenos coletados pelos dois meios filtrantes (Tabela 6).

FIGURA 21. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados em filtros expostos em Montelibretti em 1994 (7 amostras coletadas).

Se observa que as concentrações dos alcanos coletados nos *PUFs* chegam a ser até 87 vezes maior do que os coletados nos filtros. Até o C25 os alcanos foram predominantes nos *PUFs*, e acima do C25 foram encontrados nas duas fases.

As concentrações médias dos HPAs detectados em Montelibretti variaram de 4 a 855 pg/m³ (Tabela 2). Os HPAs encontrados são os típicos de áreas urbanas, com alta concentração dos traçadores dos produtos de queima de combustíveis In(cd)Pi e B(ghi)Per.

Avaliações mais precisas são difíceis de fazer por causa da coleta incompleta dos HPAs voláteis do ar pelos amostradores de grande volume. As

distribuições entre as fases gasosa e particulada, a dessorção das espécies dos filtros e a degradação seletiva devido à exposição das partículas à luz do sol e aos agentes químicos não permitem o conhecimento da concentração total de fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno na atmosfera estudada (Tabela 7).

Também, para os HPAs, as medidas nos filtros e *PUFs* também foram realizadas (Figura 22) e as concentrações medidas se encontram na Tabela 7.

FIGURA 22. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nos filtros expostos em Castelporziano (1994).

Os HPAs mais voláteis que o pireno foram encontrados em alta concentração nas espumas. As concentrações das espécies Fe+Ant foram em média até 41 vezes mais altas do que as concentrações encontradas nos filtros. Já os HPAs com massa molecular entre o B(ghi)Fa e o Per mostraram maior

concentração nos filtros, e aqueles mais pesados, do In(cd)Pi em diante, praticamente só nos filtros.

As concentrações médias individuais dos nitro-HPAs detectados nestas amostras variaram de 33 a 154 pg/m³ (Tabela 4).

As razões 2-NFa/2-NPi são mostradas na Tabela 4. Valores muito altos são encontrados se comparados com os valores do sítio urbano de São Paulo.

Estes valores abaixo de 100 indicam que as reações diurnas promovidas pelos radicais OH foram as responsáveis pela nitração em fase gasosa do fluoranteno e pireno na atmosfera (Zielinska, 1989).

4.2.3 ÁREAS URBANAS

4.2.3.1 São Paulo

As concentrações médias individuais dos alcanos variaram de 3255 a 72394 pg/m³. Estas concentrações são apresentadas na Tabela 1 e a Figura 11 apresenta a distribuição dos homólogos. O gráfico apresenta uma distribuição gaussiana típica de áreas urbanas, com total predominância das fontes de emissão antropogênicas. O IPC calculado em toda a faixa dos homólogos foi 1,3 com o carbono máximo C₂₅.

As concentrações médias dos HPAs encontrados nas amostras de São Paulo variaram de 166 pg/m³ (Fe + Ant) a 3605 pg/m³ (B(bjk)Fa) e estão apresentadas na Tabela 3.

Conforme as relações de Sicre as razões B(e)Pi/((B(a)Pi+B(e)Pi) e Fa/(Fa+Pi) indicam a presença de material particulado proveniente de fontes veiculares e por outro lado, as razões InPi/InPi+B(ghi)Per indicam também a presença de material oriundo de outras fontes não veiculares, tais como queima de carvão e de madeira (Sicre, 1987).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Nestas amostras de São Paulo as razões $B(e)Pi/(B(e)Pi+B(a)Pi)$ estiveram na faixa de 0,57 a 0,70, indicando que o material coletado seja proveniente de queima de óleo usado e emissões veiculares. Já as razões $Fa/(Fa+Pi)$ estiveram entre 0,44 e 0,73, o que segundo Sicre (1987), indica proveniência de emissões veiculares e de coquerias (Tabela 3).

A razão $2-NFa/2NPi$ em torno de 3 indica que o mecanismo diurno de formação dos nitroarenos (iniciando com o ataque dos radicais OH e sobre os HPAs precursores fluoranteno e pireno), prevaleceu sobre o mecanismo noturno (reação do fluoranteno com radicais NO_3). Esta baixa relação $2-NFa/2NPi$ diferente das encontradas em áreas urbanas (sempre maior que 4) pode ser atribuída às grandes emissões dos aldeídos pelos veículos a álcool. A fotólise dos aldeídos gera radicais hidroxila, que reagindo com o pireno faz com que maior quantidade de 2-NPi possa ser formada.

Os coeficientes de correlação linear também foram calculados entre HPAs para as amostras de São Paulo e algumas de Montelibretti (Q6, Q7, MLF1, MLF5, MLF6, MLF8, MLF9 e E3). Estes HPAs estão bem correlacionados (0,8080 a 0,9458) (Apêndice 2). Além destes coeficientes calculados, foram efetuados cálculos complementares utilizando o pacote estatístico chamado "ARTHUR" (Scarmínio, 1989). Estes cálculos foram realizados no Departamento de Química da Universidade de Londrina pela Prof. Dra. Ieda Scarmínio. O agrupamento obtido pela análise de *clusters* para estes HPAs vem corroborar os cálculos realizados pelo programa Statgraphics. Abaixo estão apresentados os coeficientes de correlação obtidos pelo programa "ARTHUR" para os HPAs identificados nas amostras de São Paulo e Montelibretti.

	Pi	Fa	Cri	BbjkFa
Pi	1	0,966	0,919	0,880
Fa	0,966	1	0,939	0,902
Cri	0,919	0,939	1	-----
BbjkFa	0,880	0,902	-----	1

Estas altas correlações parecem indicar, pressupondo que as fontes de São Paulo e Roma sejam similares, que o material particulado atmosférico coletado em Montelibretti (sítio suburbano de Roma) não deve ter sofrido pronunciadas transformações (adsorção/dessorção ou reações químicas) durante o seu transporte da fonte emissora até o sítio de amostragem.

4.2.3.2 Nápoles

As concentrações médias dos alcanos identificados nas amostras de Nápoles variaram de 1600 a 13633 pg/m^3 . O IPC calculado para a toda faixa dos homólogos é 1,2 com uma distribuição típica de áreas urbanas (Figura 17), com o máximo da curva gaussiana no C₂₃.

As concentrações médias dos HPAs variaram de 20 a 2047 pg/m^3 e as concentrações dos nitro-HPAs variaram de 46 a 76 pg/m^3 e estão apresentadas na tabela 2.

Os resultados obtidos pelas relações 2-NFa/2-NPi, foram diferentes daqueles esperados, uma vez que obteve-se um valor abaixo de 4. De fato, a coleta dessas amostras foi realizada num período atípico, com chuvas e ventos fortes vindo do mar. Devido à eficiente remoção dos precursores fotoquímicos e baixa intensidade da radiação solar, pouco ozônio deve ter sido formado. Desde

que os radicais OH são produzidos pela fotólise do ozônio, os resultados obtidos parecem ser representativos de situações onde níveis dos radicais OH são muito mais baixos do que são normalmente encontrados.

4.3 OBSERVAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO DOS OXI-HPAs NOS SÍTIOS AMOSTRADOS

A terceira fração separada por cromatografia a líquido contém os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados, que foram parcialmente identificados por CG/DIC.

Em todas as amostras coletadas foi observada a presença de ftalatos, entre muitos outros compostos. Estas espécies foram identificadas ao se comparar os tempos de retenção das espécies das amostras com os tempos da solução padrão de ftalatos. Sua presença confirma a idéia de que esses compostos são transportados e podem ser encontrados em zonas remotas (Ciccioli et al.,1994). Mais estudos no entanto, devem ser feitos para esclarecer a sua presença em área florestais e remotas.

4.4 RELAÇÕES ENTRE HNO_2 e 2-NFa

As concentrações de HNO_2 em função das concentrações de 2-NFa encontrada nos dias seguintes daquelas amostragens estão apresentadas na Figura 23. A alta similaridade das tendências levam a crer que o a fotólise do HNO_2 pode contribuir para a formação dos nitroarenos, quando concentrações noturnas de HNO_2 forem maiores que $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estes resultados são sustentados com observações que mostram níveis máximos de 2-NFa encontrados em Milão quando altas concentrações noturnas de HNO_2 foram encontradas (Ciccioli et al., 1993).

FIGURA 23. Gráfico das concentrações médias de ácido nitroso e 2-nitrofluoranteno identificados em amostras coletadas em Montelibretti em 1991 (Ciccioli et al., 1995).

Altas emissões de poluentes primários e condições estáveis numa inversão noturna, explicaria a alta formação de HNO_2 . Em atmosfera úmida rica em NO_2 e pobre em O_3 , ocorre a oxidação de NO_2 à NO_3 e a reação heterogênea com água para formar HNO_2 e HNO_3 é o principal sorvedouro de NO_2 .

Se existe uma concentração noturna alta de NO_2 , o HNO_2 pode ser produzido se a razão área/volume for favorável à reação, desde que, a produção do HNO_2 é linearmente dependente da superfície disponível à reação heterogênea e à concentração de NO_2 (Febo e Perrini, 1995).

Assim, em atmosferas altamente poluídas como as de São Paulo e Nápoles, onde a concentração de particulados é alta, a superfície delas pode contribuir para a formação dos nitroarenos.

