

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós - Graduação em Química

MARCELO LUIZ ARAUJO LOPES

**Avaliação ambiental de compostos orgânicos
voláteis (VOC) provenientes da queima
da cana-de-açúcar**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

07/05/2010

MARCELO LUIZ ARAUJO LOPES

**Avaliação ambiental de compostos orgânicos
voláteis (VOC) provenientes da queima da cana-de-
açúcar**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química Analítica

Orientador(a): Lilian Rothschild Franco de Carvalho

São Paulo
2010



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis (VOC) provenientes da queima da cana-de-açúcar”

MARCELO LUIZ ARAUJO LOPES

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.

Aprovado (a) por:

Prof. Dra. Lilian Rothschild
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Jorge Cesar Masini
IQ - USP

Prof. Dr. Renato Sanches Freire
IQ - USP

Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
IQ - UNESP Araraquara

Prof. Dr. João Vicente de Assunção
FSP- USP

SÃO PAULO
09 de junho de 2010

**A minha mãe e ao meu pai e aos meus irmãos Marcio e Marcos,
pelo grande incentivo que me deram ao longo da minha vida e que
incondicionalmente sempre estiveram ao meu lado nos momentos
mais difíceis.**

A minha namorada "Dani" é assim que ela gosta, por todos os momentos que passamos juntos, pelo grande apoio que ela sempre me deu, por me agüentar todos esses anos, SIMPLEMENTE A MULHER DA MINHA VIDA.

A Profa. Dra. Lilian, que além de uma excelente orientadora, é um exemplo de caráter e um exemplo de ser humano. Os meus sinceros agradecimentos, pela paciência e amizade e por estes ótimos anos que passamos.

NADA RESISTE AO TRABALHO.

Ao Prof. Dr. Humberto. M. S. Milagre, que me apoiou em um momento crucial da minha trajetória, permitindo que eu chegasse até ao Doutorado, os meus sinceros agradecimentos.

A todos os colegas do Laboratório, Alexandre, José Carlos, Dulce, Davi, Silvana, Kely, Eduardo, João, Fernando, Kátia, Maurício, Andre Marcelo, Eni, Ivan - os meus agradecimentos pela convivência e discussões produtivas que certamente contribuíram para o meu trabalho.

A Dra. Cintia Milagre, que também me apoiou no início da minha vida acadêmica.

Aos técnicos do departamento de Química Fundamental, pelos acompanhamentos dos experimentos realizados no laboratório.

Ao pessoal da secretaria de Pós Graduação, Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo.

A professora Pérola, pelas discussões produtivas e sugestões.

Ao professor Jivaldo, pelas contribuições no trabalho.

Ao professor Arnaldo Alves Cardoso, que forneceu toda a infra-estrutura necessária para as campanhas realizadas em Araraquara, os meus agradecimentos.

Ao CNPq, pela bolsa de Doutorado Oferecida.

RESUMO

(Lopes, M. L. A.) **Avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis (VOC) provenientes da queima da cana-de-açúcar.** 2010. (118 p). Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A queima de biomassa é uma atividade amplamente difundida em muitos países tropicais em desenvolvimento. Esta atividade tem implicações em escala regional e global devido à emissão de quantidades significativas de gases traço para a atmosfera, tais como: CO, hidrocarbonetos não metânicos (HCNM) e material particulado (MP). Os resíduos da cana-de-açúcar representam 11% da produção mundial de resíduos agrícolas, cuja queima libera quantidades expressivas de gases e partículas que influenciam a química da atmosfera. No Brasil, nos últimos anos houve um aumento do uso de etanol como combustível e um aumento nas plantações de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Apesar da proibição das queimadas, episódios de queima são ainda muito frequentes, uma vez que 50 % dos canaviais paulistas são queimados na etapa de pré-colheita.

O presente estudo teve como objetivo avaliar as emissões de VOCs provenientes da queima da palha de cana-de-açúcar. Para estimar o impacto ambiental causado por esse processo de combustão em regiões urbanas próximas as queimadas foram feitos estudos em laboratório e campo.

A contribuição biogênica dos compostos carbonílicos na região do canavial foi avaliada e os resultados mostraram que as folhas de cana-de-açúcar, na maioria dos experimentos, não atuaram como fonte de emissão.

Os experimentos de laboratório permitiram determinar os produtos de combustão incompleta na pluma. Medidas de emissão de CO, CO₂, e VOC foram caracterizadas pela razão de emissão (ER) e fator de emissão (EF). Razões de mistura, em ppbv, de formaldeído (175 - 309), acetaldeído (2 - 71), acetona (1 - 36), acroleína (0,3 - 3), propionaldeído (0,2 - 10), crotonaldeído (3 -10), butiraldeído (1 - 3), benzaldeído (0,5 - 6), valeraldeído - total (2 - 60) e hexaldeído (4 - 136) foram identificados e quantificados; e outros VOCs, tais como, aromáticos, haletos de alquila, compostos contendo nitrogênio, furanos foram apenas identificados. No laboratório também foi avaliado a eficiência da combustão da palha de cana-de-açúcar ($\Delta\text{CO}/\text{CO}_2 = 4,0 \pm 0,4\%$) e foi observado que a fase *flaming* foi predominante neste processo. A contribuição dos compostos carbonílicos na atmosfera de regiões urbanas próximas às queimadas foi avaliada através da comparação entre as medidas feitas antes e durante a queima. Os resultados estatísticos mostraram que as medidas nos dois períodos são diferentes sugerindo que a origem dos compostos é diferente. Fontes de emissão direta e principalmente reações fotoquímicas foram responsáveis pela presença de formaldeído e acetaldeído nas amostras coletadas antes da queima (medidas diurnas), enquanto que apenas fontes de emissão direta foram responsáveis pela presença desses compostos nas amostras coletadas durante a queima (medidas noturnas).

Trajetórias de massas de ar que chegaram à área urbana e os focos de queima registrados nos dias de coleta mostraram que a região urbana estudada foi afetada pelas queimadas.

Palavras-chave: (VOC, compostos carbonílicos, combustão, medidas de emissão, atmosfera, cana-de-açúcar)

ABSTRACT

(Lopes, M.L.A.) **Environmental assessment of volatile organic compounds (VOC) from sugar cane burning**. 2010. (118 p) PhD Thesis Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Biomass burning is an activity widely practiced in many tropical developing countries. This activity has implications at regional and global scales due to the emissions of significant quantities of trace gases to the atmosphere such as CO, non-methane hydrocarbons (NMHC) and particulate matter (PM). The sugar cane residues represent 11% of worldwide production of agricultural residues whose burning releases significant amounts of gases and particles that influence the atmospheric chemistry. In the last years, in Brazil, there has been an increase of the use of the ethanol as fuel and an increase of the sugar cane plantations in the State of São Paulo. Although the sugar cane burning prohibition, burning episodes are still very frequent, as 50% of the sugar cane plantations of São Paulo are burned in the the pre-harvest stage.

The aim of this study was to evaluate VOC emissions of sugar cane burning. In order to estimate the environmental impact caused by the combustion process in urban regions near fires laboratory and field studies were conducted.

The contribution of biogenic carbonyl compounds in the area of sugar cane was evaluated and results showed that the cane sugar leaves, in the most of the experiments, do not act as emission source.

Laboratory experiments were carried out to determine incomplete combustion products in plume. Measurements of CO, CO₂, and VOC were characterized by the emission ratio (ER) and emission factor (EF). Mixture ratio, in ppbv, of formaldehyde (175 - 309), acetaldehyde (2 - 71), acetone (1 - 36), acrolein (0,3 - 3), propionaldehyde (0,2 - 10), crotonaldehyde (3 -10), butyraldehyde (1 - 3), benzaldehyde (0,5 - 6), valeraldehyde-total (2 - 60) and hexaldehyde (4 - 136) were identified and quantified; and other VOCs, such as aromatic hydrocarbons, alkyl halides, nitrogen containing compounds and furans were only identified. The efficiency of the sugar cane combustion was evaluated ($\Delta\text{CO}/\text{CO}_2 = 4.0\pm 0.4\%$) in the laboratory and the predominant burning phase was the flaming phase.

By comparing statistically filed measurements done before and during fire in the atmosphere of urban areas near fires, it was possible to distinguish two different groups of the measurements suggesting that the origin of the compounds is different. Direct emission sources and mainly photochemical reactions were responsible by the presence of formaldehyde and acetaldehyde in samples collected before fire (daytime measurements), whereas only direct emission sources were responsible by the presence of these compounds in samples collected during the fire (night measurements).

Trajectories of air masses that reached the urban area and spots of burning recorded in the sampling days showed that the region studied was affected by fires.

Keywords: (VOC, carbonyl compounds, combustion, emission measurements, atmosphere,sugarcane)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reações envolvidas na produção de poluentes fotoquímicos.....	22
Figura 2: Ozônio produzido através da foto oxidação do formaldeído.....	27
Figura 3: Produção de cana-de-açúcar nas safras de 1994 a 2007.....	40
Figura 4: Sistema de coleta <i>cuvette</i> para emissões de compostos da planta.....	47
Figura 5: Capela usada nos experimentos de laboratório.....	49
Figura 6: Diferença entre as razões de mistura de compostos carbonílicos no ar interno do <i>cuvette</i> na presença (J ou A) e na ausência (B) de folhas de cana-de-açúcar no canavial, A = planta jovem e B = planta adulta.....	61
Figura 7: Taxa de troca de compostos carbonílicos em três períodos diferentes do dia.....	65
Figura 8: Transição das fases de queimas dCO/dt ; variação de CO, CO ₂ e material particulado total em função do tempo (b, c, d).....	68
Figura 9: Um cromatograma, GC-MS, de uma amostra de emissão de queima no laboratório: identificação dos VOCs	78
Figura 10: Relação F/A para as amostras de Piracicaba.....	83
Figura 11: Relação F/A para as amostras de Araraquara 2005.....	84
Figura 12: Relação F/A para as amostras de Araraquara 2006.....	84
Figura 13: Relação F/A para as amostras coletadas na área rural.....	85
Figura 14: Gráficos: (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loading</i> , para as amostras Pir 1p e Pir 2p.....	87
Figura 15: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B); dendograma; (C) <i>loading</i> para as amostras Ara 05 1p e Ara 05 2p.....	88
Figura 16: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loading</i> para as amostras Ara 06 1p e Ara 06 2p.....	89
Figura 17: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loadings</i> para as amostras Pir 2p e laboratório.....	91
Figura 18: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loading</i> , para as amostras Ara 05 2p e laboratório.....	92
Figura 19: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loading</i> para as amostras Ara 06 2p e laboratório.....	93
Figura 20: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loadings</i> para as amostras Ara 06 2p e rural.....	94
Figura 21: Gráficos (A) <i>score</i> ; (B) dendograma; (C) <i>loading</i> , para as amostras na área rural e amostras de laboratório.....	95
Figura 22: Gráficos dos <i>scores</i> para as amostras Pir 2p, Ara 05 2p, Ara 06 2p, rural e laboratório.....	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Estimativa do tempo de vida para alguns compostos carbonílicos em função da concentração de ozônio (50ppbv), OH (0,06 ppt) e NO ₃ (1ppt) na troposfera.....	24
Tabela 2: Estimativas globais de biomassa queimada e de carbono liberado.....	33
Tabela 3: Contribuição das queimadas nas emissões globais.....	34
Tabela 4: Fator de emissão (FE) g.kg ⁻¹ de VOCs emitidos pela queima de vários tipos de biomassa.....	38
Tabela 5: Parâmetros de validação obtidos a partir da curva analítica (50,100,180,250 e 300 ng /mL e limites de detecção da medida.....	56
Tabela 6: Parâmetros ambientais medidos nos experimentos realizados com o <i>cuvette</i> em Araraquara 2006.....	59
Tabela 7: Razões de mistura de compostos carbonílicos medidos no ar interno do <i>cuvette</i> no canavial, Araraquara, com a presença (A ou J) e na ausência (B) das folhas de cana-de-açúcar, ppbv, e as respectivas diferenças, $\Delta = [A \text{ ou } J] - [B]$, J, n= 2 e A, n = 3.....	60
Tabela 8: Parâmetros ambientais, PAR, temperatura na superfície da folha e idade da planta.....	62
Tabela 9: Razões de mistura de compostos carbonílicos medidos no ar interno do <i>cuvette</i> (IQ-USP) na presença (J e A) e na ausência (B) das folhas de cana-de-açúcar, ppbv, e suas respectivas diferenças, $\Delta = [J \text{ ou } A] - [B]$, J, n = 3, A, n = 3.....	63
Tabela 10: Taxa de troca de compostos carbonílicos, $\mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$	64
Tabela 11: Razão de mistura máxima para CO, CO ₂ e valores de $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$, CE e MCE.....	67
Tabela 12: Razão de emissão (ER) e fator de emissão (EF) de compostos carbonílicos, CO e CO ₂ calculados para os experimentos de laboratório a partir das suas razões de mistura.....	72
Tabela 13: Fator de emissão, em g. kg ⁻¹ , para espécies pirogênicas emitidas por diferentes tipos de biomassa.....	75
Tabela 14 Compostos orgânicos voláteis identificados na queima de laboratório.....	77
Tabela 15: Razão de mistura de compostos carbonílicos nas amostras de campo, em ppbv.....	81
Tabela 16: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos nas amostras Pir 2p e laboratório.....	97
Tabela 17: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos em Ara 05 2p e no laboratório.....	98
Tabela 18: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos em Ara 06 2p e no laboratório.....	98
Tabela 19: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos em Ara 06 2p e no rural.....	99

Tabela 20:Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos na área rural e no laboratório.....	100
Tabela 21:Estimativa de áreas queimadas nas principais cidades produtoras de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.....	101
Tabela 22:Estimativas de emissão de CO, CO ₂ e carbonílicos provenientes da queima da palha da cana de-açúcar para várias cidades do Estado de São Paulo, safra 2006-2007.....	102
Tabela 23:Concentrações medidas, em µg.m ⁻³ , de compostos carbonílicos nas áreas urbana e rural.....	104
Tabela 25:Valor da contribuição individual dos compostos carbonílicos, em %, na produção de ozônio troposférico, usando o coeficiente de reatividade MIR, em áreas afetadas pela queima de cana-de-açúcar.....	105

SUMÁRIO

1. Introdução	20
1.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	20
1.2. FONTES DE EMISSÃO DE VOCs PARA A ATMOSFERA.....	25
1.2.1. Fontes biogênicas.....	25
1.2.2. Fontes antrópicas.....	28
1.3. IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS VOCs NA ATMOSFERA...29	
1.3.1. Efeitos VOCs na saúde humana.....	29
1.3.2. Efeito dos VOCs na formação de ozônio troposférico.....	32
1.4. QUEIMA DE BIOMASSA.....	32
1.4.1. Processo de combustão.....	34
1.4.2. Emissões para a atmosfera.....	39
1.4.3. Queima de resíduos agrícolas.....	39
2. Objetivos	43
3. PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1. LIMPEZA DO MATERIAL.....	45
3.2. SISTEMA DE COLETA.....	45
3.3. SISTEMA COLETOR PARA A AMOSTRAGEM DAS EMISSÕES BIOGÊNICAS.....	46
3.4. EXPERIMENTO DE QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR NO LABORATÓRIO.....	49
3.5. EXPERIMENTO DE CAMPO EM ÁREAS IMPACTADAS PELA QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	49
3.5.1. Características da amostragem, Araraquara.....	49
3.5.2. Características da amostragem, Piracicaba.....	50
3.6. MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA.....	51
3.6.1. HPLC.....	51
3.6.2. GC-MS - dessorvedor térmico.....	52
3.6.3. Sensor de material particulado.....	53
3.6.4. Sensor CO e CO ₂	53
3.7. ANÁLISE DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS POR HPLC.....	53
3.7.1. Limites de detecção e quantificação.....	55

3.7.2. Método de Quantificação.....	55
3.8. ANÁLISE DE VOCs POR GC-MS.....	55
3.8.1. Identificação dos VOCs.....	55
3.9. TRATAMENTO DOS DADOS.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE VOCs PROVENIENTE DA QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	58
4.1.1. EMISSÃO BIOGÊNICA PROVENIENTE DA PLANTA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	66
4.1.2. EXPERIMENTO DE QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR NO LABORATÓRIO.....	66
4.1.2.1. Eficiência de combustão.....	68
4.1.2.2. Fases de queima da combustão.....	69
4.1.2.3. Medidas de emissão de compostos carbonílicos.....	69
4.1.2.4. Emissão de VOCs.....	76
4.1.3. EXPERIMENTO DE CAMPO EM ÁREAS IMPACTADAS PELA QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	79
4.1.3.1. Análise estatística multivariada.....	86
4.1.3.2. Análise estatística univariada.....	96
4.2. ESTIMATIVA DE EMISSÃO DE CO, CO₂ E COMPOSTOS CARBONÍlicos PROVENIENTES DA QUEIMA DA CANA-DE-AÇÚCAR NO ESTADO DE SÃO PAULO, SAFRA 2006/2007.....	100
4.3. IMPORTÂNCIA DOS VOCs NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO.....	103
4.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105
5. CONCLUSÕES.....	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

1- DADOS PESSOAIS

Nome: Marcelo Luiz Araújo Lopes

Data de nascimento: 10/05/1977

Nacionalidade: Brasileiro

Email: mluizal@iq.usp.br

2- FORMAÇÃO

GRADUAÇÃO

2001-2005 - Bacharel em Química com atribuições tecnológicas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, IQ-UNICAMP, Campinas, São Paulo.

PÓS-GRADUAÇÃO

2005-2010 - Doutor em Química Analítica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, IQ-USP, São Paulo. Título da tese: "Avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis provenientes da queima da palha de cana-de-açúcar", sob a orientação da Profa. Dra. Lilian Rothschild.

3- EXPERIÊNCIA EM ENSINO

2005 - Estágio supervisionado em docência no programa de aperfeiçoamento em ensino, patrocinado pela Pró-reitoria de Pós-Graduação - USP; disciplina: Química Geral ministrada aos alunos de graduação do curso de Física, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, IQ-USP, São Paulo, sob a coordenação da Profa. Dra. Denise Petri.

2006 - Estágio supervisionado em docência no programa de aperfeiçoamento em ensino, patrocinado pela Pró-reitoria de Pós-Graduação - USP; disciplina: Eletroquímica e métodos Eletroanalíticos, ministrada aos alunos de graduação do curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, IQ-USP, sob a coordenação da Profa. Dra. Silvia Serrano.

2007 - Estágio supervisionado em docência no programa de aperfeiçoamento em ensino, patrocinado pela Pró-reitoria de Pós-Graduação – USP; disciplina: Química Analítica Instrumental, ministrada aos alunos de graduação do curso de Farmácia-Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, IQ-USP, sob a coordenação do Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz.

2008 - Estágio supervisionado em docência no programa de aperfeiçoamento em ensino, patrocinado pela Pró-reitoria de Pós-Graduação – USP; disciplina: Química Analítica Qualitativa e Quantitativa, ministrada aos alunos de graduação do curso de Farmácia-Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, IQ-USP, sob a coordenação do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos.

2007 - Disciplina de Pós-Graduação obrigatória "Preparação pedagógica", realizada no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, IAG-USP.

4- PRODUÇÃO TÉCNICA

Relatórios técnicos: consultoria sobre caracterização química de lodo de lagos da região metropolitana da cidade de São Paulo para as empresas Acqua Amb - Engenharia e Consultoria Ambiental, Brasil Ozônio e Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), 2007 e 2008.

5- APRESENTAÇÃO E PARTICIPAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

Lopes, M.L.A.; Rodrigues, J.A.R. Preparação e Redução diastereoseletiva de enonas. XII Congresso Interno de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 22 - 24 de setembro de 2004, Campinas, São Paulo.

Penteado, J.C.; Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F. Planejamento fatorial aplicado na separação cromatográfica (HPLC) de formaldeído, acetaldeído e acetona. 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19 - 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia, São Paulo.

Carvalho, L. R. F.; Lopes, M. L. A.; Silvana O. Pisani. Efeito da Intensidade da luz nas taxas de troca de carbonílicos por folhas de cana-de-açúcar. 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19 - 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia, São Paulo.

Lilian Rothschild, Marcelo L.A Lopes e Silvana Odete Pisani. Troca bidirecional de carbonílicos biogênicos pelas folhas da cana-de-açúcar. III Encontro Nacional de Química Ambiental, 21 - 24 de março de 2006, Cabo Frio, Rio de Janeiro.

*Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F. Emissão de compostos carbonílicos provenientes da queima de cana-de-açúcar e seu impacto na formação de ozônio troposférico. 30^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31 de maio a 03 de junho de 2007, Águas de Lindóia, São Paulo (apresentação oral).

Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F. O processo de combustão da palha da cana-de-açúcar e a emissão de gases. 30^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31 de maio a 03 de junho de 2007, Águas de Lindóia, São Paulo.

Lopes, M. L. A.; Andre M. Souza, Ronei J. Poppi.; Carvalho, L. R. F. Análise Estatística das concentrações atmosféricas de compostos carbonílicos em regiões afetadas pela queima da cana - de - açúcar. 14^o Encontro Nacional de Química Analítica, 07 - 11 de outubro de 2007, João Pessoa, Paraíba.

Lopes, M. L. A.; Andre M. Souza.; Ronei J. Poppi ; Carvalho, L. R. F . Comparação entre as concentrações atmosféricas de compostos voláteis medidos antes e durante a queima da cana-de-açúcar. IV Encontro Nacional de Química Ambiental, 11 a 14 de março de 2008, Aracajú, Sergipe.

Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F. O impacto da queima da cana - de - açúcar na saúde humana: produção de aromáticos e haletos de alquila. 31^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 26 - 29 de maio de 2008, Águas de Lindóia, São Paulo.

Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F. Estimativas de emissão de gases provenientes da queima da cana-de-açúcar em escala regional. 32^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de Maio a 02 de junho de 2009, Salvador, Bahia.

Thiago Nogueira; Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F.; Claudimir L. Lago. 15^o Encontro Nacional de Química Analítica e 3^o Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 18 - 21 de outubro de 2009, Salvador, Bahia.

Dulce Magalhães.; Lopes, M. L. A. ; Carvalho, L. R. F ; Jivaldo do Rosário Matos. Uso de sílicas meso-porosas esféricas como adsorventes de compostos orgânicos voláteis presentes no ar. 15^o Encontro Nacional de Química Analítica e 3^o Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 18 - 21 de outubro de 2009, Salvador, Bahia.

Souza, A.M.; Tolle, E.C.; Souza, K.F.; Lopes, M.L.A.; Carvalho, L.R.F. Relação entre formaldeído e acetaldeído na atmosfera de São Paulo frente a nova frota veicular. V Encontro Nacional de Química Ambiental, 14 - 17 de março de 2010, São Pedro, São Paulo.

Souza, A.M.; Tolle, E.C.; Souza, K.F.; Lopes, M.L.A.; Carvalho, L.R.F. Análise quimiométrica empregando perfil cromatográfico de compostos carbonílicos na atmosfera da cidade de São Paulo. V Encontro Nacional de Química Ambiental, 14 - 17 de março de 2010, São Pedro, São Paulo.

6 - APRESENTAÇÃO DE TRABALHO EM CONGRESSO INTERNACIONAL

Souza, A.M.; Tolle, E.C.; Souza, K.F.; Lopes, M.L.A.; Breitzkreitz, M.C.; Poppi, R.J.; Carvalho, L.R.F. *Multivariate analysis of carbonyl compounds in the urbana ir of São Paulo city, Brazil*. Urban Environmental Pollution Conference, 20 a 23 de Junho 2010, Boston, Estados Unidos.

7 - TRABALHOS PUBLICADOS

Milagre, Cíntia D. F.; Milagre, Humberto M. S.; Santos, Leonardo S.; LOPES, M. L. A.; Moran, Paulo J. S.; Eberlin, Marcos N.; Rodrigues, J. Augusto R. (2007) Probing the mechanism of direct Mannich-type?-methylenation of ketoesters via electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 1287-1293.

Flávio R. Rocha, Lúcia H.G. Coelho, Marcelo L.A. Lopes, Lilian R.F. Carvalho, José A. Fracassi da Silva, Claudimir L. do Lago and Ivano G.R. Gutz (2008) Environmental formaldehyde analysis by active diffusive sampling with a bundle of polypropylene porous capillaries followed by capillary zone electrophoretic separation and contactless conductivity detection. *Talanta*, 76, 271-275.

Lopes, M. L. A.; Carvalho, L. R. F. Carbonyl Compounds and other trace gases emitted from sugar cane fires In Brazil: laboratory and field studies. *Journal Environmental Monitoring* (submetido).

8 - CONCURSO PÚBLICO

Aprovado na seleção de candidatos no Concurso Público realizado na Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) para a vaga de químico, 2008.

1 INTRODUÇÃO

Introdução

A análise dos possíveis impactos ambientais ocasionados pela exposição aos poluentes no ar requer a identificação e quantificação dos mesmos na atmosfera e nas fontes emissoras. Para um melhor entendimento dos mecanismos de ação desses poluentes, torna-se necessário conhecer os processos que afetam sua concentração, distribuição, remoção e o seu impacto no ar atmosférico.

A composição padrão do ar é o resultado de uma complexa interação entre as fontes de emissões naturais e antrópicas (MAYER, 1999). Dentre as fontes naturais, destaca-se a vegetação que emite diretamente para atmosfera compostos reativos, tais como o isopreno, terpenos, compostos oxigenados, e ainda precursores para a formação de compostos orgânicos voláteis (VOCs). Dentre as fontes antrópicas, têm grande impacto às emissões provenientes da combustão interna em motores de veículos e processos industriais, que liberam diversos compostos tais como, alcanos, alcenos, alcinos, hidrocarbonetos aromáticos, além dos processos de queima de biomassa que podem liberar diversos compostos orgânicos oxigenados, como os compostos carbonílicos (KOPPMANN et al., 1997; PRABHAT et al., 2001; BARLETTA et al., 2005; BERTSCHI., et al, 2003).

1.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCs)

Dentre os gases traço existentes na atmosfera, a classe dos VOCs tem recebido uma crescente atenção pela comunidade científica, em função da sua alta reatividade química e dos seus possíveis efeitos prejudiciais à saúde humana (HEWIT., 1999).

O VOCs são classificados como compostos orgânicos que possuem a temperatura de ebulição entre 50° a 260°C e um valor de pressão de vapor maior do que 0,01k PA (OMS, 1989; PEREIRA ; CARDEAL, 2005).

O interesse na investigação das conseqüências do crescente aporte de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera surgiu na metade do século passado, quando A. J. HAAGEN SMIT relacionou o efeito ocasionado pelo *smog* fotoquímico na cidade de Los Angeles (EUA), com a emissão de grandes quantidades de hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio para a atmosfera (SMIT, 1952a; SMIT, 1952b).

Em 1960, WENT observou um outro fenômeno atmosférico, *blue haze*, típico das regiões florestais, conhecido por provocar uma névoa azulada nas *Blue Mountains* (Austrália) e *Smoky Mountains* (EUA), que é resultado de reações fotoquímicas com compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (BVOCs).

O processo de formação do *smog* fotoquímico abrange centenas de reações diferentes, envolvendo um número indeterminado de substâncias químicas.

Quando os VOC, junto com óxidos de nitrogênio (NO_x), estes últimos emitidos principalmente por fontes antrópicas, são irradiados com luz ultravioleta, uma cadeia complexa de reações químicas converte-os em produtos que são normalmente chamados de poluentes fotoquímicos. Neste sentido, a atmosfera comporta-se como um “reator”, que se alimenta dos reagentes provenientes de fontes biogênicas e antrópicas e da energia que é absorvida através da radiação ultravioleta. As reações que ocorrem neste “reator” são do tipo radicalar e levam à produção de vários poluentes, tais como, ozônio, aldeídos, peróxido de hidrogênio, PAN, ácidos orgânicos e inorgânicos (Figura 1).

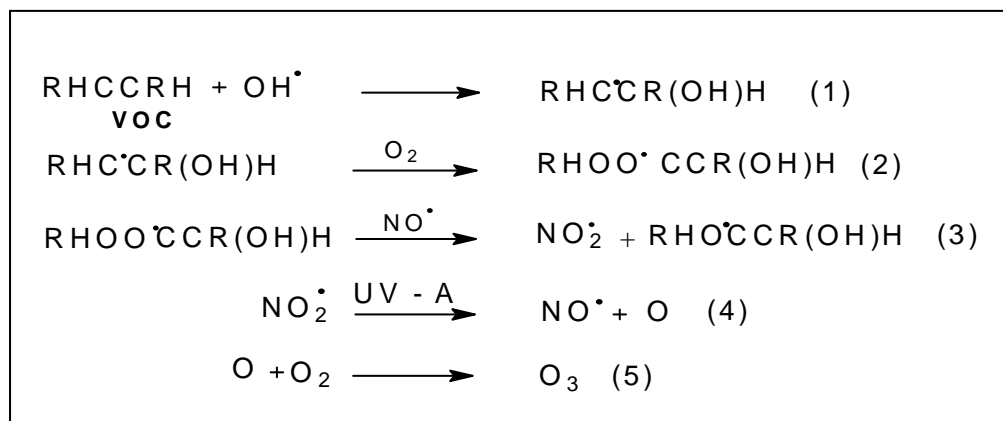


Figura 1: Reações envolvidas na produção de poluentes fotoquímicos (BAIRD, 2002).

Entre os poluentes fotoquímicos citados, o ozônio que é formado fotoquimicamente na atmosfera pelas reações entre VOCs e NO_x , é considerado o mais importante, devido ao seu alto potencial oxidante e aos efeitos que pode ocasionar na saúde humana e na vegetação (ATKINSON; AREY, 1998).

Os compostos carbonílicos, uma classe de VOC, tem sido amplamente estudados em diversas regiões do mundo (BAIRD, 2002). Tais compostos são emitidos diretamente para atmosfera por várias fontes de emissão e desempenham um papel de grande relevância na química da atmosfera. Esta classe de compostos é considerada a maior fonte de radicais livres e de precursores de aerossol orgânico em áreas urbanas (de ANDRADE et al. 2002).

Dentre os compostos carbonílicos atmosféricos, os mais abundantes são o formaldeído (HCHO), e o acetaldeído (CH_3CHO), embora exista uma fração significativa destes compostos (cerca de 10%) sob a forma de propionaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$), propanona (CH_3COCH_3), acroleína ($\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$), benzaldeído ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), entre outros.

Os aldeídos e cetonas atuam na química atmosférica de áreas poluídas por uma série de rotas bastante complexas. O aumento da concentração desses

compostos diminui o período de indução de geração de *smog* fotoquímico, devido à alta reatividade dos mesmos, além de aumentar a concentração de ozônio na troposfera. Com exceção do formaldeído, os outros compostos carbonílicos são os principais precursores de uma importante classe de poluentes secundários, que são os nitratos de peroxiacilas (PANs) e os nitratos de peroxibenzila (PBNs), os quais são altamente irritantes para olhos e fitotóxicos. Além disso, também são importantes precursores na formação de ácidos orgânicos atmosféricos, contribuindo na formação de chuva ácida e acidificação de lagos. Na Tabela 1, estão apresentados os tempos de meia vida de alguns compostos carbonílicos na atmosfera.

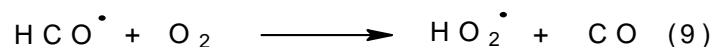
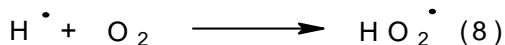
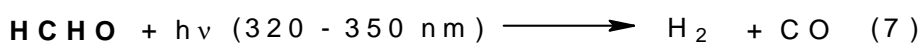
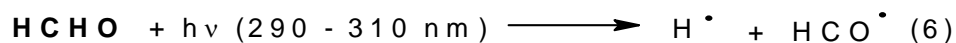
Os processos de remoção de compostos carbonílicos da atmosfera são importantes, pois influenciam de forma significativa na formação do *smog* fotoquímico. Além disso, tais compostos desempenham um papel relevante na química dos aerossóis e na deposição úmida. O processo de remoção destes compostos da atmosfera pode ocorrer principalmente através da fotólise e da reação com o radical HO. Além destes processos, as reações com os radicais HO₂, NO₃ e O(3P), reações com o O₃ e os processos de deposição seca e deposição úmida também podem remover os carbonílicos da atmosfera (de ANDRADE et al., 2002).

A fotólise de compostos carbonílicos na atmosfera é uma importante fonte de monóxido de carbono (CO) e radical HO₂[•], precursores importantes de H₂O₂ e radicais peroxi-alquila ou peroxi-arila. A fotólise do formaldeído pode ocorrer por duas rotas e os radicais formados nesse processo reagem com oxigênio para formar radicais peroxi-alquila ou peroxi-arila.

Tabela 1: Estimativa do tempo de vida para alguns compostos carbonílicos em função da concentração de ozônio (50ppbv), OH (0,06 ppt) e NO₃ (1ppt) na troposfera.

Carbonílico	O ₃	OH	NO ₃	h _γ
Formaldeído	1,5 h	1,5 dias	80 dias	4 h
Acetaldeído	-	11 h	17 dias	5 dias
Acetona	-	66 dias	-	38 dias
Acroleína	25 dias	9,6 h	-	-
Propionaldeído	-	9,8 h	-	-
2 - Butanona	-	167 h	-	-
Metacroleína	6,3 dias	5,8 h	-	-

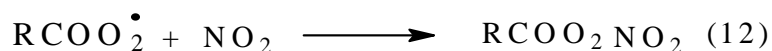
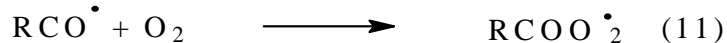
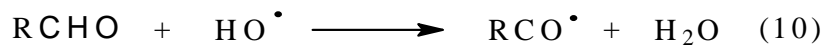
Fonte: SEINFELD, 1986.



A maior fonte de radicais HO₂ na atmosfera são os produtos dessas reações. Outros compostos carbonílicos, exceto o formaldeído, fotolisam quando expostos a radiação, na região ultravioleta próximo, com produção de nitratos de peroxialquilas (PANs) ou peroxiarilas, radicais HO₂, monóxido de carbono.

As reações dos aldeídos com o radical OH é uma fonte significativa na produção de ácido fórmico em atmosferas poluídas, produto que contribui para a chuva ácida.

Com exceção do formaldeído, os compostos carbonílicos também sofrem fotooxidação e produzem os nitratos de peroxialquila (PANs) ou nitratos de peroxiarila (equações 10, 11 e 12).



Alguns estudos sugerem que a reação de aldeídos com o radical NO_3 pode gerar concentrações significativas de radicais livres.

Os processos heterogêneos de deposição seca e deposição úmida também podem remover os aldeídos da atmosfera. A deposição seca compreende o processo de transporte de poluentes, na fase gasosa ou na forma de pequenas partículas, para o nível do solo, onde ocorre a posterior absorção pelo solo, vegetação, lagos, oceanos e rios entre outras, sem antes serem dissolvidos em gotas de água. A deposição úmida compreende o processo de dissolução de poluentes em nuvens, fumaça, chuva, neve e neblina, e posterior precipitação desta na superfície da terra, oceanos e outras superfícies.