Outra evidência do papel desenvolvido pelo material particulado na produção de HNO_2 e HNO_3 é demonstrado pela presença de nitro-HPAs formados pela reação heterogênea com HNO_3 no material particulado total coletado na Amazônia. 3- e 8-nitrofluoranteno foram encontrados nas partículas grandes e não nas emissões diretas (*flaming e smoldering*), propondo assim a sua formação por reação heterogênea nas partículas durante a coleta (artefato de amostragem).

4.5 DISCUSSÃO GERAL

Os dados dos n-alcanos e HPAs foram importantes para estabelecer se os sítios investigados puderam ser considerados representativos das diferentes situações existentes nos diferentes sítios. Enquanto as concentrações dos n-alcanos variaram de 3255 a 72394 pg/m^3 no sítio de São Paulo, níveis de 9 a 2709 pg/m^3 foram alcançados na área florestal de Castelporziano. Estas distribuições

refletiram bem a diferente natureza das fontes de emissão que contribuíram para a formação do MPA. Em todos os sítios ficou evidente a forte contribuição autoveicular. Em Alta Floresta, a queima da biomassa também deu a sua contribuição. Com exceção do sítio urbano de Nápoles, contribuições das plantas foram observadas em todas as amostras.

O impacto das fontes de combustão também puderam ser bem estudadas ao observar os níveis dos HPAs selecionados nos vários sítios. As concentrações médias dos HPAs totais de São Paulo foram 6 vezes as concentrações do sítio suburbanos de Montelibretti e este 4 vezes à do sítio florestal de Castelporziano. Alta Floresta (2232 pg/m^3) apresentou a concentração média total de HPAs não muito mais alta da de Montelibretti (2796 pg/m^3), mas a diferença (564 pg/m^3) é quase a concentração média total encontrada em Castelporziano (686 pg/m^3).

A grande variação da concentração dos nitroarenos 2-NFa e 2-NPi que foram observadas nestas áreas urbanas, suburbana e florestais, refletiu bem o equilíbrio complexo entre os processos de formação e de remoção aos quais os nitro-HPAs foram submetidos na atmosfera. Enquanto a formação dos nitro-HPAs depende dos níveis dos HPAs gasosos e NO_2 às quais as partículas são expostas durante o tempo em que estão suspensas no ar, sua remoção é causada pela deposição das partículas na superfície da terra e, degradação fotolítica dos compostos. Desde que a fotólise e a deposição afetam todos os nitroarenos presentes na partícula numa mesma extensão, diferenças nas relações 2-NFa/2-NPi não deveriam ser observadas.

Quando poluentes gerados em áreas urbanas estão dispersos no ar onde existem baixas emissões de NO, uma grande formação de ozônio ocorre. Sua fotólise se torna uma grande fonte diurna de radicais OH. Esta produção é tão efetiva que a formação dos nitroarenos 2-NFa e 2-NPi pode ocorrer mesmo em

isto indica que os nitroarenos foram depositados em partículas “frescas”. Isto sugere que a formação ocorreu não muito longe (20-30 km) do sítio de amostragem e provavelmente quando a queima da floresta estimulou a formação de ozônio.

O efeito do transporte de material particulado em determinar os nitroarenos foi bem claro no sítio de Castelporziano, onde não existe nenhuma fonte de emissão de HPAs nos 30 km vizinhos.

Uma comparação interessante pode ser feita ao observar os dados urbanos de São Paulo e Nápoles. Como as diferenças nas emissões e processos de remoção não justificam as grandes variações nas relações $2\text{-NFA}/2\text{-NPi}$, uma fonte adicional de radicais OH pode ser especulada. Desde que a fotólise do HNO_2 acumulado à noite, pode gerar radicais OH durante o dia, tentativas estão sendo feitas para correlacionar a produção e acúmulo de 2-NFA e 2-NPi observados à noite.

4.6 SUGESTÕES PARA UM FUTURO TRABALHO

1. Estudar a relação que possa existir entre a concentração do ácido nítrico e a formação dos nitro-HPAs.
2. Desenvolver um método de coleta dos filtros que dificulte as reações dos HPAs no momento de amostragem.
3. Encontrar entre as espécies orgânicas, um traçador do produto da queima de florestas.
4. Estudar uma metodologia para extrair o MPA do filtro, mais rápida que o Soxhlet.
5. Estudar o processo de fotodecomposição na degradação dos nitroarenos.

4. Estudar uma metodologia para extrair o MPA do filtro, mais rápida que o Soxhlet.
5. Estudar o processo de fotodecomposição na degradação dos nitroarenos.

4.7 CONCLUSÕES

1. A nova metodologia empregada para a separação dos nitro-HPAs do extrato orgânico original se mostrou eficiente.
2. Em todos os sítios as fontes de emissão naturais (plantas) e antropogênicas (veículos) contribuíram na formação do MPA. Em duas amostras de Alta Floresta, a presença do policíclico aromático reteno evidenciou as emissões das queimadas.
3. Devido as razões $2\text{-NFa}/2\text{-NPi}$ serem menores que 100, todos os sítios apresentaram evidências da reação diurna dos HPAs com os radicais OH para a formação dos nitroarenos mutagênicos.
4. A presença de 3- e 8-NFa no particulado grosso (e não nas emissões diretas) dos filtros coletados no sítio florestal de Alta Floresta, mostraram ser produtos de artefatos de amostragem.
5. Nos dois sítios Castelporziano e Montelibretti, as espumas de poliuretano mostraram ser importantes meios de coleta dos HPAs e n-alcanos mais leves.
6. Os HPAs identificados nos filtros coletados no sítio suburbano de Montelibretti e florestal de Castelporziano mostraram ser os típicos de áreas urbanas, evidenciando o transporte a partir de Roma.
7. Por não haver decréscimo contínuo das razões $B(a)\text{Ant}/\text{Cri}$ calculadas para estes policíclicos identificados nas amostras de Alta Floresta, o MPA mostrou ter sido emitido em menos de três dias.

TABELAS

TABELA 1. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFATICOS (pg/m3)																
E ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO (I.P.C.)																
NÁPOLES - ITÁLIA																
Amostra	data	d/n	volume m3	massa mg	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28
NAP-F1	12/15/93	d+n	780	780	*	2900	5300	9600	16500	24500	34900	21200	14200	9200	2400	2500
NAP-F2	12/16/93	d+n	585	133	*	1000	1100	1800	2600	3400	3200	2700	2000	1100	1700	1000
NAP-F3	21/12/93	d+n	700	61	*	900	1000	1600	2300	3000	2800	2400	1800	1000	600	2900
Média						1600	2467	4333	7133	10300	13633	8767	6000	3767	1567	2133
I.P.C.							2,3		2,1		2,3		1,8		3,6	
MONTELIBRETTI ITALIA																
Amostra	data	d/n	volume m3	massa mg	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28
F3	25/11/93	d+n	2160	186	33	48	49	72	84	146	151	215	170	146	233	104
F4	30/11/93	d+n	1866	76	43	60	64	50	96	212	628	868	584	1779	2016	804
F5	12/02/93	d+n	2160	59	16	29	33	10	59	84	116	152	178	158	179	249
F7	13/01/93	d+n	2160	15	5	6	5	9	9	26	38	59	47	50	86	70
F8	18/01/94	d+n	1994	49	383	625	725	1179	2624	5514	8862	10502	8066	6022	4646	3111
Q1	25/01/94	d+n	1870	74	161	1574	2933	851	3702	3027	5249	5311	6098	4807	5142	3371
Q2	26/01/94	d+n	1870	78	34	860	2098	140	3120	554	1160	1634	1757	984	1800	875
Q5	14/02/94	d+n	1877	93	*	17	38	78	249	534	1038	1263	667	584	833	734
Q6	9/03/94	d+n	1944	269	190	638	835	1748	3840	21036	14947	48836	56579	67341	25888	22902
Q7	10/03/94	d+n	1872	189	194	663	708	1246	3370	7320	15804	41546	54075	64536	28687	26266
Q8	11/03/94	d+n	1892	225	518	398	523	792	1991	4160	7213	9283	11168	9876	8851	5965
MLF1	3/05/94	d+n	1545	109	*	86	71	138	317	585	868	1131	1430	1003	1436	379
MLF2	5/05/94	d+n	1545	73	31	62	79	164	408	911	1364	1466	3509	2294	3309	1086
MLF5	5/07/94	d	785	76	*	119	80	671	252	411	615	854	1216	1047	1921	818
MLF6	5/07/94	n	864	65	*	140	189	254	202	255	364	426	716	487	663	198
MLF8	7/06/94	n	864	61	*	272	465	587	783	935	1163	781	1246	276	786	216
MLF9	26/09/94	d+n	1763	241	205	324	372	706	2033	3937	6010	6555	6892	7313	9038	12851
E3a	17/10/94	d+n	1546	130	427	488	603	1120	3126	6112	7784	7544	6528	4933	5474	3128
Média					172	356	548	545	1459	3098	4076	7690	8940	9646	5610	4618
I.P.C.					2,0		3,7		1,8		1,7		1,5		2,8	
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO																