1.2. FONTES DE EMISSÃO DE VOCs PARA A ATMOSFERA

1.2.1. Fontes biogênicas

Os BVOCs podem ser emitidos por várias fontes, tais como a vegetação, que libera isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos e hidrocarbonetos oxigenados, os oceanos que emitem compostos como o iodeto de metila, nitrato de metila, dimetilsulfeto, os solos com a emissão de sulfeto de carbonila.

As emissões pela vegetação, que libera para a atmosfera grandes quantidades de BVOC, superam as emissões antropogênicas em escala regional e global. Em escala global, as emissões biogênicas foram estimadas como sendo cerca de 10 vezes maiores do que as emissões antrópicas. Como a reatividade na atmosfera da maioria dos BVOCs é maior que a dos VOCs de origem antrópica,

atribui-se aos mesmos um papel dominante na química da atmosfera (HOFFMANN; KAHL; KLOCKOW, 1996).

A emissão global estimada para os compostos orgânicos de origem biogênica está em torno de 500 a 825 Tg C/ano, enquanto que para as emissões de origem antrópica esta em torno de 100 Tg C/ano.

A emissão de espécies individuais de plantas pode ser estimada usando a técnica de medida por confinamento (*enclosure*). Folhas, galhos ou a planta inteira são colocados em uma câmara de paredes flexíveis (*bag*) ou rígidas (*cuvette*) e os BVOCs são estimados a partir de um balanço de massa baseado no aumento da concentração de VOCs com o tempo (o ar é circulado dentro da câmara) ou no aumento da concentração de BVOCs no ar que sai em relação ao ar que entra (o ar flui através da câmara e não retorna para o sistema). Um fator de emissão pode ser estimado dividindo-se a massa de VOCs emitido pela quantidade de folhas na câmara. A maioria dos estudos, incluindo este, tem usado a massa das folhas secas (GUENTER, 1999) ao invés da área da folha. Alguns trabalhos descritos na literatura relatam que uma troca bi-direcional de biogênicos orgânicos (taxas de troca), incluindo os compostos carbonílicos, pela planta pode ocorrer, isto é, compostos podem ser emitidos e absorvidos (KARTVET; OLSET, 1994; KESSELMEIER et al., 1997; KESSELMEIER; STAUDT, 1999; KESSELMEIER et al., 2000).

Um estudo recente sobre o papel dos carbonílicos biogênicos na química atmosférica relata a fotólise do formaldeído como sendo uma possível fonte de geração autocatalítica de radicais que na presença de quantidade suficiente de NO_x pode ser responsável por uma parcela significativa da produção de ozônio (SHALLCROSS; MONKS, 2000; CARVALHO et al., 2005) (Figura 2).

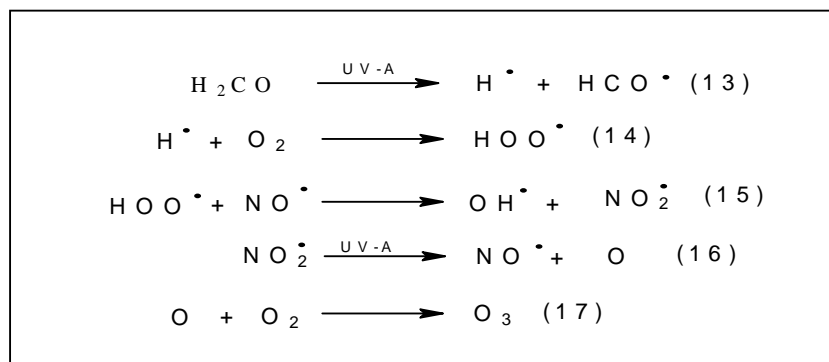


Figura 2: Ozônio produzido através da fotooxidação do formaldeído (BAIRD, 2002).

Há cerca de 40 anos, a vegetação também começou a ser entendida como produtora e emissora de uma grande variedade de voláteis, com importante reatividade fotoquímica e potencial de formação de aerossóis. Estas informações passaram a ser de grande importância para o entendimento da química da atmosfera e dos problemas relacionados à poluição do ar, tais como os episódios de *smog* fotoquímico. A caracterização das emissões provenientes da vegetação possibilita um melhor conhecimento na avaliação do balanço global do carbono. Comparados aos números de espécies de plantas existentes nas diferentes partes do mundo, os dados disponíveis sobre emissão de BVOCs são muito escassos. Apesar de muitos estudos tratarem especificamente de isopreno e terpenos, novas perspectivas apontam que mais da metade dos compostos voláteis emitidos pela vegetação são oxigenados, incluindo os álcoois, aldeídos e cetonas (KARL et al., 2001).

Alguns parâmetros como a radiação fotoquimicamente ativa (PAR) e a temperatura na superfície da planta podem afetar de forma significativa as emissões provenientes da planta. GUENTER., 1999 descreve que o PAR e a temperatura na superfície de planta influenciam nas emissões de isopreno. Os inventários de emissão biogênica apresentam taxas de emissão normalizadas para a condição

padrão de $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ e 30°C . GUENTER, 1999, desenvolveu algoritmos numéricos que simulam a dependência da emissão de isopreno com a luz e a temperatura para diversos tipos de vegetação.

1.2.2. Fontes antrópicas

Dentre as diversas fontes de VOCs de origem antrópica, destacam-se a mineração, o tratamento, a estocagem e a distribuição de combustíveis fósseis, o uso de solventes os processos industriais, processos biológicos e de combustão.

Dos processos de mineração, estocagem e distribuição de combustíveis fósseis estão incluídos a produção e tratamento de óleo cru, cujo processamento emite uma variedade de VOCs através de processos de separação do óleo, do gás natural e da água, além do processo de tratamento da água. Refinarias de petróleo também liberam VOCs, que podem ser provenientes dos processos que envolvem a separação, a conversão, o tratamento e a mistura dos vários processos. A estocagem e a produção de líquidos fósseis também são potenciais fontes destes compostos (HEWITT., 1999).

Diversos processos industriais podem emitir os VOCs, com a produção de produtos químicos orgânicos e grandes quantidades de solvente orgânico. A fabricação de produtos químicos orgânicos e solventes contendo estes produtos químicos também são usados dentro da indústria como meio reacional.

Dentre os processos biológicos, excluindo as emissões biogênicas de plantas, pode ser incluída a produção de metano por bactérias. A emissão de metano também pode ocorrer em áreas com plantações de arroz, nos processos de fermentação entérica, ocorridas principalmente por ruminantes, através da

decomposição anaeróbica de resíduos de animais, e nos locais de lixos domésticos e municipais (HEWITT, 1999).

Os processos de combustão que ocorrem em veículos automotores movidos a gasolina, diesel, e etanol e misturas de combustíveis em veículos, são fontes de emissão importantes de VOCs principalmente em centros urbanos, assim como aqueles provenientes de processos industriais e de queima de biomassa. (HEWITT., 1999).

1.3. IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS VOCs NA ATMOSFERA

A queima de biomassa representa uma considerável fonte de emissão de espécies traço para a atmosfera, tais como CO₂, CO, H₂, CH₄, hidrocarbonetos não metânicos (HCNM), aldeídos, cetonas, alcoóis, ácidos orgânicos, NO, NH₃, HCN, CH₃CN, SO₂ e COS. Muitos destes gases contribuem para o efeito estufa e para aumento do nível de ozônio e são prejudiciais à saúde. Além disso, a queima de biomassa também produz quantidades grandes de partículas, que influenciam nas propriedades radioativas da Terra, no ciclo hidrológico e no clima global.

1.3.1. *Efeitos dos VOCs na saúde humana*

O efeito prejudicial dos VOCs à saúde humana depende da quantidade de substância potencialmente tóxica, bem como o tempo de exposição a este poluente.

Os principais sintomas causados pela exposição de compostos carbonílicos são irritação nos olhos e no trato respiratório, náuseas e dores de cabeça. Compostos carbonílicos alifáticos maiores do que C₂ como propionaldeído, butiraldeído e valeraldeído apresentam toxicidade menor do que os carbonílicos mais leves (National Research Council, 1977). Já os compostos insaturados

mostram toxicidade maior dos que os equivalentes saturados, como é o caso da acroleína, propionaldeído, crotonaldeído e butiraldeído.

Uma baixa concentração de formaldeído pode causar irritação nos olhos e no trato respiratório. Uma concentração de 10 a 20 ppm pode causar dificuldade respiratória severa, lacrimejamento dos olhos, irritação no nariz e traquéia e tosse intensa. Já a exposição de formaldeído em 50 - 100 ppm produz uma sensação de sufocação, dores de cabeça, palpitação, e em alguns casos, pode levar a morte em função dos espasmos da traquéia. Sintomas asmáticos podem se manifestar mesmo em concentrações baixas. A NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) recomenda que o formaldeído seja tratado como um agente potencialmente carcinogênico por apresentar atividade mutagênica em vários testes biológicos e por induzir câncer nasal em cobaias e camundongos.

O acetaldeído é um irritante das mucosas e apresenta um efeito narcótico no sistema nervoso central. A exposição a baixas concentrações deste composto causa irritação dos olhos, nariz, trato respiratório superior e brônquios. Concentrações altas podem causar dores de cabeça, estupor, bronquite e edema pulmonar. A exposição prolongada aos vapores de acetaldeído causa dermatite e conjuntivite.

A acroleína é tóxica, irritante e pode causar queimaduras. Os vapores desta substância podem danificar o trato respiratório e os olhos. Uma característica interessante é que a acroleína é um agente fortemente lacrimejante em concentrações muito inferiores que as consideradas fatais, o que implica no afastamento do indivíduo do local impedindo conseqüências mais graves. A sua inalação causa irritação do nariz, constrição da garganta e brônquios, diminuição do fôlego, náusea e vômito, e pode provocar seqüelas bronco-pulmonares. As propriedades mutagênicas da acroleína são reconhecidas, mas os efeitos

carcinogênicos não foram comprovados. Sabe-se que a acroleína é o aldeído que inibe mais fortemente os cílios das células brônquicas, levando ao acúmulo de mucosidade e a incidência de infecções respiratórias. (EPA., 1992; ATSDR., 1999)

O benzeno é um composto reconhecidamente carcinogênico e a sua capacidade em causar danos nos cromossomos e na medula óssea foi amplamente demonstrada em seres humanos e animais (CANÇADO et al., 2006). A IARC (International Agency for Research on Cancer) e a NIOSH incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos. No Brasil, a ação cancerígena do benzeno também foi reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela SSST nº3 (Portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho). O tolueno pode causar efeitos no cérebro como, dor de cabeça, confusão mental e até danos irreversíveis, dependendo do tempo de exposição. Os xilenos por sua vez, podem ser prejudiciais aos pulmões, causar náuseas, vômitos, disfunções estomacais, podendo a vir causar a morte se inalado em altas concentrações (NIOSH, 1975).

O furfural pode causar irritação nos olhos e no trato respiratório em um tempo curto de exposição e pode causar a inconsciência em exposição prolongada. Já o tetrahidrofurano em um tempo de exposição curto pode causar irritação nos olhos, náuseas e dor de cabeça. O diclorometano pode afetar o sistema nervoso central e o sistema cardiovascular, sendo suspeito de causar câncer. O hexano pode provocar irritação dérmica (eritema e hiperemia) e problemas nas vias aéreas superiores como tosse e dificuldade respiratória; além disso, é depressor do sistema nervoso central, e a exposição crônica a este poluente pode provocar neuropatia periférica, diminuição da memória e da função visual, confusão mental e tonturas (ATSDR., 1999). O estireno pode atacar o sistema nervoso com implicações como

alteração na coloração dos olhos, dificuldade de concentração e problemas de equilíbrio.

1.3.2. *Efeitos dos VOCs na formação do ozônio troposférico*

Os VOCs emitidos para atmosfera exibem uma variabilidade grande com relação à reatividade química. Para medir a capacidade de formação de O₃ troposférico a partir destes compostos, uma escala de reatividade química é determinada para cada composto. O coeficiente de reatividade química para compostos orgânicos voláteis pode ser determinado em câmaras fechadas (câmaras de *smog fotoquímico*), onde é monitorado a mudança na concentração de ozônio em função da quantidade de VOCs adicionada por um determinado período de tempo. Esta medida depende da velocidade e do mecanismo de reação desses compostos e também das condições ambientais dentro da câmara de simulação e da presença de outros poluentes. O impacto dos VOCs na formação de O₃ pode ser estimado usando-se modelos computacionais, que consideram os diversos fatores que afetam a formação de ozônio (CARTER, 1994, 1995 e 1998).

1.4. QUEIMA DE BIOMASSA

As principais fontes de queimadas são as florestas (tropical, temperada e boreal), savanas, terras agricultáveis após a colheita, madeira para uso doméstico e produção de carvão vegetal. A maior parte das queimadas é de origem antrópica, sendo poucos os incêndios de origem natural.

Utiliza-se a queima de biomassa para diversas finalidades como destruição de floresta para uso agrícola e pasto, desmatamento, rotatividade de culturas e remoção de resíduos agrícolas, além da produção de carvão vegetal. Tal prática

ainda pode ser usada para a remoção de vegetação rasteira ajudando evitar infestação de insetos e animais peçonhentos.

Dentre os efeitos causados pela queima de biomassa na atmosfera, destacam-se a emissão de gases e material particulado.

Na Tabela 2 estão apresentadas as estimativas da liberação de carbono (Tg C/ano) na atmosfera oriundas da queima de diferentes biomassas (LEVINE, 1995; LEVINE, 1996).

Tabela 2: Estimativas globais de biomassa queimada e de carbono liberado.

Biomassa	Biomassa queimada (Tg material seco/ano)	Carbono liberado (Tg C/ano)
Savanas	3690	1660
Resíduos Agrícolas	2020	910
Madeira	1430	640
Florestas tropicais	1260	570
Florestas temperadas	280	130
Carvão de lenha	21	30
Total Mundial	8700	3940

1Tg é igual a 10^{12} g ou 10^6 toneladas métricas. Fonte: LEVINE, 1996.

Diversos gases traço e partículas emitidas pela queima de biomassa afetam o meio ambiente de forma significativa. Estima-se que cerca de 40% do dióxido de carbono e 38 % do ozônio são provenientes desta fonte. A Tabela 3 apresenta a comparação das emissões globais da queima de biomassa com as emissões de outras fontes, incluindo a queima de biomassa (LEVINE, 1995.; LEVINE, 1996).

Tabela 3: Contribuição das queimadas nas emissões globais.

Espécies pirogênicas	Queima de Biomassa (Tg/ano)	Todas as fontes (Tg/ano)	Queima de biomassa %
CO ₂ (bruto)	3500	8700	40
CO ₂	1800	7000	26
O ₃ troposférico ^a	420	1100	38
CO	350	1100	32
Particulado total	104	1530	7
Particulado orgânico	69	180	39
CH ₄	38	380	10
(HCNM) ^b	24	100	24
Hidrogênio	19	75	25
(C) elementar	19	< 22	> 86
NO ₂	8,5	40	21
NH ₃	5,3	44	12
SO _x	2,8	150	2
CH ₃ Cl	0,51	2,3	22

Fonte: LEVINE, 1996; ^a formação fotoquímica; ^b exceto o BVOC.

1.4.1. Processo de combustão

Os produtos majoritários da combustão do combustível fóssil são o dióxido de carbono e a água que podem ser representados pela equação:



onde C_nH_m representa o combustível fóssil ou outro material orgânico com uma determinada relação C/H e (n + m/4)O₂ indica a quantidade estequiométrica de oxigênio teoricamente necessária para a combustão completa. Na prática, entretanto, os processos de combustão são incompletos. Esse fato pode ser explicado pela falta de oxigênio, pois para ocorrer a combustão completa é necessário uma quantidade maior do que a quantidade estequiométrica, devido a mistura combustível/oxigênio ser heterogênea. Outras razões para a combustão

incompleta podem ser as baixas temperatura do processo ou o baixo tempo de residência do combustível na zona de queima.

A combustão incompleta de combustível fóssil está relacionada principalmente com a emissão de CO (um produto intermediário da oxidação do carbono a CO₂) e VOCs. Os hidrocarbonetos parcialmente oxidados podem formar os aldeídos ou produtos não oxidados como alcanos e aromáticos. Além disso, existe a possibilidade de serem formados outros hidrocarbonetos como alcenos, alcinos e aromáticos, através das reações radicalares que ocorrem no processo de combustão (HEWITT, 1999).

O processo de queima da biomassa pode ser distinguido por três fases: ignição queima com chama (*flaming*) e queima sem chama (*smoldering*). Em cada uma destas fases ocorrem processos químicos distintos e conseqüentemente emissões diferentes são observadas. A biomassa, na forma de vegetação, é constituída essencialmente de celulose e hemicelulose (50 - 70% do material seco), lignina (15 - 35%), proteínas, aminoácidos e outros metabólitos, incluindo substâncias orgânicas voláteis tais como, alcoóis, aldeídos e terpenos. Além disso, contêm minerais (até 10%) e água (até 60%). A degradação térmica começa com uma etapa de secagem e destilação, na qual água e voláteis são liberados, seguido pela pirólise onde ocorre a quebra das moléculas do combustível. Acima da temperatura de 600 °C, o processo se torna exotérmico e em torno de 1000 °C se inicia a incandescência. Nessa condição, uma mistura complexa de alcatrão e gases é liberada e, quando em contato com o ar, forma uma mistura inflamável. Quando essa mistura sofre ignição, se inicia a fase da queima com chama e substâncias reduzidas emitidas durante a pirólise se convertem para moléculas simples, como CO₂, H₂O, NO, N₂O, N₂ e SO₂. Dependendo da interação entre a

cinética química e a física dinâmica na chama, produtos intermediários também podem ser formados, tais como CO, CH₄, H₂, C₂H₂, HPAs e partículas de fuligem. Após a maior parte dos voláteis terem sido liberados da superfície do combustível, a fase de queima com chama é terminada e se inicia a fase de queima sem chama. A reação que libera energia nessa fase é a reação entre carbono e oxigênio, sendo produzido predominantemente CO em temperaturas geralmente inferiores a 1000 °C. Nesta fase onde as temperaturas são mais baixas, são emitidos produtos parcialmente oxidados, semelhantes aos produtos da decomposição da fase sólida inicial (ANDREAE; MERLET, 2001). A fase sem chama é responsável por uma grande variedade de produtos de emissão.