CONTINUAÇÃO - TABELA 1. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFATICOS (pg/m3)											
E ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO (I.P.C.)											
NÁPOLES - ITÁLIA											
Amostra	data	d/n	volume m3	massa mg	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35
NAP-F1	12/15/93	d+n	780	780	6700	7000	*	*	*	*	*
NAP-F2	12/16/93	d+n	585	133	600	500	*	*	*	*	*
NAP-F3	21/12/93	d+n	700	61	500	400	*	*	*	*	*
Média					2600	2633	*	*	*	*	*
I.P.C.											
MONTELIBRETTI - ITÁLIA											
Amostra	data	d/n	volume m3	massa mg	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35
F3	25/11/93	d+n	2160	186	182	98	118	81	92	73	*
F4	30/11/93	d+n	1866	76	756	481	525	176	167	82	*
F5	12/02/93	d+n	2160	59	207	73	131	63	87	43	*
F7	13/01/93	d+n	2160	15	82	32	37	18	23	11	*
F8	18/01/94	d+n	1994	49	3343	1452	2242	640	1150	*	*
Q1	25/01/94	d+n	1870	74	3469	2344	2176	375	*	*	*
Q2	26/01/94	d+n	1870	78	1432	490	1139	*	*	*	*
Q5	14/02/94	d+n	1877	93	979	363	693	93	293	*	*
Q6	9/03/94	d+n	1944	269	31546	17758	46437	3024	8873	2223	3217
Q7	10/03/94	d+n	1872	189	34320	22014	55662	6508	8422	3877	3717
Q8	11/03/94	d+n	1892	225	12592	3886	9400	2353	5580	882	1734
MLF1	3/05/94	d+n	1545	109	1613	452	725	90	247	141	19
MLF2	5/05/94	d+n	1545	73	4311	300	981	208	350	119	124
MLF5	5/07/94	d	785	76	4215	547	4043	310	921	219	148
MLF6	5/07/94	n	864	65	1008	272	765	213	305	436	53
MLF8	7/06/94	n	864	61	549	86	618	179	*	*	*
MLF9	26/09/94	d+n	1763	241	27616	6087	7631	1473	2140	624	*
E3a	17/10/94	d+n	1546	130	6362	2124	4952	1044	2035	*	*
Média					7477	3270	7682	991	2046	728	1287
I.P.C.					4,6		9,8		4,6		
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO											

TABELA 1. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFATICOS (pg/m3)																
E ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO (I.P.C.)																
ALTA FLORESTA-BRASIL			volume	massa	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28
Amostra	data		m3	mg												
AF00	29/8/93	d	708	221	*	30	100	240	350	590	1560	1350	1490	1230	1080	480
AF01	31/8/93	d+n	1230	428	*	*	200	600	200	600	1100	2200	6900	8800	12800	14600
AF02	1/9/93	d+n	1423	444	*	200	3800	4500	5000	8600	9300	9100	6600	7600	5500	2100
AF03	2/9/93	d	647	109	20	10	40	110	180	200	310	400	510	450	550	480
AF04	2/9/93	n	665	184	30	20	10	10	270	130	270	340	460	610	850	710
AF05	3/9/93	d	637	253	*	600	200	4000	9000	12000	18000	19000	15000	14000	14000	12000
AF06	3/9/93	n	888	361	60	360	70	600	1090	4550	4790	5660	5570	5020	4610	4340
AF07	4/9/93	d	528	204	*	*	*	320	970	1430	3220	1400	760	440	480	360
AF08	4/9/93	n	887	145	70	100	200	440	980	1910	2690	3500	2210	2110	2250	1820
AF09	5/9/93	d	535	263	*	860	60	810	1270	2940	3920	3960	2470	1420	1330	980
AF10	5/9/93	n	695	183	*	210	140	360	670	1210	1780	2070	2010	2150	2050	1550
AF11	6/9/93	d	445	161	*	2100	110	2350	2300	4800	4570	4070	2740	1870	940	800
AF12	6/9/93	n	814	214	100	210	90	470	600	1560	2860	4320	3150	2870	2620	2290
AF13	7/9/93	d	582	210	*	180	100	1060	1860	3620	4200	4080	2750	1630	780	450
AF14	7/9/93	n	780	205	*	390	240	750	1140	2920	4030	4060	3270	3170	3110	2680
AF15	8/9/93	d	640	231	*	340	90	880	1570	2430	2720	1980	1140	830	650	600
Média					56	401	363	1094	1716	3093	4083	4218	3564	3388	3350	2890
I.P.C.					1,0		1,9		1,9		1,8		2,0		3,3	
SAO PAULO - BRASIL			volume	massa	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28
Amostra	data	d/n	m3	mg												
USP-1	10/8/94	d+n-12h	804	87	720	1520	1410	3130	4500	6980	11670	20810	26470	21890	19430	13060
USP-2	12/8/94	d+n-12h	783	38	1500	1780	1230	4080	9690	19310	31370	39290	25600	23830	20170	13690
USP-3	15/8/94	d+n-12h	810	86	*	9600	12500	15700	28400	48400	78700	1E+05	1E+05	91600	90600	58500
USP-4	16/8/94	d+n-12h	810	70	2200	2600	3700	5000	8900	18200	38500	68600	1E+05	76500	86100	64600
USP-5	18/8/94	d+n-12h	823	52	8600	4000	6600	9700	22100	44700	68100	73600	76100	52400	45100	35300
Média					3255	3900	5088	7522	14718	27518	45668	63200	72394	53244	52280	37030
I.P.C.					2,1		2,6		2,2		1,9		2,3		2,6	
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO																

CONTINUAÇÃO - TABELA 1. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFATICOS (pg/m3)											
E ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO (I.P.C.)											
ALTA FLORESTA-BRASIL			volume	massa	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35
Amostra	data		m3	mg							
AF00	29/8/93	d	708	221	1160	260	860	150	50	430	80
AF01	31/8/93	d+n	1230	428	19500	8500	10800	5000	17100	1500	4800
AF02	1/9/93	d+n	1423	444	10700	1800	4500	1000	*	*	*
AF03	2/9/93	d	647	109	910	280	550	170	210	50	80
AF04	2/9/93	n	665	184	1190	530	60	310	320	140	270
AF05	3/9/93	d	637	253	40000	6000	12000	2000	5100	3000	4000
AF06	3/9/93	n	888	361	4840	1970	2300	880	860	590	330
AF07	4/9/93	d	528	204	890	160	510	150	200	200	520
AF08	4/9/93	n	887	145	3120	420	1870	400	700	130	110
AF09	5/9/93	d	535	263	2300	650	1450	340	260	90	100
AF10	5/9/93	n	695	183	3040	1000	2050	480	890	*	220
AF11	6/9/93	d	445	161	1220	390	850	240	280	*	*
AF12	6/9/93	n	814	214	2780	1530	1690	460	770	240	190
AF13	7/9/93	d	582	210	750	340	510	190	320	70	150
AF14	7/9/93	n	780	205	3360	2590	2570	1150	1240	520	340
AF15	8/9/93	d	640	231	950	370	590	130	170	*	*
Média					6044	1674	2698	816	1898	580	861
I.P.C.					5,2		5,6		4,8		
SAO PAULO - BRASIL			volume	massa	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35
Amostra	data	d/n	m3	mg							
USP-1	10/8/94	d+n-12 h	804	87	18940	7670	12520	4250	6730	3390	2830
USP-2	12/8/94	d+n-12 h	783	38	17080	8360	10290	4950	4510	2950	2450
USP-3	15/8/94	d+n-12 h	810	86	76000	35800	39600	15600	23800	16000	*
USP-4	16/8/94	d+n-12 h	810	70	79000	45500	31400	10000	13200	8300	3300
USP-5	18/8/94	d+n-12 h	823	52	33700	22900	21900	12300	12400	7600	8000
Média					44944	24046	23142	9420	12128	7648	4145
I.P.C.					2,8		3,7		2,1		
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO											

TABELA 1. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFATICOS (pg/m3) E ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO (I.P.C.)																
CASTELPORZIANO - ITALIA																
			volume m3	massa mg	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28
Amostra	data	d/n														
CP93-F1	3/6/93	d	733	45 *		2	2	3	14	28	76	119	158	129	183	80
CP93-F2	3/6/93	n	470	56 *		1	2	4	16	23	54	90	95	83	79	48
CP93-F3	4/6/93	d	552	97 *		8	15	8	112	77	217	342	507	349	634	242
CP93-F4	4/6/93	n	452	50 *	*		25	51	11	43	108	155	215	149	236	102
CP93-F5	6/6/93	d	633	45 *		57	10	34	435	166	324	440	519	467	478	758
CP93-F6	6/6/93	n	633	58 *		5	5	6	32	57	124	182	178	127	112	60
CP93-F7	7/6/93	d	848	78 *		121	156	156	305	175	395	929	459	393	546	437
CP93-F8	7/6/93	n	936	87 *		61	11	76	75	142	283	394	323	245	420	215
CP93-F9	8/6/93	d	633	50 *		68	45	39	101	99	201	485	280	237	386	246
CP94-F1	23/6/94	d	1470	69 *		199	347	486	804	1507	5479	1815	485	2125	10352	1191
CP94-F2	24/6/94	d+n	1610	111 *		298	588	719	1613	3294	5136	5187	5170	3758	6076	2913
CP94-F3	25/6/94	d+n	1420	123 *		20	140	1276	3028	4808	7486	7393	6271	5386	17041	4316
CP94-F4	26/6/94	d+n	1440	167 *		40	92	138	255	422	501	403	325	216	246	192
CP94-F5	27/6/94	d+n	1440	150 *		390	377	573	1095	1899	2434	2096	1726	1114	1138	769
Média				*		98	130	255	564	910	1630	1431	1194	1056	2709	826
I.P.C.							2,7		2,4		2,0		3,7		6,0	
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO																
n= amostras noturnas / d= amostras diurnas																

CONTINUAÇÃO - TABELAS 1. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS ALIFATICOS (pg/m3)											
E ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO (I.P.C.)											
CASTELPORZIANO - ITALIA			volume	massa	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35
Amostra	data	d/n	m3	mg							
CP93-F1	3/6/93	d	733	45	258	54	176	25	40	*	*
CP93-F2	3/6/93	n	470	56	87	27	57	21	19	*	*
CP93-F3	4/6/93	d	552	97	1309	158	826	116	201	*	*
CP93-F4	4/6/93	n	452	50	318	63	229	40	61	*	*
CP93-F5	6/6/93	d	633	45	669	256	527	104	195	36	*
CP93-F6	6/6/93	n	633	58	95	17	73	18	20	5	*
CP93-F7	7/6/93	d	848	78	1595	221	593	88	183	0	*
CP93-F8	7/6/93	n	936	87	619	78	438	107	82	45	*
CP93-F9	8/6/93	d	633	50	651	227	440	172	202	70	*
CP94-F1	23/6/94	d	1470	69	6110	764	2623	552	836	302	300
CP94-F2	24/6/94	d+n	1610	111	11464	2191	7494	1586	2612	1012	1015
CP94-F3	25/6/94	d+n	1420	123	5769	2777	3697	1543	1940	1335	1319
CP94-F4	26/6/94	d+n	1440	167	367	190	343	227	276	237	229
CP94-F5	27/6/94	d+n	1440	150	1611	570	1120	415	596	*	*
Média					2209	542	1331	358	519	338	716
I.P.C.					6,5		5,2		3,7		
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO											
n= amostras noturnas / d= amostras diurnas											

TABELA 2. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS (pg/m3)

ALTA FLORESTA - BRASIL																			
Amostra	data	d/n	vol. m3	massa mg	FE+ Ant	Fa	Pi	BghiFa	BaAnt	Cri	BbjkFa	BaFa	BePi	BaPi	Per	InPi	DBAnt	BPer ghi	Ret
AF00	29/8/93	d	708	221	87	157	87	24	35	139	481	5	229	76	*	6	1	7	*
AF01	31/8/93	d+n	1230	428	5	1	1	*	*	7	7	*	1	1	*	3	1	7	*
AF02	1/9/93	d+n	1423	444	2	1	2	*	*	6	2	*	*	*	*	*	*	*	*
AF03	2/9/93	d	647	109	39	171	109	30	34	121	233	*	124	51	*	70	25	86	16
AF04	2/9/93	n	665	184	101	278	170	69	97	300	677	33	455	236	*	242	65	324	*
AF05	3/9/93	d	637	253	*	128	121	115	108	392	640	*	311	140	*	191	34	529	20
AF06	3/9/93	n	888	361	*	112	97	81	115	476	1773	90	1147	659	74	640	174	746	*
AF07	4/9/93	d	528	204	34	170	116	42	36	133	428	*	86	36	*	90	89	52	*
AF08	4/9/93	n	887	145	19	65	52	16	66	206	778	83	482	294	48	345	59	358	*
AF09	5/9/93	d	535	263	11	83	53	10	11	74	91	5	42	16	*	34	*	45	*
AF10	5/9/93	n	695	183	2	37	31	18	47	151	585	34	304	126	25	208	24	213	*
AF11	6/9/93	d	445	161	42	846	108	25	46	171	671	28	334	112	21	255	31	278	*
AF12	6/9/93	n	814	214	2	51	39	28	218	607	1816	833	1065	604	120	661	132	722	*
AF13	7/9/93	d	582	210	6	24	16	2	3	25	47	3	25	11	*	18	3	14	*
AF14	7/9/93	n	780	205	*	43	38	26	44	151	511	42	318	185	42	333	74	355	*
AF15	8/9/93	d	640	231	*	8	9	2	4	16	63	3	33	12	3	20	*	29	*
Média					29	136	66	35	62	186	550	105	330	171	48	208	55	251	18
NAPOLIS - ITALIA																			
Amostra	data	d/n	vol. m3	massa mg	FE+ Ant	Fa	Pi	BghiFa	BaAnt	Cri	BbjkFa	BaFa	BePi	BaPi	Per	InPi	DBAnt	BPer (ghi)	
NAP-F1	12/15/93	d	780	74	641	2885	3769	8340	853	6000	10365	8231	660	4935	3737	776	2686	128	
NAP-F2	12/16/93	d	585	133	1504	9718	15906	19530	9615	12316	18308	15581	1735	10513	9231	1940	5085	171	
NAP-F3	12/21/93	d+n	700	61	636	2207	3071	3964	214	2150	4243	3964	257	257	1300	286	1121	*	
Média					1070	5963	9489	11747	4915	7233	11276	9773	996	5385	5266	1113	3103	171	
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO																			
d=amostras diurnas / n= amostras noturnas																			

TABELA 2. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS (pg/m3)

MONTELIBRETTI -ITALIA																			
Amostra	data	d/n	vol. m3	massa mg	FE+ Ant	Fa	Pi	BghiFa	BaAnt	Cri	BbjkFa	BaFa	BePi	BaPi	Per	InPi	DBAnt	BPer ghi	
F1	19/11/93	d+n	2045	82	83	417	340	216	74	865	1034	443	361	*	*	303	57	314	
F2	23/11/93	d+n	2131	119	4	237	217	322	244	1107	1257	488	474	*	*	382	88	446	
F3	25/11/93	d+n	2160	186	4	12	10	46	64	217	540	201	218	*	*	191	2	213	
F4	30/11/93	d+n	1866	76	6	40	6	11	*	52	42	*	13	*	*	*	*	*	
F5	2/12/93	d+n	2160	59	3	48	12	26	*	70	175	22	51	*	*	29	*	52	
F7	13/1/94	d+n	2160	15	245	*	*	*	*	*	18	*	*	*	*	*	*	*	
F8	18/1/94	d+n	1994	49	*	9		9	150	634	1059	61	467	248	50	208	28	228	
Q2	26/1/94	d+n	1870	78	*	135	201	326	68	1073	1328	*	130	*	*	689	*	*	
Q5	14/2/94	d+n	1877	93	*	*	*	*	986	3215	4783	1345	1527	*	*	1422	*	1326	
Q6	9/3/94	d+n	1944	268	27	430	297	*	356	1693	4417	1002	1737	*	*	1089	103	1584	
Q7	10/3/94	d+n	1872	189	12	23	26	*	*	13	49	19	572	*	*	38	26	151	
MLF1	3/5/94	d+n	1545	109	*	27	38	*	73	110	259	62	126	*	*	74	*	145	
MLF2	5/5/94	d+n	1627	73	276	64	70	*	*	*	14	*	*	*	*	*	*	*	
MLF5	7/5/94	d	785	76	2	66	37	28	10	89	94	3	47	7	*	24	*	29	
MLF6	7/5/94	n	864	65	*	27	22	42	18	116	118	9	61	21	5	22	*	38	
MLF7	6/7/94	d	864	69	*	30	31	34	4	131	115	8	50	23	2	21	*	28	
MLF8	6/7/94	n	864	61	31	70	49	35	22	79	23	*	92	32	6	16	22	29	
MLF9	26/9/94	d+n	1763	241	1	41	27	18	10	39	66	7	48	18	5	14	*	32	
E1	11/10/94	d+n	3560	218	2	3	4	*	3	9	43	3	24	12	3	43	13	46	
E3	18/10/94	d+n	821	204	2	265	174	155	128	576	840	61	329	174	32	128	11	137	
E5	25/10/94	d+n	1298	44	2	92	62	62	42	231	354	35	146	60	12	46	8	65	
E7	26/10/94	d+n	1533	49	13	76	58	45	30	149	294	15	128	46	5	63	8	73	
E9	27/10/94	d+n	1672	54	69	94	62	35	31	99	185	21	78	47	9	33	4	41	
E11	28/10/94	d+n	667	27	5	256	164	84	69	267	317	23	126	69	6	50	8	46	
E13	3/11/94	d+n	4384	225	43	148	107	64	64	235	791	47	341	586	26	187	27	172	
Média					44	113	92	87	122	481	729	194	311	103	13	231	29	247	
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO																			
n=amostras noturnas / d= amostras diurnas																			

TABELA 2. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS (pg/m3)

SAO PAULO - BRASIL 1994

Amostra	data	d/n	vol. m3	massa mg	FE+ Ant	Fa	Pi	BghiFa	BaAnt	Cri	BbjkFa	BaFa	BePi	BaPi	Per	InPi	DBAnt	BPer ghi
USP-1	10/8/94	d + n	804	87	5	475	603	1100	634	2524	3226	205	1797	982	211	1107	*	1033
USP-2	11/8/94	d + n	783	38	*	496	184	741	462	1737	2069	244	1132	764	215	748	114	1443
USP-3	12/8/94	d + n	810	86	197	1060	1212	1493	1003	3379	4784	530	2617	1950	401	2127	218	3941
USP-4	13/8/94	d + n	810	66	401	1050	1019	1562	1031	5940	5322	408	3001	1309	296	2278	148	3513
USP-5	14/8/94	d + n	823	52	61	632	608	729	693	2176	2626	267	1325	863	255	656	231	1057
Média					166	743	725	1125	765	3151	3605	331	1974	1174	276	1383	178	2197