Os produtos de emissão provenientes do processo completo da queima da biomassa podem causar vários impactos ambientais em escala regional e global, como alterações no balanço de energia da terra, alteração do ciclo hidrológico, transporte de plumas a longa distância, formação de *smog* fotoquímico, perturbação dos ciclos oxidantes na atmosfera, mudanças climáticas, produção de chuva ácida, alterações de ciclos de nutrientes e efeitos na degradação do solo (CRUTZEN; ANDREAE, 1990; MAYER, 1999; LEMIEUX; SANTOIANI, 2005 e REID et al., 2005).

A queima da biomassa é uma atividade bastante comum na maior parte das regiões tropicais em desenvolvimento devido aos aspectos econômicos e práticos que envolvem esse processo. Dados demonstram que, em escala global são queimados anualmente cerca de três bilhões de toneladas métricas de biomassa. Florestas tropicais, boreais e temperadas, savanas, resíduos agrícolas, madeira e carvão são queimados em várias partes do mundo (ANDREAE; MERLET, 2001).

1.4.2. Emissões para a atmosfera

Estima-se, em escala global, que a quantidade de biomassa disponível para a queima é de 2,7 a 6,8 Pg de C/ ano, o CO₂ resultante liberado para a atmosfera é de 1,8 a 4,7 Pg de C/ ano e o CO é de 120 a 510 Tg de C/ ano. A queima de biomassa é uma das principais fontes de CO atmosférico. Cerca 70 % dos radicais OH presentes em atmosfera limpa reage com o CO emitido pela queima, e como consequência provoca uma diminuição da capacidade oxidativa da atmosfera e consequentemente concentra muitos gases traço (CRUTZEN; ANDREAE, 1990).

O CH₄ possui uma eficiência, como gás estufa, cerca de 30 vezes maior do que a do CO₂ e, um tempo de residência longo na atmosfera que permite atingir a estratosfera. A oxidação de cada molécula de CH₄ na estratosfera leva a formação de duas moléculas de água, podendo aumentar substancialmente o teor de vapor de água estratosférico. Como a reação com CH₄ converte as espécies ativas Cl e ClO na espécie inativa HCl, o CH₄ tem um papel importante na fotoquímica do ozônio estratosférico. As emissões pirogênicas do CH₄, de 10 a 53 Tg de C/ ano, podem representar 10% das emissões globais de CH₄ (CRUTZEN; ANDREAE, 1990). Os VOCs são emitidos, principalmente, através da combustão incompleta. Na Tabela 4, estão apresentados os fatores de emissão de alguns compostos provenientes da queima de diferentes biomassas.

Tabela 4: Fator de emissão (FE), em g. kg⁻¹, de VOCs emitidos pela queima de vários tipos de biomassa (ANDREAE & MERLET., 2001).

Espécie	Biomassa	Fator de Emissão, g. kg ⁻¹			
		Savana/ gramado	Floresta Tropical	Floresta Boreal/Temperada	Resíduos agrícolas
HCNM*		0,0057- 0,011; 2,9; 3,6	8,1; 8,4	5,7	7,0
Formaldeído		0,26 - 0,44	1,4	2,2; 1,9	1,4
Acetaldeído		0,50	0,65; 1,38	0,48 - 0,52	0,65
Acetona		0,25 - 0,62	0,62; 0,57	0,52 - 0,59	0,63
Acroleína		0,08	0,18; 0,58	0,13 - 0,35	0,18
Propionaldeído		0,009	0,08; 0,09	0,03 - 0,25	0,08
Butiraldeído		0,053	0,071	0,21	0,021
Benzaldeído		0,029	0,027	0,036	0,009
Hexaldeído		0,002 - 0,024	0,031, 0,01	0,02	0,012
Furfural		0,23	0,37	0,29 - 0,63	0,37
2,3 - Dihidrofurano		0,012	0,013	0,017	0,005
2,5 - Dimetilfurano		0,002	0,03	0,05	0,03
Benzofurano		0,014	0,015	0,026	0,004
fenol		0,003	0,006	0,005	0,001
Tolueno		0,13	0,21- 0,29	0,40	0,026
Etilbenzeno		0,013	0,013 - 0,035	0,048	0,03
Benzeno		0,23	0,39 - 0,41	0,49	0,14
Xilenos		0,045	0,04 - 0,08	0,20	0,01
Estireno		0,024	0,03	0,13	0,03
Acetonitrila		0,11	0,18	0,19	0,18

Fonte: ANDREAE; MERLET, 2001; *Hidrocarbonetos não metânicos

Apesar de existirem trabalhos que avaliam a emissão de compostos carbonílicos em queima de diferentes biomassas (PRABHAT et al., 2001; BERTSCHLI., et al, 2003; BARLETTA et al., 2005), poucos dados são observados quando a biomassa de interesse é a cana-de-açúcar (KOPPMANN et al., 1997).

1.4.3. *Queima de resíduos agrícolas*

Dentre as diversas biomassas queimadas, a queima de resíduos agrícolas é uma prática muito comum e bastante difundida em diversos países do mundo (JAIN et al., 2006; JIMENEZ et al., 2006). Esta prática pode ser usada para diversas finalidades como: queima de restos de culturas agrícolas para a renovação do solo queima de florestas para a implementação de novas áreas de pastagens queima para o controle de insetos e ervas daninha (REID et al., 2005). Dos resíduos agrícolas, destacam-se a queima de restos de culturas de cereais, trigo, cevada milho, arroz e cana-de-açúcar (LEMIEUX; SANTOIANNI, 2004).

Nos países em desenvolvimento, 80% de todos os resíduos agrícolas gerados são queimados no campo, enquanto que nos países desenvolvidos apenas 50% são queimados. Estima-se que uma faixa de 1700 a 2100 Tg/ano de matéria seca seja queimada em escala global (ZÁRATE et al., 2005; KESSELMEIER et al., 2000).

Aproximadamente 80% das queimadas globais ocorrem nos trópicos sendo que um terço delas na América do Sul (FREITAS et AL., 2005). O Brasil tem um papel importante nas emissões provenientes da queima de biomassa. Largas extensões de florestas tropicais são queimadas na região Amazônica com diversas implicações (ALLEN; MIGUEL, 1995; KESSELMEIER, 2000; FEARSIDE et al.,

2001; GUYON et al., 2005). Um aumento das plantações de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo tem sido observado (Figura 3).

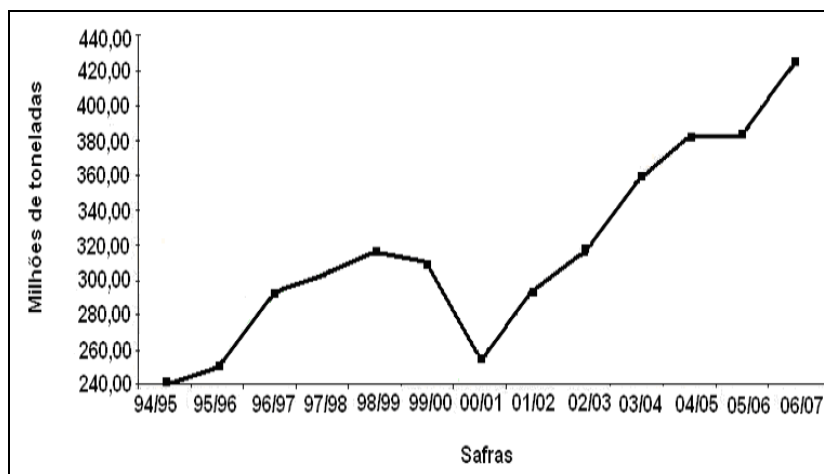


Figura 3: Produção de cana-de-açúcar nas safras de 1994 a 2007. Fonte: UNICA.

Dados demonstram que houve um aumento substancial na produção de etanol proveniente da cana-de-açúcar, que passou de 6 milhões de metros cúbicos produzidos no final da década de 70 para 18 milhões de metros cúbicos produzidos no biênio 2006/2007, além de um aumento da produção do açúcar. (MOREIRA; GOLDEMBERG, 1999; GOLDEMBERG; GUARDABASSI, 2008). Com a ampliação da produção do álcool também houve um aumento do cultivo de plantações de cana-de-açúcar e conseqüentemente um aumento nas queimadas, já que a queima é uma etapa de pré - colheita desta cultura, principalmente no Estado de São Paulo que atualmente conta com 62% da produção nacional (ALLEN et al., 2004; GODOI et al., 2004; LARA et al., 2005; ROCHA et al., 2005). Existe uma tendência de mudança na etapa de pré-colheita da cana-de-açúcar. Um decreto/lei11241 de 19/09/2002 estabelece metas de redução da queima da palha da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Foi estabelecido que 20% da queima seria eliminada em 2002, 30% em 2006, 50% em 2011, 80% em 2016 e 100% em 2021 (UNICA). Largas quantidades de biomassa, entretanto, serão provavelmente queimadas em

outros eventos no futuro e a caracterização dessa fonte de emissão bem como uma avaliação das áreas afetadas é fundamental.

2 OBJETIVOS

Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar as emissões de VOCs provenientes da queima da palha de cana-de-açúcar, em campo e laboratório para estimar o impacto ambiental desse processo de combustão em atmosferas urbanas.

2.2. Objetivos específicos

- (i)** Avaliação da emissão direta de compostos carbonílicos pelas folhas da cana-de-açúcar.

- (ii)** Caracterização da queima da palha de cana-de-açúcar, através de experimentos em laboratório.

- (iii)** Avaliação ambiental de VOCs em áreas potencialmente afetadas pela queima da cana-de-açúcar.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. LIMPEZA DO MATERIAL

Os materiais e vidrarias usados foram primeiramente limpos com detergente Extran neutro, enxaguados com água deionizada (Purificada no sistema NANOpure) e por fim secos em estufa. Em seguida, foram submetidos em um banho de ultrassom com acetonitrila (MeCN, grau HPLC - JT Baker).

3.2. SISTEMAS DE COLETA

Para a coleta de amostras gasosas no ar foram empregados três tipos de cartuchos adsorventes:

- Sep-Pack[®] ozone scrubber (Waters) - cartucho em polietileno, preenchido com iodeto de potássio sólido (KI), para retenção de ozônio evitando possíveis artefatos de amostragem com os compostos carbonílicos (PIRES e CARVALHO, 1988; ARNTS e TEJADA, 1989. Capacidade teórica de adsorção informada pelo fabricante igual a 4,2 mmol (200 mg) de O₃.
- Sep-Pack[®] - DNPH (Waters) - cartucho em polietileno preenchido com sílica gel e impregnado com o DNPH, específico para a derivatização e pré-concentração de compostos carbonílicos. Eficiência de coleta (recuperação) informada pelo fabricante > 95% para uma vazão de até 2 L. min⁻¹ (DELGADO et al., 2009).
- Tubos adsorventes de aço inoxidável (Supelco, 90 mm, DI=5 mm) preenchido com Tenax - TA (100 mg) e Carbotrap (50 mg), possuindo nas extremidades um pequeno filtro de fibra de vidro para retenção de

substâncias indesejadas tais como: partículas de poeira e pólen. Estes tubos foram tratados passando o gás hélio ultrapuro em um fluxo de 100 mL.min⁻¹ à uma temperatura de 300 °C durante 6 h (FERNÁNDEZ et al., 2001).

Antes do procedimento de coleta das amostras, os cartuchos coletores foram armazenados em freezer à uma temperatura de - 4° C. Os cartuchos foram transportados para o campo em embalagem térmica à - 4°C e após a coleta foram mantidos em freezer até a extração. A extração dos compostos carbonílicos foi efetuada logo após a coleta.

A eluição das hidrazonas foi feita pela percolação de 3 mL de MeCN. Os compostos derivatizados foram recolhidos diretamente em um balão volumétrico de 5 mL. Esta solução foi estocada em freezer até análise e o tempo de armazenamento das amostras variou entre um e sete dias. A análise de brancos dos cartuchos foi feita pela análise da solução eluída de cartuchos levados a campo. As concentrações de carbonílicos dos brancos dos cartuchos foram subtraídas das concentrações de carbonílicos das amostras. Nas amostras de campo foi usado o cartucho coletor de ozônio Sep-Pack[®] ozone scrubber (Waters) colocado em série ao cartucho Sep-Pack[®] - DNPH (Waters), para evitar a formação de artefatos durante a amostragem.

3.3. SISTEMA DE COLETA (*CUVETTE*) PARA AS EMISSÕES DE COMPOSTOS DA PLANTA

A técnica adotada para a coleta de compostos carbonílicos provenientes da emissão direta das folhas de cana-de-açúcar foi a de confinamento (*enclosure*). Foram usados dois sistemas coletores iguais para efetuar medidas da amostra e do

branco simultaneamente. Um deles foi construído na primeira etapa de trabalho e o outro já pertencia ao grupo de pesquisa. O sistema coletor é constituído por uma câmara cilíndrica (*cuvette*) em Teflon[®] rígido com diâmetro interno igual a 13 cm e volume correspondente a 720 cm³. O *cuvette* possui uma tampa com um visor de vidro de 5mm de espessura e na parede externa dois orifícios nos quais são conectados tubos de Teflon[®] para sucção e saída de ar (WUNSCHE; PALMER, 1997; KESSELMEIER et al., 2000).

A folha viva foi colocada dentro do *cuvette* e o ar dentro do ambiente interno foi passado pelo cartucho de sílica - gel impregnado com o DNPH. Na Figura 4 está apresentado o sistema usado.



Figura 4: Sistema de coleta (*cuvette*) para emissões de compostos da planta.

Nos experimentos foram usados:

- Bombas elétricas Fanem /Dia Pump / Modelo 089 – CAL
- Termo-higrômetro Minipa, modelo MTH - 1380 para medida de temperatura e umidade relativa do ar na saída do *cuvette* e temperatura dentro do *cuvette*, através de um termopar tipo K.
- Termo-higrômetro Gulon, modelo Higrôtermo 95, para medida de temperatura e umidade relativa do ar ambiente.

- Luxímetro Minipa, modelo MLM -1332, equipado com fotodiodo de silício. Os valores medidos na unidade fotométrica Lux são convertidos para a unidade de radiação fotossinteticamente ativa (PAR), em $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, através da seguinte relação: $18 \text{ kLux} = 1 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, quando a fonte de luz é o sol (SKARTVEITE; OLSETH, 1994).

3.4. EXPERIMENTOS DE QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR NO LABORATÓRIO

Foram realizados cinco experimentos de queima e as medidas de concentração dos compostos foram feitas antes (branco) e durante a queima. Para cada experimento foram usadas folhas secas (palha) de cana-de-açúcar ($m = 22,50 \text{ g}$), *Saccharum officinarum* (Poaceae), que foram queimadas em uma capela de laboratório previamente limpa, vedada e na ausência da iluminação artificial (Figura 5). Os compostos carbonílicos, bem como CO e CO₂, foram medidos antes (medidas de branco, X_{branco}) e durante (medidas na queima, X_{queima}) a queima. A palha de cana de açúcar usada para a queima em laboratório foi coletada no canavial na época de safra. As medidas de emissão dos compostos carbonílicos foram efetuadas posicionando os cartuchos coletores próximos a pluma da queima e sem uma separação temporal das fases da chama (*flaming* e *smoldering*). A queima visível da palha durou cerca de 12 min, sendo que as amostras foram coletadas após 60 min do início da queima. Variáveis físicas como, temperatura ($25,6 \pm 0,9$) °C, e umidade relativa ($43,1 \pm 4,4$) % foram medidas durante o processo de combustão. A biomassa foi caracterizada por análise elementar ($42,3 \pm 1,5$; $5,5 \pm 0,2$ e $0,4 \pm 0,2$ %, para C, H e N, respectivamente, $n = 3$) e umidade ($16,50 \pm 4,97$, $n = 3$) % calculada pela equação: $M = (\text{úmida} - \text{seca}/\text{seca}) \times 100$ (CHISTIAN et al., 2003). A temperatura média da chama foi 687 ± 68 °C.



Figura 5: Capela usada nos experimentos de laboratório.

3.5. EXPERIMENTO DE CAMPO EM ÁREAS IMPACTADAS PELA QUEIMA DA CANA - DE - AÇÚCAR

3.5.1. *Características da amostragem em Araraquara (Ara)*

A cidade de Araraquara (latitude $21^{\circ} 47' 37''$ S; longitude $48^{\circ} 10' 52''$ W; 646 m de altitude) está localizada na maior região produtora de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo e sua economia é baseada na agroindústria. Os ventos predominantes são normalmente fracos e na direção nordeste. Segundo o IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA) para o ano de 2000 a área estimada de plantações de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo foi de 2,8 Mha de um total de 4,8 Mha para todo o Brasil (UNICA). Além da queima de biomassa, a região também é afetada por emissões industriais como usinas de açúcar e álcool e indústrias de suco de laranja, além das emissões veiculares.