CASTELPORZIANO - ITALIA

Amostra	data	d/n	vol. m3	massa mg	FE+ Ant	FA	PI	BFA (ghi)	BAnt (a)	CRI	BFA (bjk)	BFA (a)	BPI (e)	BPI (a)	Per	InPI	DB Ant	BPer (ghi)
CP94-F1	23/6/94	d+n	1470	69	*	25	14	*	71	105	46	*	16	*	*	1	*	*
CP94-F2	24/6/94	d+n	1610	111	*	*	*	*	*	*	21	*	*	*	*	*	*	*
CP94-F3	25/6/94	d+n	1420	123	*	71	69	*	*	401	338	*	159	*	*	*	*	173
CP94-F4	26/6/94	d+n	1440	167	*	21	15	*	*	89	49	*	*	34	*	*	*	*
CP94-F5	27/6/94	d+n	1440	150	*	3	2	*	*	3	*	*	*	*	*	*	*	*
Média						30	25		71	150	114		88	34		1		173

* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO

d=amostras diurnas / n= amostras noturnas

TABELA 3. RELAÇÕES ENTRE ALGUNS HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS

ALTA FLORESTA - BRASIL concentrações em pg/m3

Amostra	data	d/n	BePi	BaPi	BePi/BaPi	BaAnt	Cri	BaAnt/Cri
AF00	29/8/93	d	229	76	3,01	35	139	0,25
AF01	31/8/93	d+n	1	1	0,92	*	7	*
AF02	1/9/93	d+n	*	*	*	*	6	*
AF03	2/9/93	d	124	51	2,43	34	121	0,28
AF04	2/9/93	n	455	236	1,93	97	300	0,32
AF05	3/9/93	d	311	140	2,22	108	392	0,28
AF06	3/9/93	n	1147	659	1,74	115	476	0,24
AF07	4/9/93	d	86	36	2,39	36	133	0,27
AF08	4/9/93	n	482	294	1,64	66	206	0,32
AF09	5/9/93	d	42	16	2,63	11	74	0,15
AF10	5/9/93	n	304	126	2,41	47	151	0,31
AF11	6/9/93	d	334	112	2,98	46	171	0,27
AF12	6/9/93	n	1065	604	1,76	218	607	0,36
AF13	7/9/93	d	25	11	2,27	3	25	0,12
AF14	7/9/93	n	318	185	1,72	44	151	0,29
AF15	8/9/93	d	33	12	2,75	4	16	0,25
média					2,19			

São Paulo - Brasil concentrações em pg/m3

Amostra	data	d/n	BePi	BaPi	BePi/BaPi
USP-1	10/8/94	d + n	1797	982	1,83
USP-2	11/8/94	d + n	1132	764	1,48
USP-3	12/8/94	d + n	2617	1950	1,34
USP-4	13/8/94	d + n	3001	1309	2,29
USP-5	14/8/94	d + n	1325	863	1,54
média					1,70

* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO

d=amostras diurnas / n= amostras noturnas

TABELA 4. CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITRADOS pg/m3									
amostra	data	dia/noite	volume m3	massa mg	2-NFa	1-NPi	2-NPi	2NFa/2NPi	
NAP-F1	15/12/93	n	780	74	83	87	45	2	
NAP-F2	16/12/93	d	585	133	104	120	94	1	
NAP-F3	21/12/93	d	700	61	36	18 *			
Média					74	75	70		
MONTELIBRETTI		ITALIA							
amostra	data	dia/noite	volume m3	massa	2-NFa	1-NPi	2-NPi	2NFa/2NPi	
Q1	25/1/94	d+n	1870	74	310	62	83	4	
Q2	26/1/94	d+n	1870	78	492 *		90	5	
Q5	14/2/94	d+n	1877	93	146	103	69	2	
Q6	9/3/94	d+n	1944	269	179	3	15	12	
Q7	10/3/94	d+n	1872	189	232	6	23	10	
Q8	11/3/94	d+n	1892	225	502	26	58	9	
MLF1	3/5/94	d+n	1545	109	56 *		8	7	
MLF2	5/5/94	d+n	1545	73	8 *		*		
MLF5	5/7/94	d	785	76	12 *		*		
MLF6	5/7/94	n	864	65	20 *		*		
MLF7	6/7/94	d	864	69	16 *		*		
MLF8	6/7/94	n	864	61	19 *		*		
MLF9	26/9/94	d+n	1763	241	11 *		*		
E3b	18/10/94	d+n	821	204	786	493 *			
E5	25/10/94	d+n	1298	44	16	5	3	5	
E7	26/10/94	d+n	1533	49	17	15 *			
E9	27/10/94	d+n	1672	54	5	4	1	5	
E11	28/10/94	d	667	27	36	8	4	9	
E13	3/11/94	d+n	4384	225	62	9	10	6	
Média					154	67	33		
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO									
d = amostras diurnas / n= amostras noturnas									

TABELA 4 . CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NITRADOS (pg/m3)											
ALTA FLORESTA-BRASIL											
amostra	data	dia/noite	volume m3	massa mg	2-NFa	1-NPi	2-NPi	2NFa/2NPi		3-NFA	8-NFA
AF00	29/8/93	d	708	221	10	1	6	2		*	*
AF01	31/8/93	d+n	1230	428	1	*	1	1		*	*
AF02	1/9/93	d+n	1423	444	9		2	11		*	*
AF03	2/9/93	d	647	109	8		7	6		*	*
AF04	2/9/93	n	665	184	14		3	11		11	*
AF05	3/9/93	d	637	253	6		4	7		28	11
AF06	3/9/93	n	888	361	9		1	1		1	1
AF07	4/9/93	d	528	204	4		1	1		*	*
AF08	4/9/93	n	887	145	25	*		10		*	*
AF09	5/9/93	d	535	263	*	*	*			*	*
AF10	5/9/93	n	695	183	24		6	10		*	*
AF11	6/9/93	d	445	161	9		7	7		*	*
AF12	6/9/93	n	814	214	97	*		29		*	*
AF13	7/9/93	d	582	210	5	*		1		*	*
AF14	7/9/93	n	780	205	20	*		10		*	*
AF15	8/9/93	d	640	231	*	*	*			*	*
Média					17		4	8		13	6
SAO PAULO - BRASIL											
amostra	data	dia/noite	volume m3	massa mg	2-NFa	1-NPi	2-NPi	2NFa/2NPi			
USP-1	10/8/94	d+n-12 h	804	87	267	25	83	3			
USP-2	12/8/94	d+n-12 h	783	38	179	18	69	3			
USP-3	15/8/94	d+n-12 h	810	86	132	32	45	3			
USP-4	16/8/94	d+n-12 h	810	70	36	6	15	2			
USP-5	18/8/94	d+n-12 h	823	52	79	*	*				
Média					139	20	53				
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO											
d=amostras diurnas / n= amostras noturnas											

TABELA 5. CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (pg/m3)					
DO MATERIAL PARTICULADO DO AR COLETADO EM CASTELPORZIANO (1994)					
UTILIZANDO FILTROS DE FIBRA DE QUARTZO.					
	CP94-F1	CP94-F2	CP94-F3	CP94-F4	
C18	199	298	20	40	139
C19	347	588	140	92	292
C20	486	719	1276	138	654
C21	804	1631	3028	255	1430
C22	1507	3297	4808	422	2509
C23	5479	5136	7483	501	4650
C24	1815	5187	7393	403	3700
C25	485	5170	6271	325	3063
C26	2125	3758	5386	216	2871
C27	10352	6076	17041	246	8429
C28	1191	2913	4316	192	2153
C29	6110	11464	5769	367	5927
C30	764	2191	2777	190	1480
C31	2623	7494	3697	343	3539
C32	552	1586	1543	227	977
C33	836	2612	1940	276	1416
C34	302	1012	1335	237	722
C35	302	1015	1319	229	716
CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (pg/m3)					
DO MATERIAL PARTICULADO DO AR COLETADO EM CASTELPORZIANO (1994)					
UTILIZANDO ESPUMAS DE POLIURETANO.					
	CP94-P1	CP94-P2	CP94-P3	CP94-P4	Média
C18	5115	3784	*	16436	8445
C19	16471	20517	4752	45503	21811
C20	36306	40653	12834	60497	37572
C21	28121	25761	21372	54387	32410
C22	18182	13915	6484	36079	18665
C23	13039	8051	2987	28529	13152
C24	6862	1641	1265	18721	7122
C25	4566	1220	961	16358	5776
C26	1810	218	348	12168	3636
C27	1094	72	338	14904	4102
C28	694	751	236	10633	3079
C29	1197	349	893	13620	4015
C30	1182	*	326	9304	3604
C31	1349	335	533	11208	3356
C32	992	*	445	7870	3102
C33	173	*	*	6883	3528
C34	344	*	*	5194	2769
C35	290	*	*	4145	2217

TABELA 6. CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (pg/m3)								
DO MATERIAL PARTICULADO DO AR DE MONTELIBRETTI (1994) COLETADO								
EM FILTRO DE FIBRA DE QUARTZO.								
	MLF1	MLF2	MLF5	MLF6	MLF7	MLF8	MLF9	MEDIA
C17		31 *	*		26 *		205	87
C18	86	62	119	140	123	465	324	188
C19	71	79	80	139	169	587	372	214
C20	138	164	671	254	167	783	706	412
C21	317	408	252	202	272	935	2033	631
C22	585	911	411	255	530	1163	3927	1112
C23	868	1364	615	364	559	781	6010	1509
C24	1131	1466	854	426	655	1246	6555	1762
C25	2139	3509	1216	716	162	276	6892	2130
C26	3839	2294	1047	437	2042	786	9038	2783
C27	6695	3309	1921	663	4202	216	12851	4265
C28	379	1086	818	198	1742	549	27616	4627
C29	1613	4311	4215	1008	2762	86	6087	2869
C30	452	300	547	272	440	618	7631	1466
C31	725	981	4043	765	17708	179	1473	3696
C32	90	208	310	213	93 *		2140	509
C33	247	350	921	305	383 *		624	472
C34	141	119	219	436 *	*	*		229
C35	19	124	148	53 *	*	*		86
CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (pg/m3) COLETADOS EM PUFs								
MONTELIBRETTI - 1994								
	PUF1	PUF2	PUF5	PUF6	PUF7	PUF8	PUF9	MEDIA
C17	*	1789	*	1969	1896	2317	691	1732
C18	776	12846	7327	8308	4822	17431	6968	8354
C19	2535	18074	8343	16153	22869	46962	15614	18650
C20	5152	18300	17633	14865	67236	42862	35346	28771
C21	6384	12123	13191	11599	57029	47955	42754	27291
C22	5866	9778	9240	5544	52492	29684	36339	21278
C23	3732	6616	4603	2864	32081	19069	19829	12685
C24	2841	4351	3409	2394	15196	4372	14072	6662
C25	1222	2719	1123	3658	10599	3442	14838	5372
C26	755	1632	1789	2323	3580	2625	7396	2871
C27	439	1876	1907	6350	5932	2430	7025	3708
C28	752	1292	504	2675	2073	1966	4236	1928
C29	540	1327	703	4642	3892	2872	7117	3013
C30	756	961	277	1659	1483	1594	1845	1225
C31	529	1112	560	3284	3136	2208	2430	1894
C32	616	960 *		497	659 *		994	745
C33	324	303 *		2372	1156 *	*		1039
C34	164	336 *	*		*	*	*	250
* VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO INSTRUMENTO								

APÊNDICES

APÊNDICE 1. Coeficientes de correlação entre alguns n-alcenos
identificados em Alta Floresta.

	C20	C21	C22	C23	C24	C25
C20	1.0000 (13) 0.0000	0.9884 (13) 0.0000	0.9592 (13) 0.0000	0.9789 (13) 0.0000	0.9639 (13) 0.0000	0.8946 (13) 0.0000
C21	0.9884 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000	0.9595 (13) 0.0000	0.9815 (13) 0.0000	0.9630 (13) 0.0000	0.8591 (13) 0.0002
C22	0.9592 (13) 0.0000	0.9595 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000	0.9875 (13) 0.0000	0.9749 (13) 0.0000	0.8691 (13) 0.0001
C23	0.9789 (13) 0.0000	0.9815 (13) 0.0000	0.9875 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000	0.9920 (13) 0.0000	0.8919 (13) 0.0000
C24	0.9639 (13) 0.0000	0.9630 (13) 0.0000	0.9749 (13) 0.0000	0.9920 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000	0.9224 (13) 0.0000
C25	0.8946 (13) 0.0000	0.8591 (13) 0.0002	0.8691 (13) 0.0001	0.8919 (13) 0.0000	0.9224 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000
C26	0.8141 (13) 0.0007	0.7683 (13) 0.0022	0.7629 (13) 0.0024	0.7948 (13) 0.0012	0.8364 (13) 0.0004	0.9807 (13) 0.0000
C27	-0.0967 (13) 0.7533	-0.0322 (13) 0.9169	-0.1235 (13) 0.6876	-0.1039 (13) 0.7354	-0.1043 (13) 0.7347	-0.0749 (13) 0.8079
C28	0.5666 (13) 0.0435	0.4904 (13) 0.0889	0.4704 (13) 0.1047	0.5059 (13) 0.0778	0.5622 (13) 0.0455	0.8307 (13) 0.0004
C29	0.8686 (13) 0.0001	0.8398 (13) 0.0003	0.7777 (13) 0.0018	0.8280 (13) 0.0005	0.8542 (13) 0.0002	0.9608 (13) 0.0000
C30	0.4992 (13) 0.0824	0.4102 (13) 0.1639	0.3908 (13) 0.1867	0.4296 (13) 0.1429	0.4842 (13) 0.0936	0.7704 (13) 0.0021
C31	0.7034 (13) 0.0073	0.6386 (13) 0.0188	0.5925 (13) 0.0329	0.6421 (13) 0.0180	0.6860 (13) 0.0096	0.8964 (13) 0.0000
C32	0.2671 (13) 0.3776	0.1663 (13) 0.5872	0.1495 (13) 0.6258	0.1808 (13) 0.5545	0.2390 (13) 0.4316	0.5810 (13) 0.0373
	0.2044 (13) 0.5029	0.1031 (13) 0.7374	0.0596 (13) 0.8467	0.0966 (13) 0.7536	0.1534 (13) 0.6169	0.5044 (13) 0.0788

Coefficient (sample size) significance level

APÊNDICE 1. Coeficientes de correlação entre os n-alcenos identificados em
Alta Floresta.

	C26	C27	C28	C29	C30	C31
C20	0.8141 (13) 0.0007	-0.0967 (13) 0.7533	0.5666 (13) 0.0435	0.8686 (13) 0.0001	0.4992 (13) 0.0824	0.7034 (13) 0.0073
C21	0.7683 (13) 0.0022	-0.0322 (13) 0.9169	0.4904 (13) 0.0889	0.8398 (13) 0.0003	0.4102 (13) 0.1639	0.6386 (13) 0.0188
C22	0.7629 (13) 0.0024	-0.1235 (13) 0.6876	0.4704 (13) 0.1047	0.7777 (13) 0.0018	0.3908 (13) 0.1867	0.5925 (13) 0.0329
C23	0.7948 (13) 0.0012	-0.1039 (13) 0.7354	0.5059 (13) 0.0778	0.8280 (13) 0.0005	0.4296 (13) 0.1429	0.6421 (13) 0.0180
C24	0.8364 (13) 0.0004	-0.1043 (13) 0.7347	0.5622 (13) 0.0455	0.8542 (13) 0.0002	0.4842 (13) 0.0936	0.6860 (13) 0.0096
C25	0.9807 (13) 0.0000	-0.0749 (13) 0.8079	0.8307 (13) 0.0004	0.9608 (13) 0.0000	0.7704 (13) 0.0021	0.8964 (13) 0.0000
C26	1.0000 (13) 0.0000	-0.0401 (13) 0.8966	0.9183 (13) 0.0000	0.9705 (13) 0.0000	0.8710 (13) 0.0001	0.9580 (13) 0.0000
C27	-0.0401 (13) 0.8966	1.0000 (13) 0.0000	0.0056 (13) 0.9855	0.0279 (13) 0.9279	0.0101 (13) 0.9739	-0.0427 (13) 0.8898
C28	0.9183 (13) 0.0000	0.0056 (13) 0.9855	1.0000 (13) 0.0000	0.8694 (13) 0.0001	0.9843 (13) 0.0000	0.9741 (13) 0.0000
C29	0.9705 (13) 0.0000	0.0279 (13) 0.9279	0.8694 (13) 0.0001	1.0000 (13) 0.0000	0.8129 (13) 0.0007	0.9445 (13) 0.0000
C30	0.8710 (13) 0.0001	0.0101 (13) 0.9739	0.9843 (13) 0.0000	0.8129 (13) 0.0007	1.0000 (13) 0.0000	0.9489 (13) 0.0000
C31	0.9580 (13) 0.0000	-0.0427 (13) 0.8898	0.9741 (13) 0.0000	0.9445 (13) 0.0000	0.9489 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000
C32	0.7155 (13) 0.0060	0.0210 (13) 0.9457	0.9281 (13) 0.0000	0.6434 (13) 0.0177	0.9597 (13) 0.0000	0.8503 (13) 0.0002
C33	0.6473 (13) 0.0168	0.0289 (13) 0.9252	0.8920 (13) 0.0000	0.5934 (13) 0.0325	0.9194 (13) 0.0000	0.8098 (13) 0.0008

APÊNDICE 1. Coeficientes de correlação entre os n-alcanos identificados em
Alta Floresta.

	C32	C33
C20	0.2671 (13) 0.3776	0.2044 (13) 0.5029
C21	0.1663 (13) 0.5872	0.1031 (13) 0.7374
C22	0.1495 (13) 0.6258	0.0596 (13) 0.8467
C23	0.1808 (13) 0.5545	0.0966 (13) 0.7536
C24	0.2390 (13) 0.4316	0.1534 (13) 0.6169
C25	0.5810 (13) 0.0373	0.5044 (13) 0.0788
C26	0.7155 (13) 0.0060	0.6473 (13) 0.0168
C27	0.0210 (13) 0.9457	0.0289 (13) 0.9252
C28	0.9281 (13) 0.0000	0.8920 (13) 0.0000
C29	0.6434 (13) 0.0177	0.5934 (13) 0.0325
C30	0.9597 (13) 0.0000	0.9194 (13) 0.0000
C31	0.8503 (13) 0.0002	0.8098 (13) 0.0008
C32	1.0000 (13) 0.0000	0.9855 (13) 0.0000
C33	0.9855 (13) 0.0000	1.0000 (13) 0.0000

APÊNDICE 2. Coeficientes de correlação entre alguns HPAs identificados em São Paulo e Montelibretti.