As amostragens realizadas neste sítio foram feitas no Instituto de Química da UNESP (Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”), Araraquara, em uma área externa próxima ao prédio do Departamento de Química Analítica, a 20 m do nível do solo. Este ponto de amostragem está localizado em uma área urbana, próxima a uma rodovia de tráfego intenso e a 5 km do canal. As amostragens

foram realizadas em cinco dias consecutivos na época de safra, no período entre 03/09/2005 a 07/09/2005, Araraquara 2005, e entre 04/09/2006 a 08/09/2006, Araraquara 2006.

As coletas em 2005 e 2006 foram realizadas em dois períodos distintos: antes da visualização de focos de queima, período diurno (16:00-18:00 h) e durante a visualização de focos de queima, período noturno (18:00-20:00 h). No período diurno, as faixas de radiação solar, temperatura e umidade relativa foram 234-251 W.m⁻², 26-29 °C e 29-57 %, respectivamente. No período noturno, as faixas de temperatura e umidade relativa foram 19- 23 °C e 51-74%, respectivamente.

Além das medidas feitas no IQ - UNESP em Araraquara 2006 (área urbana), também foram realizadas medidas no canavial (rural). As amostras rurais foram coletadas 12 horas após ocorrer à queima, sendo observado no local um forte cheiro de biomassa queimada; além disso, neste período de coleta foi possível visualizar plumas de queima de palha em áreas próximas ao local da amostragem. As medidas foram realizadas a 3 m do nível do solo em três dias de queima consecutivos no mesmo local. Em 2005, não foram realizadas medidas na área rural.

3.5.2. *Características de amostragem em Piracicaba (Pir)*

A cidade de Piracicaba (latitude 22 ° 42 ' 30 "S; longitude 47 ° 38 ' 01" W; 554 m de altitude) está localizada em uma região produtora de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo e sua economia é baseada na agroindústria.

As amostragens realizadas neste sítio foram feitas em uma área aberta, ao nível do solo, na ESALQ (Estação Meteorológica do campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz) da USP, a qual está localizada próxima à região central da cidade de Piracicaba. Este sítio está situado próximo às áreas de queima de

canaviais, rodovias de tráfego intenso de veículos leves e pesados e indústrias. As amostragens foram realizadas em cinco dias consecutivos em época de safra, no período entre 14/07/2003 a 18/07/2003. As coletas foram realizadas em dois períodos distintos: Antes da visualização de focos de queima (16:00 - 18:00 h) e durante a visualização de focos de queima (17:00 - 19:00 h). No período diurno, as médias de radiação solar, temperatura e umidade relativa foram $149 \pm 11 \text{ W.m}^{-2}$, $19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $77 \pm 5 \%$, respectivamente. No período noturno, as médias de temperatura e umidade relativa foram de $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $63 \pm 9 \%$, respectivamente.

3.6. MÉTODO E INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

3.6.1. HPLC

Os compostos carbonílicos foram analisados em um cromatógrafo a líquido de alta eficiência (HPLC) constituído por:

- Duas bombas Shimadzu modelo LC-10AD, para programação de gradientes de concentração da fase móvel.
- Válvula de injeção Rheodyne com seis vias e alça de amostragem (*loop*) de 20 μL .
- Pré-coluna Phenomenex[®] Gemini - preenchida com sílica quimicamente modificada com o grupo octadecila para separação em fase reversa (C_{18}) com 110 Å , 4 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno.
- Coluna Phenomenex[®], Gemini - preenchida com sílica quimicamente modificada com o grupo octadecila para separação em fase reversa (C_{18}) 100 Å , com 4,6 mm de diâmetro interno, 250 mm de comprimento e 5 μm de diâmetro da partícula.

- Detector UV - Visível, Shimadzu, modelo SPD - 10AV, operado a 365nm.
- Sistema de controle, Shimadzu, modelo SCL - 10^a
- Programa Shimadzu Class-VP, para o micro processamento e aquisição dos dados.

A fase móvel empregada foi constituída de dois solventes: (A) - mistura de água e MeCN, nas proporções respectivas de 60% e 40% e (B) - mistura de MeCN e THF (grau HPLC-J.T.Baker, nas proporções respectivas de 80% e 20%, usadas em um sistema de gradiente binário (ZHOU e MOOPER, 1990). Os solventes foram filtrados através da membrana FluoroporeTM (Millipore) de politetrafluoroetileno (PTFE) laminado com polietileno, com dimensões de poro e diâmetros iguais a 0,5µm e 47 mm, respectivamente. O gradiente iniciou com 30% de B por 5 min, aumentou linearmente de 30% a 50% em 12 min, permaneceu em 50% de B por 8 min diminuiu linearmente de 50 % a 30 % de B em 2 min. O fluxo da fase móvel foi de 1,3 mL.min⁻¹.

3.6.2. GC- MS - dessorvedor térmico

Os VOCs foram analisados por cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolo (GC-MS), marca Shimadzu, modelo QP - 5050A e um dessorvedor térmico marca Tekmar, modelo AEROTrap 6000. Os VOCs foram removidos dos adsorventes coletores por dessorção térmica à temperatura controlada de 225 °C por 10 min e purgados para um *trap* a temperatura de -165 °C. Em seguida o *trap* foi aquecido a 240 °C por 4 min injetando os compostos na linha

cromatográfica. As condições cromatográficas (CARVALHO et al., 2005) empregadas no modo SCAN foram:

- Injetor: 100 °C
- Razão de *split*: 1: 5
- Gás de arraste: hélio a um fluxo constante de 1,0 mL. min⁻¹
- Forno: - 50 ° C (2 min) - @ 4° C min⁻¹ - 200° C
- Interface: 230 °C
- Tensão do detector: 1,30 kV
- Velocidade de aquisição: 0,50 s

3.6.3. Sensor de material particulado

O material particulado emitido durante a queima no laboratório foi monitorado através de um sensor modelo pDR - 1000 AN personal Data RAM. A técnica esta baseada na difusão e convecção das partículas, cujo princípio de detecção é o de espalhamento da luz. A faixa de concentração nominal do monitor varia de 0, 001 até 4000 mg.m⁻³ com tamanho de partícula de 1 a 10µm com uma precisão de ± 5%.

3.6.4. Sensor, CO e CO₂

As medidas de CO e CO₂ foram feitas empregando sensores ópticos específicos, um de referência e um sensor indicador (*Indoor Air Quality Probe* – Gray Wolf).

3.7. ANÁLISE DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS POR HPLC

3.7.1 Limite de detecção e quantificação

Neste estudo, o LD e o LQ foram calculados a partir das curvas analíticas dos padrões de compostos carbonílicos. (i) $LD = 3,3 \times (s) / (S)$, s corresponde a estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e S corresponde a inclinação da curva (*slope*) ou coeficiente angular da curva analítica; (ii) $LQ = 10 \times (s) / (S)$, s corresponde a estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e S corresponde a inclinação da curva (*slope*) ou coeficiente angular da curva analítica (RIBANI et al., 2004).

A precisão foi calculada a partir da estimativa do desvio padrão relativo RSD, também conhecido como coeficiente de variação (CV).

$$RSD (\%) \text{ ou } CV (\%) = s / (X) \times (100)$$

3.7.2. Método de Quantificação

A identificação dos compostos carbonílicos nas amostras coletadas foi feita por comparação dos tempos de retenção dos componentes da mistura padrão (2,4-Dinitrofenilhidrazonas - *Aldehyde/Ketone-DNPH*) de 15 compostos carbonílicos. A quantificação dos carbonílicos identificados foi efetuada pelo método do padrão externo. Cinco soluções de concentrações diferentes (50, 100, 180, 250 e 300 ng/mL) foram preparadas a partir da mistura padrão estoque. Através do programa Shimadzu Class-VP foram obtidas 14 curvas analíticas correspondentes a cada composto carbonílico presente no padrão, as quais foram construídas a partir das áreas dos picos cromatográficos correspondentes. Os limites de detecção de compostos carbonílicos no ar, foram calculados a partir do limite de detecção analítico e o volume de ar amostrado, que foi de 120 L. Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas e os limites de detecção da medida.

3.8. ANÁLISE DE VOCs POR GC-MS

3.8.1. Identificação dos VOCs

A identificação dos VOCs foi feita através da biblioteca do espectrômetro de massas (*Wiley Registry of mass Spectral Data* - 6ª edição para o programa CLASS 5000 - Shimadzu). Para uma maior confiabilidade na identificação foi considerado um índice de similaridade acima de 90%.

3.9. TRATAMENTO DOS DADOS

As medidas de campo e laboratório foram analisadas por métodos estatísticos multivariados usando o PLS Toolbox v 2.0 (Eigenvector Technologies, Manson, USA), MATLABTM v. 5.2 (MathWorks, Natick, USA).

Tabela 5: Parâmetros de validação obtidos a partir das curvas analíticas (50, 100, 180, 250 e 300 ng. mL⁻¹) e limites de detecção da medida.

Carbonílico	R ²	RSD (%)	m	y	LD (ng. mL ⁻¹)	LD* (ppt)	LQ (ng. mL ⁻¹)	LQ* (ppt)
Formaldeído	0,9867	29,1	0,0031	63	0,15	3,2	0,46	8,0
Acetaldeído	0,9992	14,1	0,0008	22	0,14	2,0	0,42	5,0
Acetona	0,9998	15,2	0,001	2,7	0,12	1,0	0,36	3,0
Acroleína	0,9988	38,4	0,0009	26	0,14	1,0	0,43	4,0
Propinaldeído	0,9998	15,2	0,002	11	0,11	4,0	0,37	10
Crotonaldeído	0,9992	12,7	0,001	20	0,13	0,9	0,41	3,0
n-Butiraldeído	0,9992	12,6	0,002	20	0,14	1,0	0,41	3,0
Benzaldeído	0,9992	12,6	0,002	19	0,15	1,0	0,46	2,0
Isovaleraldeído	0,9992	13,1	0,002	20	0,16	1,0	0,50	3,0
Valeraldeído	0,9992	13,4	0,002	20	0,16	1,0	0,51	3,0
o-Tolualdeído	0,9992	14,0	0,002	22	0,14	1,0	0,43	3,0
<i>p, m</i> - Tolualdeído	0,9991	15,0	0,001	21	0,20	1,0	0,60	3,0
Hexaldeído	0,9992	13,9	0,002	22	0,25	1,0	0,76	4,0
2,5 Dmb	0,9992	23,2	0,003	28	0,20	2,0	0,62	8,0

LD =limite de detecção; LQ=limite de quantificação, instrumental; LD* e LQ* limites do método, para v = 120 L; m = coeficiente angular; y = coeficiente linear; RSD = desvio padrão relativo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE VOCs PROVENIENTE DA QUEIMA DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.1.1. EMISSÃO BIOGÊNICA PROVENIENTE DA PLANTA DA CANA-DE-AÇÚCAR

Neste trabalho, emissões de compostos carbonílicos provenientes da planta da cana-de-açúcar foram avaliadas com a finalidade de se conhecer qual a contribuição biogênica desses compostos no ar atmosférico de regiões com extensas plantações de cana-de-açúcar e alta intensidade de radiação solar.

A cultura de cana-de-açúcar é considerada semi-perene, com ciclo médio de quatro anos, desde o plantio até a renovação das áreas plantadas. Tal planta pertence ao gênero *Saccharum Officinarum*, Família Poaceae, da classe das monocotiledôneas, sendo a única representante da Ordem Graminales (UNICA).

Neste trabalho foram realizados experimentos com planta jovem (J), ~ 3 meses de idade, e planta adulta (A), ~ 18 meses de idade. Na Tabela 6 estão apresentados alguns parâmetros ambientais medidos durante os experimentos e na Tabela 8 estão apresentados os valores das razões de mistura de compostos carbonílicos encontrados no ar interno do *cuvette* com a planta de cana-de-açúcar cultivada no canavial, Araraquara e os seus respectivos brancos. A diferença da razão de mistura de compostos carbonílicos no ar interno do *cuvette* na presença (J ou A) e ausência (B) das folhas foi na maioria das vezes, negativa.

Tabela 6: Parâmetros ambientais medidos nos experimentos realizados com o *cuvette* em Araraquara 2006.

Experimentos	T ° C	Umidade %	CO ppmv	CO ₂ ppmv
(J ₁) 09:00 - 09:30 h 06/09/2005	23	64	0,4	0,8
(J ₂) 12:00 - 12:30 h 06/09/2005	33	31	1,1	0,9
(J ₃) 15:00 -15:30 h 06/09/2005	32	36	0,2	0,9
(A ₁) 09:00 - 09:30 h 17/01/2006	30	43	0,5	1,0
(A ₂) 12:00 - 12:30 h 17/01/2006	34	32	0,4	1,0
(A ₂) 15:00h -15:30 h 17/01/2006	30	57	0,4	1,0

Analisando os resultados obtidos (Tabela 7), pode-se constatar que ocorreram dois processos distintos: ($\Delta > 0$) emissão de compostos carbonílicos pela planta e ($\Delta < 0$) deposição e/ou absorção de compostos carbonílicos pela planta.

As plantas parecem atuar essencialmente como sumidouro de formaldeído, acetaldeído, acetona, *p*, *m* - tolualdeído e hexaldeído, exceto com o Dmb, onde as folhas da planta adulta parecem atuar como fonte de 2,5 - Dmb, ($\Delta > 0$) e as folhas da planta jovem parecem atuar como sumidouro de 2,5 Dmb ($\Delta < 0$). Na Figura 6 estão ilustradas as diferenças entre a razão de mistura de compostos carbonílicos no ar interno do *cuvette* na presença (J ou A) e na ausência (B) de folhas de cana-de-açúcar, $\Delta = [J \text{ ou } A] - [B]$.

Tabela 7: Razões de mistura de compostos carbonílicos medidos no ar interno do *cuvette* no canavial, Araraquara, com a presença (A ou J) e na ausência (B) das folhas de cana-de-açúcar, ppbv, e as respectivas diferenças, $\Delta = [A \text{ ou } J] - [B]$, J, n= 2 e A, n = 3.

Composto	Razão de mistura, ppbv														
	A ₁	B ₁	Δ_{A1}	A ₂	B ₂	Δ_{A2}	A ₃	B ₃	Δ_{A3}	J ₁	B _m	Δ_{J1}	J ₂	B _m	Δ_{J2}
Formaldeído	17,7	37,0	- 19,3	19,0	37,2	- 18,6	10,7	37,0	- 26,3	6,20	37,1	- 31,0	< LQ	37,1	- 32,8
Acetaldeído	21,8	59,6	- 37,8	25,6	30,4	- 4,81	8,40	17,8	- 9,40	23,0	35,9	- 27,6	18,2	35,9	- 17,7
Acetona	15,2	42,5	- 27,3	17,4	21,4	- 4,1	9,80	17,4	-7,60	8,10	27,1	- 17,4	< LQ	27,1	- 22,5
Acroleína	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
Propionaldeído	nd	< LQ	-	nd	< LQ	-	nd	< LQ	-	nd	< LQ	-	nd	< LQ	-
Crotonaldeído	nd	nd	-	< LD	< LQ	-	nd	nd	-	< LD	nd	-	< LD	nd	-
n - Butiraldeído	< LQ	< LQ	-	< LD	< LQ	-	nd	< LQ	-	< LD	< LQ	-	nd	< LQ	-
Benzaldeído	< LD	< LQ	-	< LD	< LQ	-	< LD	< LQ	-	nd	< LQ	-	nd	< LQ	-
Isovaleraldeído	nd	< LQ	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	< LQ	-	nd	< LQ	-
Valeraldeído	< LD	< LQ	-	< LQ	< LQ	-	< LD	< LQ	-	< LD	< LQ	-	nd	< LQ	-
o -Tolualdeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
p, m Tolualdeído	0,70	nd	0,70	0,43	1,12	-0,69	nd	1,1	-1,10	0,37	1,47	-1,10	0,27	1,47	-1,2
Hexaldeído	1,96	4,24	-2,28	1,95	1,18	0,77	0,89	2,29	-1,41	0,85	2,53	-1,68	0,47	2,53	-2,10
2,5 Dmb	1,46	< LQ	1,46	2,3	0,67	1,64	3,46	nd	3,46	nd	0,67	-0,67	0,55	0,67	-0,11

A = planta adulta; J = planta jovem; B = branco; n = número de experimentos; B_m = média (B₁, B₂ e B₃); nd = não detectado; Dmb = dimetilbenzaldeído; LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação.

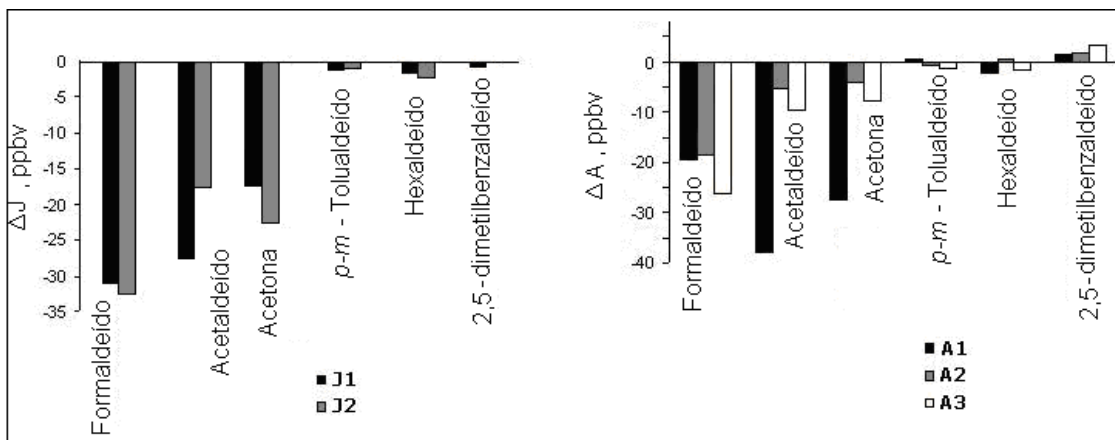


Figura 6: Diferença entre as razões de mistura de compostos carbonílicos no ar interno do *cuvette* na presença (J ou A) e na ausência (B) de folhas de cana-de-açúcar no canavial, A = adulta; J = jovem.

Nesse trabalho, o efeito da radiação fotossinteticamente ativa (PAR), e da temperatura na superfície da folha da planta de cana-de-açúcar foi avaliado, uma vez que a cidade de Araraquara é caracterizada por apresentar radiação solar média intensa variando de um mínimo de 600 a um máximo de 900 W. m⁻², em grande parte do ano, e temperaturas médias altas, variando de um mínimo de 20 °C e um máximo de 30 °C (INPE).

Experimentos realizados com folhas vivas (J ou A) de plantas de cana-de-açúcar cultivadas em um jardim do Instituto de Química da USP-SP foram feitos em três períodos do dia cujos valores de PAR e temperatura foram diferentes. Na Tabela 8 estão apresentados alguns parâmetros ambientais bem como a temperatura superficial da folha de cana-de-açúcar. Parâmetros tais como a temperatura (T), umidade relativa (UR), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), foram medidos no início e no fim dos experimentos e os valores apresentados representam a média aritmética das medidas.

Tabela 8: Parâmetros ambientais, PAR, temperatura na superfície da folha e idade da planta.

Período	PAR $\mu\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Umidade %	CO ppmv	CO ₂ ppmv
Manhã (M) 09:00h - 09:30h (06/09/2005), J	0,7	28	64	0,4	0,8
Meio dia (MD), 12:00h - 12:30h (06/09/2005), J	2180	51	31	1,1	1,0
Tarde (TD), 15:00h - 15:30h (06/09/2005), J	1434	37	36	0,2	1,0
Manhã (M) 09:00h - 09:30h (17/01/2006), A	1,23	29	43	0,5	1,0
Meio dia (MD) 12:00h - 12:30h (17/01/2006), A	2611	35	32	0,4	1,0
Tarde (TD) 15:00h - 15:30h (17/01/2006), A	303	30	57	0,4	1,0

J = Jovem; A = Adulta

Na Tabela 9 estão apresentadas as razões de mistura dos compostos carbonílicos no ar interno do *cuvette* na presença (J ou A) e na ausência (B) das folhas de cana-de-açúcar e as respectivas diferenças, $\Delta = [\text{J ou A}] - [\text{B}]$, no período da manhã (M), meio dia (MD) e tarde (TD). Para os experimentos realizados no IQ-USP, São Paulo, foram calculadas as taxas de troca, $\mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, dos compostos carbonílicos. No final dos experimentos as folhas que ficaram confinadas no *cuvette* foram cortadas, secas em estufa à 100°C durante 8 h e pesadas. Com as massas da folha seca foram determinadas as taxas de troca de compostos carbonílicos (Tabela 10). O cálculo foi realizado usando a relação da concentração de compostos carbonílicos biogênicos, medida em $\mu\text{g.L}^{-1}$, pela massa seca da planta, em g, multiplicado pelo tempo do experimento, em h.

Tabela 9: Razões de mistura de compostos carbonílicos medidos no ar interno do *cuvette* (IQ-USP) na presença (J e A) e na ausência (B) das folhas de cana-de-açúcar, ppbv, e suas respectivas diferenças, $\Delta = [J \text{ ou } A] - [B]$, J, n = 3, A, n = 3.

Composto	J _M	B _{JM}	Δ_{JM}	J _{MD}	B _{JMD}	Δ_{JMD}	J _{TD}	B _{JTD}	Δ_{JTD}	A _M	B _{AM}	Δ_{AM}	A _{MD}	B _{AMD}	Δ_{AMD}	A _{TD}	B _{ATD}	Δ_{ATD}
Formaldeído	4,74	3,99	0,750	4,37	7,55	-3,18	5,54	2,06	3,48	6,54	10,26	-3,72	10,18	15,39	-5,21	7,12	14,24	-7,12
Acetaldeído	4,91	9,62	-4,69	7,99	35,6	-27,6	6,17	5,98	4,55	5,80	11,71	-5,91	20,74	27,30	-6,56	2,91	18,03	-15,12
Acetona	4,44	6,01	-1,56	4,83	7,17	-2,34	4,14	4,56	-0,41	19,16	15,66	3,50	11,03	15,59	-4,56	11,56	23,29	-11,73
Acroleína	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	21,28	nd	-	nd	nd	-
Propinaldeído	< LQ	< LQ	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	0,52	-0,52	nd	17,71	-17,71	nd	nd	-
Crotonaldeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
n - Butiraldeído	< LD	< LD	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
Benzaldeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
Iso-valeraldeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
Valeraldeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
o-Tolualdeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
p, m Tolualdeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
Hexaldeído	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-
2,5 Dmb	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	-

n = número de experimentos; M = manhã; MD = meio dia; TD = tarde; B = branco; J = jovem; nd = não detectado; LQ = limite de quantificação; LD = limite de detecção; Dmb = dimetilbenzaldeído.

Tabela 10: Taxa de troca de compostos carbonílicos, $\mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Período	Taxa de troca, $\mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$				
	Formaldeído	Acetaldeído	Acetona	Acroleína	Propionaldeído
M _J	3,3	-21	-7,0	-	-
MD _J	-12	-100	-8,5	-	-
T _J	13	0,7	-1,6	-	-
M _A	-5,4	-8,6	-5,1	-	-
MD _A	-9,0	-11,3	-7,9	36,8	73,6
T _A	-16,0	35,9	-26,3	-	-

J = planta jovem; A = planta adulta.

Pelos resultados apresentados na Tabela 11, foi possível observar que o formaldeído foi absorvido ($\Delta < 0$) pela planta jovem, $-11,5 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, no período onde o valor do PAR ($2180 \mu\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e a temperatura superficial da folha (51°C) foram altos. Para a planta adulta, o formaldeído exibiu taxas de consumo crescente ao longo do dia. Foi observado que sob influencia da maior incidência de PAR e temperatura superficial da folha nos períodos manhã e meio dia a planta jovem absorveu o acetaldeído ($-21 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $-100 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente) sendo que ocorreu uma emissão muito baixa deste composto no período da tarde ($0,7 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Já a planta adulta sob a maior incidência de PAR ($2611 \mu\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) e temperatura (35°C) absorveu o acetaldeído ($-11,3 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e em valores mais baixos de PAR e temperatura ocorreu uma emissão significativa ($35,9 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) deste composto. Para a planta jovem foi observada uma diminuição da taxa de deposição e/ou absorção da acetona ao longo do dia. Com relação à acetona. E para a planta adulta foi observado o oposto, um aumento na taxa de deposição e/ou

absorção ao longo do dia. Acroleína e propionaldeído foram emitidos pela planta adulta, com taxas de emissões significativas ($36,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e $73,6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente) no período onde os valores de PAR e temperatura foram altos.

Na Figura 7 está ilustrada a relação das taxas de troca de formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína e propionaldeído em função da intensidade de radiação solar

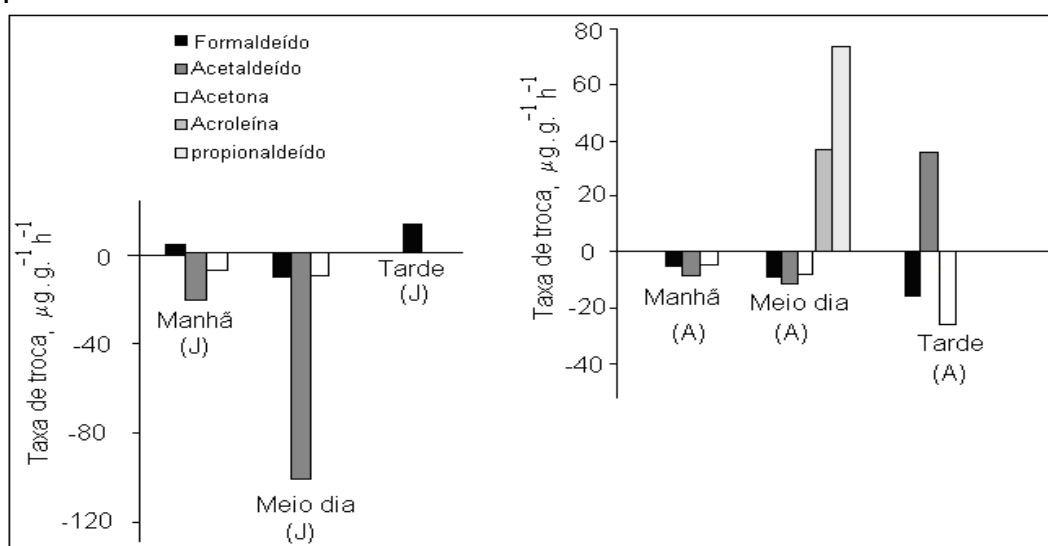


Figura 7: Taxa de troca de compostos carbonílicos em três períodos diferentes do dia.

Um estudo reportado na literatura demonstrou que a emissão de formaldeído e acetaldeído podem ser influenciadas pela idade das folhas relacionando a abertura dos estômatos das folhas com a emissão desses compostos para a atmosfera. As plantas jovens apresentaram menor taxa de troca baixa desses carbonílicos, em função da baixa dinâmica de abertura dos estômatos. Já para as plantas adultas as taxas de troca foram maiores devido a dinâmica maior de abertura dos estômatos, pois há uma maior troca de gases em função das atividades metabólicas.

(ROTTENBERGER et al., 2005). No presente estudo não foi evidenciado uma relação entre a idade da planta e a taxa de troca.

4.1.2. EXPERIMENTOS DE QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR NO LABORATÓRIO

4.1.2.1. Eficiência de combustão

O CO₂ é a espécie dominante de carbono emitido nas queimas, seguido pelo CO. Moléculas hidrogenadas, bem como outros gases traço são produzidas predominantemente na fase de queima sem chama (*smoldering*), que é caracterizada pela baixa quantidade de O₂ no processo de combustão. Em contraste, a maior parte do CO₂ emitido no processo de combustão ocorre na etapa de queima com chama (*flaming*), onde se observa um excesso de oxigênio com relação ao combustível que é queimado. A relação entre de CO e CO₂ ($\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$) pode ser usada para calcular a eficiência de combustão onde $\Delta\text{CO}_2 = \text{CO}_2^* - \text{CO}_2$, (CO₂* é a razão de mistura medida na pluma e CO₂ é a razão de mistura medida no branco) e $\Delta\text{CO} = \text{CO}^* - \text{CO}$ (CO* é a razão de mistura de CO na pluma e CO é a razão de mistura de CO no branco). A eficiência de combustão (EC) também pode ser calculada pela equação $EC = (\Delta_{\text{CO}_2} / \Delta_{\text{CO}_2} + \Delta_{\text{CO}} + \Delta_{\text{OC}} + \Delta_{\text{PC}})$, onde Δ_{OC} corresponde ao carbono orgânico total medido em gases e Δ_{PC} corresponde ao carbono orgânico total medido no material particulado, assim como pela eficiência de combustão modificada $MCE = (\Delta_{[\text{CO}_2]} / \Delta_{[\text{CO}_2]} + \Delta_{[\text{CO}]})$, onde $C_{[\text{CO}]}$ e $C_{[\text{CO}_2]}$ é igual a fração de carbono emitido na forma de CO e CO₂, respectivamente (TURN et al., 1997; ZHANG et al., 2008). Na Tabela 11, estão apresentados os valores da relação $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$, CE e MCE, calculados a partir da razão de mistura do CO e CO₂ emitidos nos experimentos de laboratório.

Tabela 11: Razão de mistura máxima para CO, CO₂ e valores de $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$, CE e MCE.

Experimento	CO ₂ Pluma (ppmv)	CO ₂ Branco (ppmv)	CO Pluma (ppmv)	CO Branco (ppmv)	$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ (%)	CE (%)	MCE
1	12074	969	476	0,3	4,3	76,4	0,962
2	11282	1007	390	0,9	4,0	71,3	0,966
3	14650	998	452	0,29	3,3	92,9	0,970
4	14513	1036	476	0,1	3,5	91,6	0,968
Média	13130	1003	449	0,6	4,0	83,05	0,967
dp	1708	27.6	41.0	0,4	0,5	10,84	0,004

dp = desvio padrão.

A razão $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ calculada para os experimentos de laboratório foi de $4,0 \pm 0,5$ %. Este valor baixo significa que a quantidade de CO₂ emitida no processo de combustão foi maior do que a de CO, o que caracteriza um processo de combustão eficiente. Valores maiores de $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ caracterizam uma combustão menos eficiente, uma vez que a quantidade de CO é maior do que a quantidade de CO₂.

Valores altos de eficiência de combustão ($\text{EC} = 83 \pm 10,84$ % e $\text{MCE} = 0,96 \pm 0,004$) foram encontrados nos experimentos de laboratório. Esse resultado pode ser explicado pelo fato da palha de cana-de-açúcar apresentar baixo teor de umidade ($16,50 \pm 4,97$ %). Em um trabalho recente foi reportado um valor de MCE para a queima de cana-de-açúcar semelhante ao encontrado no presente estudo (McMeeking et al., 2009).

Os cálculos usados para avaliar a eficiência da combustão mostraram resultados consistentes e demonstraram que o processo de combustão da palha da cana-de-açúcar foi eficiente.

4.1.2.2. Fases de queima da combustão

Alternativamente, os resultados de $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ e MCE também podem ser usados para distinguir as fases de queima *flaming* e *smoldering*, item 4.12.1, assim como a $d[\text{CO}]/dt$ máxima obtida no gráfico de medida de concentração de CO.

O processo de combustão dominado pela fase *flaming*, geralmente apresenta valores altos de MCE de 0,9 - 1 (SINHA et al., 2003; ZHANG et al., 2008). Os resultados de $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ (Tabela 12) também sugerem que a fase *flaming* é predominante neste processo de combustão da palha de cana-de-açúcar.

Baseado no monitoramento contínuo de CO em função do tempo foi possível observar a transição entre a fase *flaming* e a *smoldering* (F/S), que ocorreu no valor máximo da derivada da concentração de CO em relação à derivada do tempo, $d\text{CO}/dt$. Até 2 min, a fase *flaming* foi a predominante e após 2 min a fase *smoldering* foi a que predominou (Figura 8a).

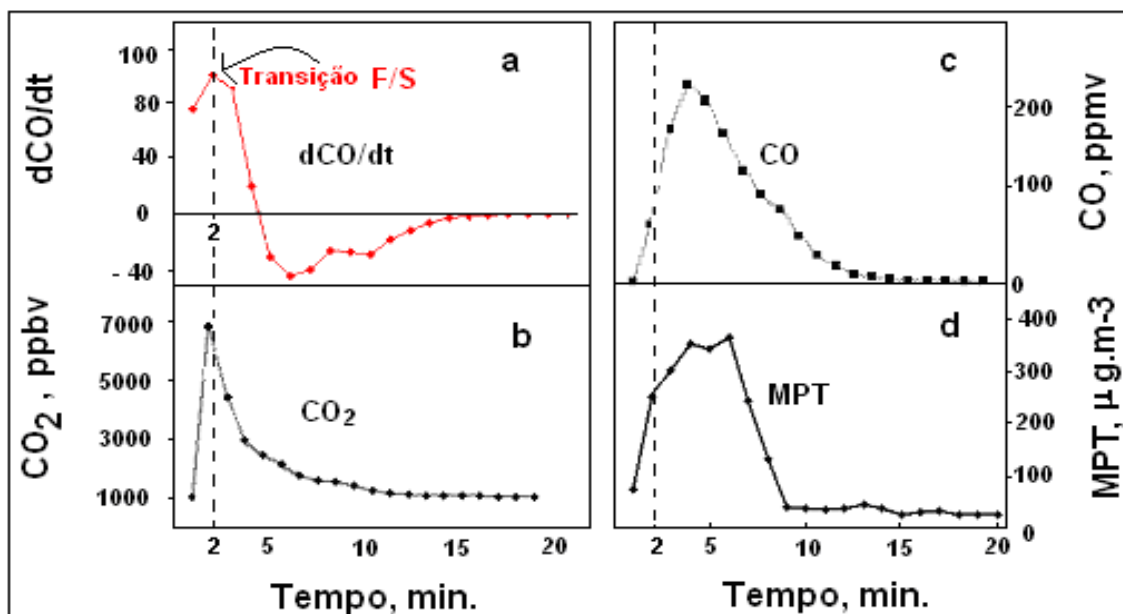


Figura 8: Transição das fases de queima: $d\text{CO}/dt$ (a); variação de CO, CO_2 e material particulado total em função do tempo (b, c, d).

Na dCO/dt máxima, as medidas de CO_2 , CO e MPT foram de 4439 ± 1233 ppbv, 271 ± 270 ppbv e $8,6 \pm 11 \mu g.m^{-3}$, respectivamente.

As medidas de CO e MPT foram maiores em $t > 2$ min, fase *smoldering*, enquanto que a medida de CO_2 foi maior em $t < 2$, fase *flaming* (Figuras 8b, 8c, 8d). Através desses dados observa-se que a emissão de CO_2 foi máxima na fase *flaming* onde predomina O_2 e conseqüentemente a combustão é mais completa. Esse resultado esta em concordância com os resultados obtidos através dos cálculos de eficiência da combustão, $\Delta CO/\Delta CO_2$ e MCE. Já as emissões de CO e MPT foram máximas na fase *smoldering* onde há insuficiência de O_2 , predominância de CO e conseqüentemente os produtos de oxidação incompleta predominam.