	Fa	Pi	Cri	BbjkFa
Fa	1.0000 (16) 0.0000	0.8840 (16) 0.0000	0.9458 (16) 0.0000	0.9324 (16) 0.0000
Pi	0.8840 (16) 0.0000	1.0000 (16) 0.0000	0.8382 (16) 0.0001	0.8088 (16) 0.0001
Cri	0.9458 (16) 0.0000	0.8382 (16) 0.0001	1.0000 (16) 0.0000	0.9199 (16) 0.0000
BbjkFa	0.9324 (16) 0.0000	0.8088 (16) 0.0001	0.9199 (16) 0.0000	1.0000 (16) 0.0000

Coefficient (sample size) significance level

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agostino, P.A.; Narine, D.R.; McCarry, B.E.; Quilliam, M.A. - "Clean-up and Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples" - In: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : Formation, Metabolism and Measurements. Edited by Marcus Cooke and Anthony J. Dennis. 17th International Symposium. 1983.

Ames, B.N.; McCann, J.; Yamasaki, E. - "Methods for Detecting Carcinogens and mutagens with the Salmonella/Mammalian-microsome Mutagenicity Test". *Mutat. Res.* **31**,347-364(1975).

Arey, J.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Winer, A. M. - "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Nitroarenes Concentration in Ambient Air During a Wintertime High-NO_x Episode in the Los Angeles Basin" - *Atmos. Environ.* **21**(6)1437-1444(1987).

Artaxo, P.; Maenhaut, W. - "Composition and Sources of Aerosol From the Amazon Basin"- *J. Geophys. Res.* **93**(D2)1605-1615(1988).

Atkinson, R.; Arey, J.; Zielinska, B.; Aschmann, S.M. - "Kinetics and Nitro-Products of the Gas-Phase OH and NO₃ Radical-Initiated Reactions of Naphthalene-d₈, Fluoranthene-d₁₀, and Pyrene" - *Int. J. Chem. Kinet.* **22**,999-1014(1990).

Bayona, J.M.; Casellas, M.; Solanas, A.M.; Fernandez, P.; Albaigés, J. - "Sources and Seasonal variability of mutagenic agents in the Barcelona City aerosol" - *Chemosphere* **29**(3)441-450(1994).

Behymer, T.D.; Hites, R. A. - "Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Fly Ash"- *Environ. Sci. Technol.* **22**,1311-1319(1988).

Brimblecomb, P. - "Effects of Air Pollution " - In: Air Composition and Chemistry. Cambridge University Press. 1986.

Butler, J.D.; Crossley, P. - 'Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles"- *Atmos. Environ.* **15**,91-94(1981).

Broddin,G.; Cautreels,W.; Cauwenberghe, K.V. - "On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbons levels in Urban and Background Aerosols from Belgium and the Netherlands" - *Atmos. Environ.* **14**,895-910(1980).

Castello, G.; Gerbino, T.C. - "Analysis of Polycyclic Aromatic hydrocarbons with an ion-trap mass detector and comparison with other gas chromatographic and high-performance liquid chromatographic techniques. *J. Chromatogr.* **642**,351-357(1993).

Cauwenberghe, K. A. V. - "Atmospheric Reactions of PAH" - In: Handbook of PAH : Emission, Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry "- Edited by Alf Bjorseth and Thomas Ramdahl (1983).

Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Di Palo, P.; Ciccioli, P.; Liberti, A. - "Determinazione di idrocarburi policiclici nitrati in campioni ambientali" - *La Rivista dei Combustibili* **39**(4/5)111-120(1985).

Ciccioli, P.;Brancaleoni, E.; Cecinato, A.; Di Palo, C.; Buttini, P.; liberti, A. - "Fractionation of Polar Polynuclear Aromatic Hydrocarbons present in Industrial Emissions and Atmospheric Samples and Their Determination by Gas Chromatography-Mass Spectrometry"- *J. Chromatogr.* **351**,451-464(1986).

Ciccioli, P.;Brancaleoni, E.; Di Palo, V.; Liberti, M.; Di Palo, C. - "Misura delle alterazioni della qualità dell'aria da fenomeni di smog fotochimico"- *Acqua-Aria* **7**, 675-683(1986).

Ciccioli, P. and Cecinato, A. - "Advanced Methods for the Evolution of Atmospheric Pollutants Relevant to Photochemical Smog and Dry Acid Deposition" - In: Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling. John Wiley & Sons, Inc. (1992).

Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Cabella, R.; Brancaleoni, E. - "The contribution of gas-phase reactions to the nitroarene fraction of molecular weight 247 present in carbon particles sampled in an urban area of northern Italy" - *Atmos. Environm.* **27A**(8)1261-1270(1993).

Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Montagnoli, M.; Allegrini, I. - "Chemical Composition of Particulate Organic Matter (POM) collected at Terra Nova Bay in Antarctica" - *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **55**,47-59(1994).

Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Zacchei, P.; Miguel, A.H.; Vasconcellos, P.C.- "Formation and Transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere". *J. Geophys. Res.* (in press). 1995.

Coutant, R. W.; Brown, L.; Chuang, J.C.; Riggan, R.; Lewis, R. - "Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons". *Atmos. Environm.* **22**(2)403-409(1988).

Fan, Z.; Kamens, R.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. - "Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight" - *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1358-1364(1996).

Febo, A.; Perrino, C. - "Measurements of high Concentrations of Nitrous Acid inside automobiles" - *Atmos. Environm.* **29**(3)245-351(1995).

Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts Jr., J.N. - "Chemistry and mutagenic activity of airborne polycyclic aromatic Hydrocarbons and their derivatives". In: *Atmospheric Chemistry : Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons . 1986. pp.871.

Fitch, W.L.; Smith, D.H. - "Analysis of Adsorption Properties and Adsorbed Species on Commercial Polymeric Carbons" - *Environ. Sci. Tehnol.* **13**,341-346,1979.

Friedlander, S.K. - "Aerosol Characterization" - In: *Smoke, Dust and Haze : Fundamentals of Aerosol Behavior*. - John Wiley & Sons (1977).

Gibson, T.L. - "Nitro derivatives of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne and source particulate matter" - *Atmos. Environm.* **16**(8)2037-2040(1982).

Graedel, T.E.; Hawkins, D.T.; Claxton, L.D. - "Hydrocarbons" . In: Atmospheric Chemical Compounds : Sources, Occurrence and Bioassay. Academic Press, Inc. (London) Ltda (1986).

Grimmer, G. - In: Environmental Carcinogens Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemistry, Biochemistry, Carcinogenicity. Edited by Gernot Grimmer. 1983.

Grosjean, D.; Fung, K. and Harrison, J. - "Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants"- *Environm. Sci. Technol.* **17**,673-679(1983).

Harger, W.P.; Arey, J. and Atkinson, R. - "The mutagenicity of HPLC-separated vapor-phase and particulate organics in ambient air". *Atmos. Environ.* **26A**(13)2463-2466.

Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R. - "Seasonal trends in Los Angeles Ambient Organic aerosol Observed by High-Resolution gas Chromatography"- *Aer. Sci. & Technol.* **20**,303-317(1994).

Jaffrezo, J.L.; Masclet, P.; Clain, M.P.; Wotham, H.; Beyne, S. and Cachier, H.- "Transfer Function of PAH from the atmosphere to the Polar ice-I. Determination of Atmospheric Concentration at Dye 3, Greenland". *Atmos. Environ.* **27A**(17/18)2781-2785(1993).

Jager, J. - "Detection and characterization of nitro derivatives of some polycyclic aromatic hydrocarbons by fluorescence quenching after thin-layer chromatography : application to air pollution analysis". *J. Chromatog.* **152**,575-578(1978).

Johnson, R.A.; Winchen, D.W. - In: Applied Multivariate Statistical Analysis. New Jersey . Prentice Hall (1982).

Kadowaki, S. - "Characterization of Carbonaceous Aerosols in the Nagoya Urban Area. 2. Behaviour and origin of Particulate n-Alkanes". *Environ. Sci. Technol.* **28**,129-135(1994).

Kamens, R.M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. - "A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere"- *Chemosphere* **28**(9)1623-1632(1994).

Khalili, N.R.; Scheff, P. A.; Holsen, T. M. - "PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustions Emissions"- *Atmos. Environ.* **29**(4)533-542(1995).

Kloetzel, M.C.; King, W.; Menkes, J.M. - "Fluoranthenes derivatives III. 2-nitrofluoranthene and 2-amminofluoranthene. *J. Am. Chem. Soc.* **78**,1165-1169(1955).

Konig, J.; Funcke, W.; Balfanz, E.; Grosch, B. . - "Testing a High-Volume Air Sampler for Quantitative Collection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Atmos. Environ.* **14**,609-613(1980).

LaCourse, D. and Jensen, T. - "Determination of 1-nitropyrene in extracts of vehicle particulate emissions". *Anal. Chem.* **58**,1894-1895(1986).

Lamb, S.I.; Petrowski C. - "Organic Compounds in Urban Atmospheres: A review of Distribution, Collection and Analysis" - *JAPCA* **30**(10)1098-1115(1980).