A emissão de material particulado total foi máxima em $t > 2$, fase *smoldering* (Figura 8d). Em cada fase da queima de biomassa as emissões das partículas são diferentes. Durante a ignição, o número e o fator de emissão das partículas são menores para todos os tamanhos; nesta fase, encontram-se os mais variados tamanhos de partícula. Na fase *flaming*, o número e o fator de emissão das partículas são maiores do que aqueles observados na ignição, para tamanhos de partícula $\geq 0,3 \mu m$ e $0,03 \mu m$ de diâmetro; a maior parte das partículas responsáveis pelas propriedades óticas da pluma tem esses tamanhos. Durante a fase *smoldering* o número e o fator de emissão das partículas são ainda maiores do que aqueles observados na fase *flaming* (LEVINE, 1996).

4.1.2.3. Medidas de emissão de compostos carbonílicos

A Tabela 12 apresenta as razões de mistura, em ppbv, dos compostos carbonílicos emitidos durante a queima de cana de açúcar nos experimentos de laboratório. Em ordem decrescente de razão de mistura foram encontrados

compostos como formaldeído, acetaldeído, valeraldeído, acroleína, isovaleraldeído, crotonaldeído, propionaldeído, benzaldeído, butiraldeído, acetona e 2,5 - dimetilbenzaldeído. Apesar destes compostos terem sido identificados em queima de outros tipos de biomassa, a emissão de compostos carbonílicos pela queima de cana-de-açúcar não tem sido muito explorada (KOPPMANN et al., 1997).

A emissão de formaldeído foi expressivamente maior do que a de acetaldeído obtendo uma relação F/A igual a $7,1 \pm 2,1$ (média, n = 4).

Sabe-se que a pluma proveniente da queima de biomassa como folhas, feno, madeiras e resíduos agrícolas são uma importante fonte de emissão de compostos carbonílicos para a atmosfera. Dentre os diversos compostos emitidos destacam-se: formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, propionaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído, iso e valeraldeído, *m-p*, tolualdeído, hexaldeído, metacroleína, 2 - butanona, glioxal, metilglioxal, octanal, nonanal e 2,3 - butanodiona (HAYS et al., 2002; LEMIEUX et al., 2004).

As medidas de emissão para compostos carbonílicos foram apresentadas como razão de emissão (ER) e fator de emissão (EF). Ambos os parâmetros relatam a emissão de espécies de interesse em relação a uma espécie de referência, tais como CO ou CO₂ (ER), ou em relação à quantidade de combustível queimado (EF). Para o cálculo de ER, somente medidas simultâneas das espécies de interesse e de referências na pluma e no branco são necessárias, já para o cálculo de EF é necessário saber a composição e a quantidade de combustível queimado. Os cálculos de ER foram feitos de acordo com a equação a seguir:

$$ER = \Delta X / \Delta CO_2,$$

onde $\Delta X = X^* - X$, (X^* é a razão de mistura da espécie de interesse na queima e X é a razão de mistura da espécie de interesse no branco) e $\Delta CO_2 = CO_2^* - CO_2$ (CO_2^* é a razão de mistura desta espécie de referência na queima e CO_2 é a razão de mistura dessa espécie no branco) (SINHA et al., 2003; LEMIEUX et al., 2004).

Tabela 12: Razão de emissão (ER) e fator de emissão (EF) de compostos carbonílicos, CO e CO₂ calculados para os experimentos de laboratório a partir das suas razões de mistura.

Composto	Razão de mistura, ppbv		Razão de emissão ± dp x 10 ⁻⁶	Fator de emissão (g.kg ⁻¹) x 10 ⁻⁴
	Pluma	Branco		
Formaldeído	305,70 ± 72,70	18,69 ± 5,46	(25,20 ± 5,94)	(187,0 ± 44,60)
Acetaldeído	43,07 ± 34,67	1,51 ± 0,53	(3,55 ± 2,80)	(38,70 ± 31,20)
Acetona	14,87 ± 16,15	1,06 ± 0,29	(1,23 ± 1,52)	(17,00 ± 18,50)
Acroleína	1,36 ± 1,87	1,02 ± 0,11	(0,03 ± 0,14)	(1,61 ± 2,22)
Propionaldeído	4,36 ± 4,53	nd	(0,35 ± 0,37)	(6,00 ± 6,20)
Crotonaldeído	5,06 ± 5,21	nd	(0,36 ± 0,43)	(6,20 ± 6,50)
Butiraldeído	2,38 ± 0,20	nd	(0,20 ± 0,020)	(4,00 ± 0,30)
Benzaldeído	3,08 ± 3,59	0,23 ± 0,16	(0,25 ± 0,30)	(6,70 ± 7,80)
Isovaleraldeído	9,85 ± 11,71	nd	(0,81 ± 0,97)	(17,30 ± 20)
Valeraldeído	16,91 ± 20,27	0,15 ± 0,11	(1,39 ± 1,66)	(29,70 ± 35,60)
o-Tolualdeído	nd	nd	-	-
p,m Tolualdeído	nd	nd	-	-
Hexaldeído	nd	nd	-	-
2,5 - Dmb	0,65 ± 1,15	nd	(0,05 ± 0,11)	(1,80 ± 3,20)
CO	449 ± 41,00	0,60 ± 0,40	0,0370 ± 2,4 x 10 ⁻²	28 ± 3
CO ₂	13130 ± 1708	1003 ± 27,60	-	1288 ± 167

nd = não detectado; dp = desvio padrão; Dmb = dimetilbenzaldeído.

Nos experimentos de laboratório, X* e CO₂* foram medidos sobre a pluma da queima) e X e CO₂ foram medidos antes da queima (branco).

Entre os ER de compostos carbonílicos calculados o formaldeído foi o que apresentou o maior valor, seguido pelo acetaldeído e pelos carbonílicos minoritários. Comparando os ER obtidos neste estudo com ER obtidos em um estudo de campo observa-se que os valores de ER foram $7,4 \pm 9,3 \times 10^{-6}$ e $0,81 \pm 0,97 \times 10^{-6}$ para o isovaleraldeído, $2,9 \pm 3,5 \times 10^{-5}$ e $0,20 \pm 0,02 \times 10^{-6}$ para o butiraldeído e $1,4 \pm 1,3 \times 10^{-5}$ e $0,25 \pm 0,30 \times 10^{-6}$ para o benzaldeído. As diferenças entre os ER podem ser atribuídas ao fato de ser difícil simular realisticamente a queima em laboratório devido vários parâmetros meteorológicos influenciarem as medidas de campo. Parâmetros como velocidade e direção do vento e disponibilidade de O₂ para ocorrer o processo de combustão podem afetar principalmente a fase *flaming* que é a fase predominante no processo na queima da palha de cana-de-açúcar. (KOPPMANN et al., 1997).

Os cálculos dos EF foram feitos de acordo com a equação a seguir:

$$EF_x = M_x / M_{\text{biomassa}},$$

onde M_x é a quantidade da espécie X liberada pela queima (concentração da espécie X medida em, ppbv, e convertida para µg de carbono por m³, multiplicado pelo volume do local da coleta 1,1 m³) e M_{biomassa} é a quantidade de combustível seco consumido no processo de queima (CHEN et al., 2007). Na Tabela 24, estão apresentados os EF calculados no presente estudo. Com a finalidade de comparar os EF obtidos nesse estudo, outros EF para diferentes biomassas foram incluídos na Tabela 13. Comparando os valores de EF calculados para CO e CO₂, nota-se uma similaridade dos dados. Pelos dados apresentados na Tabela 13, nota-se que os

valores de EF dos compostos carbonílicos do presente estudo são diferentes dos descritos na literatura. Avaliando fator de emissão, g.kg^{-1} , dos compostos carbonílicos para diferentes tipos de biomassa tem-se para o formaldeído (0,16 a 1,4 g.kg^{-1}), acetaldeído (0,51 a 1,38 g.kg^{-1}), acetona (0,27 a 4,34 g.kg^{-1}), propionaldeído (0,12 a 1,01 g.kg^{-1}), crotonaldeído (0,060 a 0,21 g.kg^{-1}), acroleína (0,043 a 0,58 g.kg^{-1}), butiraldeído (0,068 a 0,13 g.kg^{-1}), benzaldeído (0,038 a 0,88 g.kg^{-1}), hexaldeído (0,043 a 12,9 g.kg^{-1}). Estas diferenças podem ser atribuídas: (i) diversidade de biomassa queimada; (ii) teor de umidade do combustível e conseqüente eficiência de combustão (TURN et al., 1997).

Tabela 13: Fator de emissão, em g. kg⁻¹, para espécies pirogênicas emitidas por diferentes tipos de biomassa.

Local	CO ₂	CO	Form.	Acetal.	Acet.	Prop.	Croton.	Acrol.	But.	Benz.	Isov.	Val.	Hexal.	
Shandong, China (resíduo)	1225	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Yan, 2006
Amazônia, Brasil (florestas)	1615	101	-	1,4	-	0,6	0,2	0,6	-	-	-	-	0,2	Yokelson, 2007
Rondonia, Brasil (pasto)	-	61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Guyon, 2005
China (milho)	1350	53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Li, 2007
China (trigo)	1470	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Li, 2007
Espanha (cereal)	-	-	0,16**	0,7**	-	0,1**	-	-	-	-	-	-	-	Zárate, 2000
África (grama)	1613	62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Jain, 2006
África (cana-de-açúcar)	1515 ^d	7 [*]	-	-	-	-	-	-	0,1 [*]	-	0,02 [*]	-	0,1 [*]	Koppmann, 1997
Mediterrâneo (trigo)	-	-	-	-	0,3**	-	0,2**	0,04**	-	0,4**	-	-	-	Ciccioli, 2001
Mediterrâneo (madeira)	-	-	-	-	1,2**	-	0,06**	0,2**	0,1**	0,9**	0,03**	-	0,04**	Ciccioli, 2001
Laboratório, (vegetação)	1925	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Chen, 2007
(folhas)	-	-	0,52	0,5	1,0	1,0	0,04	0,1	0,1	0,04	-	0,0006	13,0	Hays, 2005
Africa, (cana-de-açúcar)	-	1,8 [¥]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Andreae, 2001
Índia (resíduo)	1515	92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Venkataraman, 2006
Africa, (cana-de-açúcar)	-	1,8 [¥]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Brunke, 2001
Laboratório (cana-de-açúcar)	1288	28	0,02	0,004	0,0002	0,0006	0,0006	0,002	0,0004	0,0007	0,002	0,003	-	Presente estudo
Laboratório, EUA (arbustos)	1552	92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	McMeeking, 2009
Indonésia e África	1689	71	1,12	0,8	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	Christian, 2003
(cevada)	-	-	-	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	Lemieux, 2004
(milho)	-	-	-	-	4,3	-	-	-	-	-	-	-	-	Lemieux, 2004
(arroz)	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	Lemieux, 2004
(trigo)	-	-	-	-	4,4	-	-	-	-	-	-	-	-	Lemieu, 2004
resíduo agrícola	1515	92	1,4	0,7	0,6	-	-	0,2	0,02	--	-	-	0,01	Andreae, 2001
resíduo agrícola	-	58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Lemieux, 2004

* valor calculado considerando EF_{CO₂} = 1515 g. kg⁻¹; ** fase *flaming* somente; (-) = dado não disponível. ¥ = valor estimado considerando ER = 18 x 10⁻³ e FE_{CO₂} = 1613g. kg⁻¹.

4.1.2.4. Emissão de VOCs

Muitos VOCs emitidos diretamente da queima de cana - de- açúcar foram detectados por GC - MS e alguns compostos carbonílicos foram identificados e quantificados por HPLC. Para os outros VOCs foi feita uma análise semi-quantitativa, através da normalização das intensidades dos picos cromatográficos, onde o sinal + representa a menor intensidade e +++++++ representa a maior intensidade (Figura 9). Entre os picos majoritários, 41 deles foram identificados e seus tempos de retenção estão apresentados na Tabela 14. Compostos orgânicos de alto peso molecular ($\geq C5$) contribuíram com mais de três quartos dos compostos identificados por GC-MS. Muitos compostos orgânicos identificados neste trabalho também têm sido descritos na literatura para outros tipos de biomassa. Furfural, tetrahydrofurano, tolueno e diclorometano foram os compostos que apresentaram as maiores intensidades, com exceção da acetonitrila que apresentou níveis muito maiores do que todos os outros compostos identificados. Alguns trabalhos têm constatado que a acetonitrila pode ser usada como marcador de queima de biomassa. (KOPPMANN et al., 1997; ANDREAE; MERLET, 2001).

Tabela 14: Compostos orgânicos voláteis identificados na queima de laboratório.

Pico	Identificação*	Tempo de retenção, (min)	Emissão
1	Acetonitrila	8,04	?
2	Diclorometano	11,87	+++
3	2,3 – Dihidrofurano + Crotonaldeído	14,94	+
4	2,3 – Butanodiona	15,72	+
5	2 – Metilbutanal	16,11	+
6	2 – Metilfurano	16,38	+
7	Hexano	16,53	++
8	Tetrahidrofurano	17,67	++++
9	Benzeno	18,82	++
10	Ciclohexano	19,23	+
11	Isopropenilmetilcetona	20,34	+
12	2,2 – Dimetilhexano	20,78	+
13	2,3 – Pentanodiona	21,58	+
14	Hepteno	22,11	+
15	2,5 – Dimetilfurano	22,57	++
16	Fenol	23,25	+
17	Tolueno	24,34	++++
18	Octano	25,59	+
19	Octeno	25,69	+
20	Ciclopentanona	25,77	+
21	Furfural	26,81	+++++++
22	Etilbenzeno	27,02	+
23	<i>p</i> – Xileno	28,94	++
24	<i>o</i> – Xileno	29,60	++
25	Estireno	30,23	++
26	2,4 – Ciclononano	30,60	+
27	Acetilfurano	30,83	+
28	Nonano	32,03	+
29	Noneno	32,40	+
30	Benzaldeído	33,12	+
31	Propilbenzeno	34,65	+
32	Benzonitrila	34,94	+
33	Benzeno, 1 – etil – 4 – metil	35,09	+
34	Benzofurano	35,11	+
35	Decano	35,40	+
36	Deceno	36,97	+
37	Benzeno, metoxi – 4 – metil	37,31	+
38	Dodecanol	38,85	+
39	Dodecano	39,29	+
40	Nonil, Ciclopropano	41,23	+
41	Undecano	41,70	+

* similaridade acima de 90% pela biblioteca do GC-MS ;? = pico muito intenso, fora de escala.

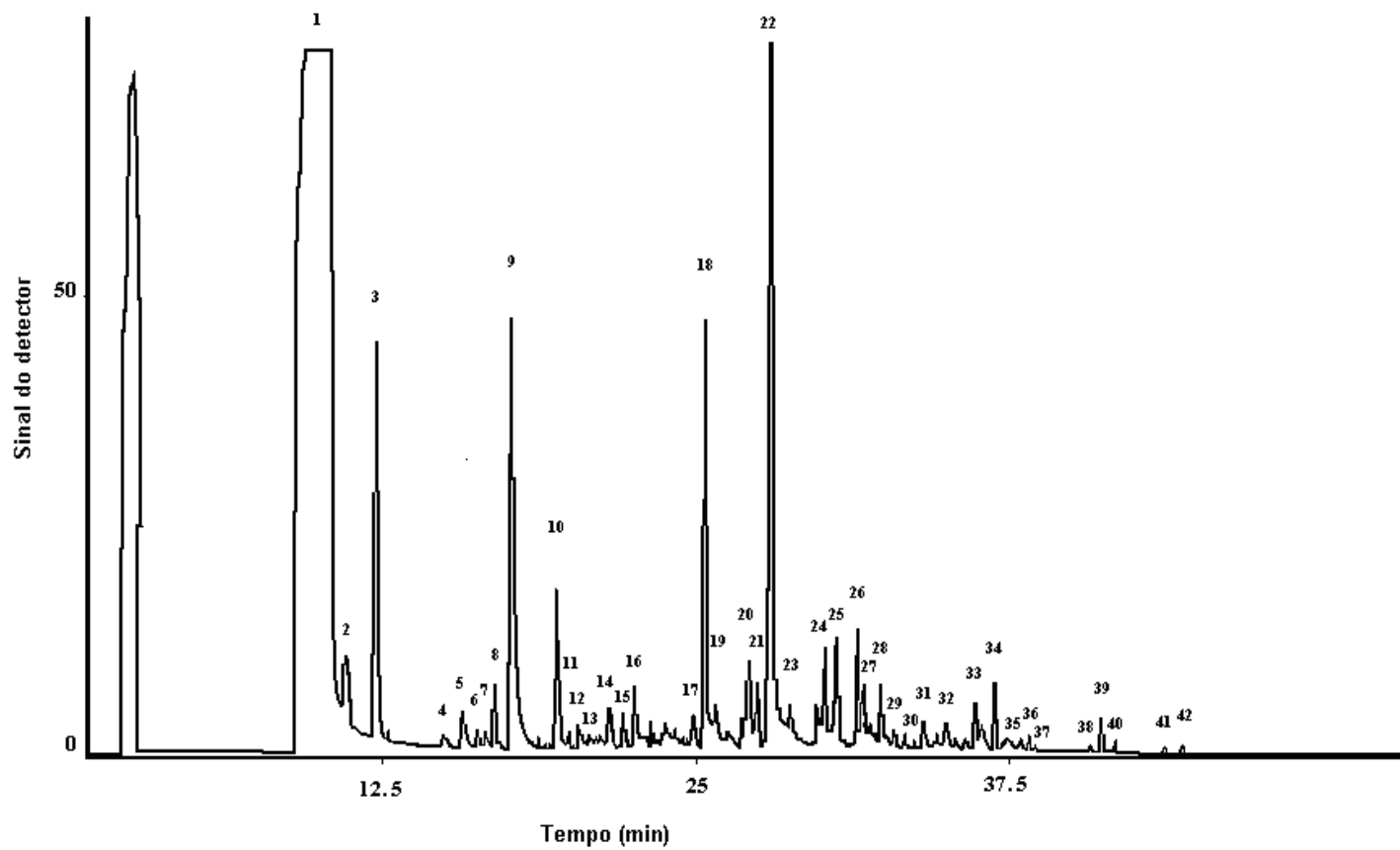


Figura 9: Um cromatograma GC-MS de uma amostra de emissão de queima no laboratório: identificação de VOCs

4.1.3. EXPERIMENTO DE CAMPO EM ÁREAS IMPACTADAS PELA QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Neste trabalho, as medidas de campo foram agrupadas conforme a lista apresentada abaixo.