Levine, J.S.; Cofer III, W.R.; Cahoon Jr., D.R.; Winstead, E. - "Biomass Burning : a driver for Global Change" - *Environ. Sci. Technol.* **29**(3)120A-125A(1995).

Liberti, A.; Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E. and Di Palo, C. - "Determination of nitrated-polyaromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in envioronmental samples by high resolution chromatografic techniques". *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications* **7**,389-398(1984).

Liousse, C. - "Emissions Carbonées Particulaires des Feux de Savane d' Afrique : Mesures au Sol et Télédétection Spatiale des Panaches". Tese de Doutorado apresentado na Universidade de Paris, 1993.

Lobert, J.M.; Scharffe, D.H.; Hao, W.M.; Kuhlbusch, T.A.; Seuwen, R.; Warneck, P.; Crutzen, P.J. - "Experimental Evaluation of biomass Burning Emissions : Nitrogen and Carbon Containing Compounds". In: Global Biomass burning - Atmospheric, Climatic, and Biogeochemical Implications. Edited by Joel S. Levine. Massachusetts Institute of Technology (1991).

Logan, J.; Artaxo, P.E.; Cachier, H.; Carmichael, R.; Dickinson, R.; Fosberg, M.A.; Helas, G.; Kanakidou, M.; Lacaux, J.P.; Rappeler, F. - "Group report: What is the Impact of Fires on Atmospheric Chemistry, Climate, and Biogeochemical Cycles?" - In: Fire in the Environment : The Ecological, and Climatic importance of vegetation Fires. Edited by Crutzen and J.G. Goldammer (1993) John Wiley & Sons Ltd.

Masclat, P.; Cachier, H.; Liousse, C.; Wortham, H. - "Emission of Polycyclic Hydrocarbons by Savanna Fires" - *J. Atmos. Chem.* (1993) in press.

6-1606 Miguel, A.H.; Andrade, J.B.; Hering, S. - "Desorptivity Versus Chemical Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Aerosols Collected on Quartz Fiber Filters" - *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **26**,265-278(1986).

Moller, M. and Alfheim, I. - "Mutagenicity of airborne particles in relation to traffic and air pollution parameters". *Environ. Sci. Technol.* **16**,221-225(1982).

NAS - National Academy of Sciences - "Atmospheric Physics of Particulate Polycyclic Organic Matter" - In: Particulate Polycyclic Organic Matter : Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. National Academy of Sciences, 1972.

Nie, S.; Dadoo, Rajeev; Zare, R.N. - "Ultrasensitive Fluorescence Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Capillary Electrophoresis" - *Anal. Chem.* **65**,3571-3575(1993).

Nielsen, T. - "Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro derivatives in complex mixtures by liquid chromatography". *Anal. Chem.* **55**,286-290(1983).

Nielsen, T.- "Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons toward Nitrating Species". *Environ. Sci. Technol.* **18**,157-163 (1984)

Nishioka, M.G. and Lewtas, J. - "Quantification of nitro- and hydroxylated nitro-aromatic/polycyclic aromatic hydrocarbons in selected ambient air daytime winter samples" - *Atmos. Environ.* **26A**(11)2077-2087(1992).

Paputa-Peck, M.C.; Marano, R.; Schetzle, D.; Riley, T.L.; Hampton, C.V.; Prater, T.J.; Skewes, L.M.; Jensen, T.E.; Ruehele, P.H.; Bosck, L.C.; Duncan, W.P. - "Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection". *Anal. Chem.* **55**,1946-1954(1983).

Pitts, J.N.; Sweetman, J.A.; Zielinska, B.; Winer, A.; Atkinson, R.- "Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in Ambient Particulate Organic Matter: Evidence for Atmospheric reactions". *Atmos. Environ.* **19**(10)1601-1608(1985a).

Pitts, J.N.; Sweetman, J.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Winer, A.M; Harger, W.P.- "Formation of Nitroarenes from the Reaction of Polycyclic Aromatic hydrocarbons with Dinitrogen Pentaoxide". *Environ. Sci. Technol.* **19**,1115-1121(1985b).

Pitts, J.N. - "Nitration of gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Simulated and Ambient Urban Atmospheres: A source of Mutagenic Nitroarenes" - *Atmos. Environ.* **21**(12)2531-2547(1987).

Ramdhall, T.; Urdal, K. - "Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by fused silica ionization mass spectrometry" *Anal. Chem.* **54**(13)2256-2264(1982).

Ramdhall, T. - "Retene - a molecular marker of wood combustion in ambient air" - *Nature* **306**(8)58--582(1983).

Ramdhal, T.; Zielinska, B.; Arey, J.; Atkinson, R.; Winer, A.M.; Pitts Jr., J.N. - "Ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air" - *Nature* **321**(22)425-427(1986).

Rosenkranz, H.S.; Mermelstein, R. - "Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal" - *Mut. Res.* **114**,217-267(1983).

Scarmínio, I. S. - "Desenvolvimento de um sistema quimiométrico para microcomputadores e algumas aplicações" - Tese de doutorado - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (1989).

Schuetzle, D.; Riley, T.L.; Prater, T.J. - "Analysis of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel Particulates" - *Anal. Chem.* **54**,265-271(1982).

Seinfeld, J.H. - "Air Pollutants" - In : *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution* . John Wiley & Sons Inc. 1986.

Seinfeld, J.H. - "Urban Air Pollution" - *Science* **243**, 745-752(1989).

Sicre, M.A.; Saliot, A.; Aparicio, X.; Grimalt, J.; Albaiges, J. - "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized saerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin". *Atmos. Environ.* **21**(10)2247-2259(1987).

Simoneit, B.R.T. - "Some Applications of Computerized GC/MS to the Detrmination of Biogenic and Anthropogenic Organic Matter in the Environment" - In: *Chemistry and Analysis of Hydrocarbons in the Environment*. Edited by J. Albaiges, R.W. Frei, E. Merian. Volume 5 - 1983.

Simoneit, B.R.T. - "Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States" . *Atmos. Environm.* **18**(1)51-67(1984).

Simoneit, B.R.T.; Mazurek, M.A. - "Organics Tracers in Ambient aerosols and Rain" - *Sci. & technol.* **10**,267-291(1989). Aerosol
~~Atmos. Environ.~~

Sweetman, J.A.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Ramdhal, T.; Winer, A.M.; Pitts, J.N. - "A possible Formation Pathway for the 2-nitrofluoranthene observed in Ambient Particulate Organic Matter". *Atmos. Environ.* **20**(1)235-238(1986).

Terabe, S.; Myiashita, Y.; Ishiama, Y.; Shibata, O. - "Cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography: separation of Hydrophobic and enantiomeric compounds" - *J. Chromatogr.* **636**,47-55(1993).

Venkataraman, C; Lyons, J.M.; Friedlander, S. - "Size Distributions of Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 1. Sampling, Measurement Methods and Source Characterization" - *Environ. Sci. Technol.* **28**,555-562(1994).

Wise, S. A. ; Sander, L. C. and May, W. E. - "Determination of Polycyclic Hydrocarbons by Liquid Chromatography"- *J. Chromatog.* **642**,329-349(1993).

Zielinska, B., Arey, J. Atkinson, R.; Ramdhal, T.; Winer, A.M.; Pitts Jr., J.- "Reaction of Dinitrogen Pentaoxide with Fluoranthene"- *J. Am. Chem. Soc.* **108**,4126-4132(1986).

Zielinska, B.; Arey, J. ; Atkinson, R.; Winer, A.M. - "The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California". *Atmos. Environ.* **23**(1)223-229(1989).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

Nome : Pérola de Castro Vasconcellos

Local e data de nascimento : São Paulo, 20 de janeiro de 1961

2. Educação

1994 - Estágio no Instituto de Poluição Atmosférica do Conselho Nacional de Pesquisa - Roma/Itália . Setembro 1993/dezembro 1994. Bolsa CNPq.

Assunto abordado : Caracterização dos compostos orgânicos presentes no material particulado do ar coletado em áreas urbanas e remotas.

Orientador Dr. Paolo Ciccioli.

1992 - Mestrado em Engenharia Química - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tema: Separação dos Isômeros Glicose e Frutose através de Zeólitas. Bolsa CNPq.

Orientador : Dr. Fernando Augusto Tavares.

1986 - Curso de Especialização *Lato Sensu* : Gerenciamento de Destilarias de Álcool. Fundação de Tecnologia Industrial - Lorena - S.P. - Janeiro/dezembro de 1986 Bolsa CNPq.

1985 - Engenharia Química - Faculdade Estadual de Engenharia Química de Lorena. Lorena - S.P.

1978 - Curso Colegial - E.E.P.S.G. Ministro José de Moura Resende - Caçapava - E.S.P.

3. Artigos publicados

1) "Characterization of Indoor Air Quality in the Cities of São Paulo and Rio de Janeiro, Brazil". A. H. Miguel, F. R. de Aquino Neto, P.C. Vasconcellos, A. Pereira and K. S.G. Marquez. *Environ. Sci. Technol.* **29**,338-345(1995).

2) "Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere". Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Zacchei, P.; Miguel, A.H.; Vasconcellos, P.C. - *J. Geoph. Res.* In press 1995.

3) "The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles"- Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Zaccchi, P.; Vasconcellos, P.C. - *Ann. Chim.* - in press. 1995