- I. Medidas em Piracicaba, 2003
 - I A Área urbana, antes da queima, Pir 1p
 - I B Área urbana, durante a queima, Pir 2p

- II. Medidas em Araraquara, 2005
 - II A Área urbana, antes da queima, Ara 05 1p
 - II B Área urbana, durante a queima, Ara 05 2p

- III. Medidas em Araraquara, 2006
 - III A Área urbana, antes da queima, Ara 06 1p
 - III B Área urbana, durante a queima, Ara 06 2p
 - III C Área rural, após a queima, Rural

Para facilitar a discussão dos resultados, as amostras foram codificadas de acordo com o sítio de amostragem/ano e o período da queima. Cada grupo de medidas possui o seu respectivo código.

As razões de mistura de CO e CO₂ medidas no canavial, (0,6 e 907 ppm), no período diurno (0,1 e 823 ppm) e no período noturno (0,1 e 734 ppm), também foram realizadas. As medidas realizadas no canavial, onde ainda existiam evidências de queima recente, foram ligeiramente maiores quando comparadas às observadas nas áreas urbanas estudadas.

As razões de mistura de 10 compostos carbonílicos medidos em 33 amostras de campo estão apresentadas na Tabela 15. Trata-se de amostras coletadas em áreas urbanas e área rural em períodos distintos, antes da queima, durante a queima e após a queima.

Através dos experimentos de laboratório, pode-se sugerir que formaldeído, acetaldeído, acroleína, crotonaldeído e isovaleraldeído observados nas amostras rurais (local de queima) foram provenientes da queima da cana-de-açúcar. Acroleína em níveis altos pode estar vindo de outras fontes, além da cana-de-açúcar, tais como, emissões provenientes da queima de combustível em veículos pesados movidos a diesel, freqüentes em período de queima, e de uma indústria de suco de laranja localizada próxima ao local de amostragem. A acetona foi encontrada praticamente em todas as amostras, entretanto, os níveis de branco em laboratório para este composto são muito elevados, o que traz grandes incertezas em relação a esta medida (PIRES; CARVALHO, 1998).

Tabela 15: Razão de mistura de compostos carbonílicos nas amostras de campo, em ppbv.

Amostra	Razão de mistura, ppbv									
	formal.	acetal.	acet.	acrol.	propional.	crotonal.	butiral.	benzal.	valeral-total.	hexal.
Pir 1p	1,621	0,969	0,015	2,782	0,011	0,115	0,058	0,019	0,011	0,070
Pir 1p	2,269	1,210	0,016	3,288	0,012	0,119	0,060	0,037	0,011	0,077
Pir 1p	2,261	1,206	0,016	3,138	0,012	0,120	0,067	0,004	0,012	0,084
Pir 1p	2,702	1,536	0,016	3,318	0,050	0,122	0,092	0,031	0,012	0,127
Pir 1p	1,938	1,290	0,016	3,046	0,012	0,126	0,074	0,012	0,012	0,110
Pir 2p	1,691	1,048	0,015	2,994	0,015	0,011	0,081	0,032	0,011	0,062
Pir 2p	3,279	1,699	0,016	3,446	0,016	0,012	0,090	0,080	0,012	0,093
Pir 2p	4,613	3,161	0,046	3,485	0,046	0,106	0,147	0,055	0,012	0,144
Pir 2p	2,900	2,285	0,043	3,478	0,043	0,144	0,135	0,068	0,012	0,133
Pir 2p	3,791	1,419	0,016	3,274	0,016	0,012	0,095	0,044	0,012	0,123
Ara 05 1p	3,625	3,551	2,366	nd	0,065	nd	0,046	0,200	nd	0,041
Ara 05 1p	1,657	1,729	0,738	1,067	nd	0,104	0,254	0,223	0,552	0,049
Ara 05 1p	1,652	1,468	1,169	1,211	nd	3,239	0,344	0,092	0,078	0,031
Ara 05 1p	1,635	2,305	1,970	nd	nd	3,445	1,704	0,293	0,148	0,110
Ara 05 1p	1,518	1,534	1,748	nd	nd	nd	< LD	nd	nd	0,042
Ara 05 2p	3,134	3,862	nd	nd	nd	nd	nd	0,879	0,602	0,091
Ara 05 2p	1,086	1,311	0,531	0,855	nd	nd	0,030	0,192	1,134	0,023
Ara 05 2p	4,532	5,816	2,806	nd	0,355	1,061	1,928	0,004	0,093	0,053
Ara 05 2p	1,731	1,956	1,615	nd	0,197	0,294	0,189	0,057	0,110	0,080
Ara 05 2p	1,736	2,165	2,278	nd	nd	0,053	nd	nd	nd	0,028
Ara 06 1p	0,598	0,782	0,470	0,554	nd	0,282	nd	nd	< LD	0,091
Ara 061p	0,553	2,471	13,948	7,800	nd	2,199	nd	nd	< LD	1,577
Ara 061p	1,325	0,927	2,448	0,806	nd	0,277	< LD	nd	0,097	0,082
Ara 061p	1,757	1,101	2,474	0,609	< LD	0,252	0,573	nd	< LD	0,095
Ara 061p	1,857	1,166	2,460	1,018	nd	0,266	nd	nd	< LD	< LD
Ara 06 2p	0,633	0,884	0,490	0,599	< LD	0,255	< LD	nd	nd	0,105
Ara 06 2p	2,705	5,361	14,190	4,634	< LD	2,578	4,147	nd	2,789	1,618
Ara 06 2p	2,452	2,124	2,529	1,053	0,125	0,299	0,090	nd	0,175	0,093
Ara 06 2p	3,155	3,237	2,711	2,552	0,251	0,435	0,201	nd	0,143	0,090
Ar 06 2p	2,764	1,189	2,419	1,135	nd	0,255	nd	nd	0,194	0,091
Rural	0,918	0,728	0,292	2,410	0,059	0,281	0,012	0,073	nd	0,918
Rural	0,614	1,027	0,436	2,389	nd	0,421	nd	0,176	0,031	0,614
Rural	1,751	1,468	0,277	2,383	nd	0,236	1,271	0,091	0,021	1,751

LD = limite de detecção; dp = desvio padrão; - não calculado ; nd = não detectado. .

Dentre os compostos carbonílicos, o formaldeído (F) e o acetaldeído (A) são os mais abundantes encontrados na atmosfera. Trabalhos que envolvem estes dois compostos em diferentes regiões do mundo utilizam a relação entre formaldeído e acetaldeído (F/A) para sugerir a origem dos mesmos (TANNER et al., 1988; POSSANZINI et al., 1996; GRANBY; CHRISTENSEN, 1997; GAFFNEY et al., 1997 e MONTERO et al., 2001). A relação $F/A > 1$ sugere que o formaldeído é formado predominantemente através de reações fotoquímicas e o acetaldeído por emissão direta; enquanto que $F/A < 1$ sugere que os mesmos devem ter sido emitidos por fontes de emissão direta predominantemente.

A seguir, serão apresentadas e discutidas as relações F/A das amostras de campo comparando os valores obtidos com os períodos de coleta.

- *Relação F/A para as amostras Piracicaba*

Na Figura 10 estão apresentadas as relações F/A das amostras coletadas em Piracicaba. Para as amostras 1p e 2p, observou-se $F/A > 1$, (1p, faixa: 1,5 - 1,9); e (2p, faixa: 1,3 - 2,7). Os resultados sugerem que no 1p o formaldeído foi formado predominantemente por reações fotoquímicas e o acetaldeído por fonte de emissão direta. No 2p o formaldeído apresentou razão de mistura maior do que no 1p, o que sugere que este composto foi emitido por fonte de emissão direta como o acetaldeído.

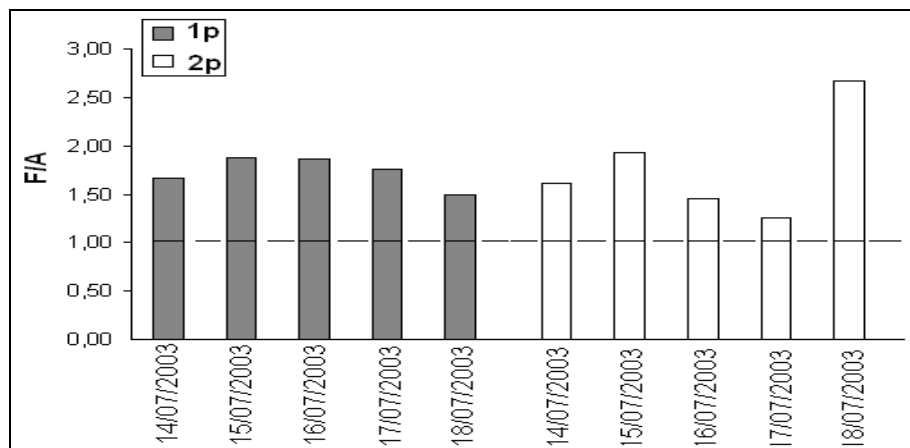


Figura 10: Relação F/A para as amostras de Piracicaba.

- *Relação F/A para as amostras Araraquara 2005*

Na Figura 11 estão apresentadas às relações F/A das amostras coletadas em Araraquara 2005. Para as amostras 1p, observou-se de $F/A > 1$ para a maior parte das amostras, (1p, faixa: 0,7 - 1,1) e no 2p observou-se $F/A < 1$ para todas as amostras (2p, faixa: 0,80 - 0,82). Os resultados sugerem que no 1p o formaldeído foi formado predominantemente por reações fotoquímicas e o acetaldeído por fonte de emissão direta. No 2p a razão de mistura do acetaldeído foi maior do que a do formaldeído. Neste caso duas situações podem estar ocorrendo (i) ausência de reações fotoquímicas com conseqüente consumo de formaldeído e/ou (ii) aumento da concentração de acetaldeído.

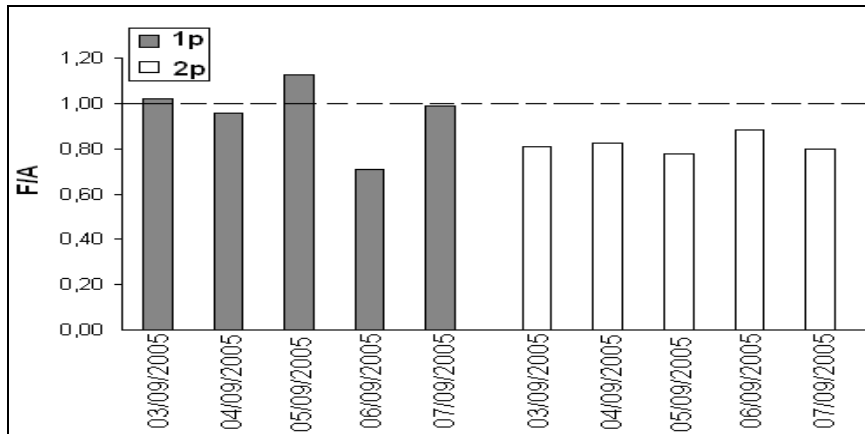


Figura 11: Relação F/A para as amostras de Araraquara 2005.

- *Relação F/A para as amostras Araraquara 2006*

Na Figura 12 estão apresentadas às relações F/A das amostras coletadas em Araraquara 2006. Para as amostras 1p observou-se $F/A > 1$, para a maior parte das amostras, (1p, faixa: 0,2 - 1,6), e no 2p observou-se $F/A < 1$ para a maior parte das amostras, (2p, faixa: 0,5 - 2,3). As mesmas considerações feitas para Araraquara (2005) também foram observadas para Araraquara 2006.

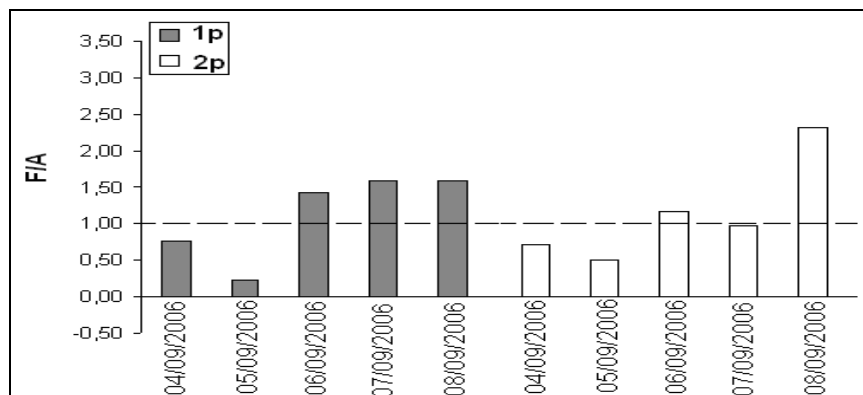


Figura 12: Relação F/A para as amostras de Araraquara 2006.

- *Relação F/A para as amostras na área rural*

Na Figura 13 estão apresentadas as relações F/A para as amostras em área rural. Para as amostras na área rural no período diurno (1p), os valores de F/A foram maiores do que um, para a maior parte das amostras (média: $1,03 \pm 0,3$; faixa: 0,60 - 1,26) evidenciando a predominância de reações fotoquímicas.

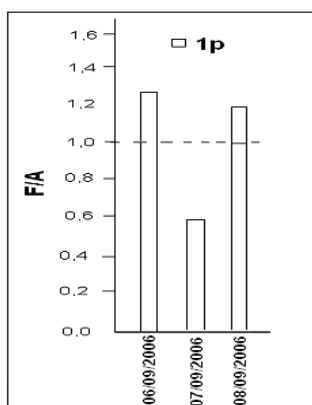


Figura 13: Relação F/A para as amostras coletadas na área rural.

Em Piracicaba no 1p reações fotoquímicas foram responsáveis pela razão de mistura do formaldeído sendo que no 2p predominou fonte(s) de emissão direta. O acetaldeído foi emitido por fonte(s) de emissão direta no 1p e 2p. Em Araraquara 2005 e 2006 no 1p o formaldeído foi formado fotoquimicamente e o acetaldeído emitido por fonte(s) de emissão direta. Já no 2p as razões de mistura para o acetaldeído foram maiores do que para o formaldeído. Neste período as razões de mistura de formaldeído diminuem em função da degradação fotoquímica do formaldeído no meio da tarde e da ausência de reações fotoquímicas. Entretanto, não se deve desconsiderar o aumento da razão de mistura do acetaldeído no 2p.

4.1.3.1. Análise estatística multivariada

Com a finalidade de avaliar uma possível contribuição de compostos carbonílicos provenientes da queima da cana-de-açúcar em áreas próximas do local das queimadas foi necessário comparar os níveis desses compostos nas respectivas áreas estudadas, antes (1p) e durante a queima (2p). Para atender esse objetivo, medidas de campo e laboratório foram estudadas aplicando-se a análise estatística multivariada. Também, as medidas de campo realizadas no período da queima (2p) foram comparadas com as medidas de laboratório.

É importante salientar que cada ponto representa uma única medida dos compostos carbonílicos.

- *Amostras em Piracicaba, antes e durante a queima (Pir 1p e Pir 2p)*

Nas amostras Pir 1p e Pir 2p, duas componentes principais PC_1 e PC_2 foram responsáveis por explicar 85 % da variância total dos resultados obtidos (Figura 14A), embora uma dispersão grande entre as amostras foi verificada (80% das amostras Pir 1p se agruparam em um conjunto (1p) e 80% das amostras Pir 2p se agruparam em outro conjunto (2p). Através do gráfico dos *scores* foi possível observar que uma das amostras Pir 1p se agrupou com a maior parte das amostras Pir 2p e uma das amostras Pir 2p se agrupou com a maior parte das amostras de Pir 1p. Essa amostra Pir 1p que se agrupou com Pir 2p apresentou a maior concentração de compostos carbonílicos quando comparada com o restante das amostras. A amostra de Pir 2p apresentou menor concentração de compostos carbonílicos quando comparada com as outras amostras.

Através da HCA (Figura 14B) foi possível evidenciar a formação de *clusters*. As distâncias Euclidianas entre as amostras 1p foram menores do que as distâncias

das amostras 2p, isto é, houve uma menor dispersão dos dados 1p. Além disso, uma amostra 1p se agrupou com o conjunto das amostras 2p e uma amostra 2p se agrupou com as amostras 1p, conforme o comportamento observado pela PCA.

Os descritores químicos responsáveis pela formação do agrupamento Pir 2p, foram todos os compostos carbonílicos, explicados pela PC₁, com exceção do crotonaldeído (Figura 14C).

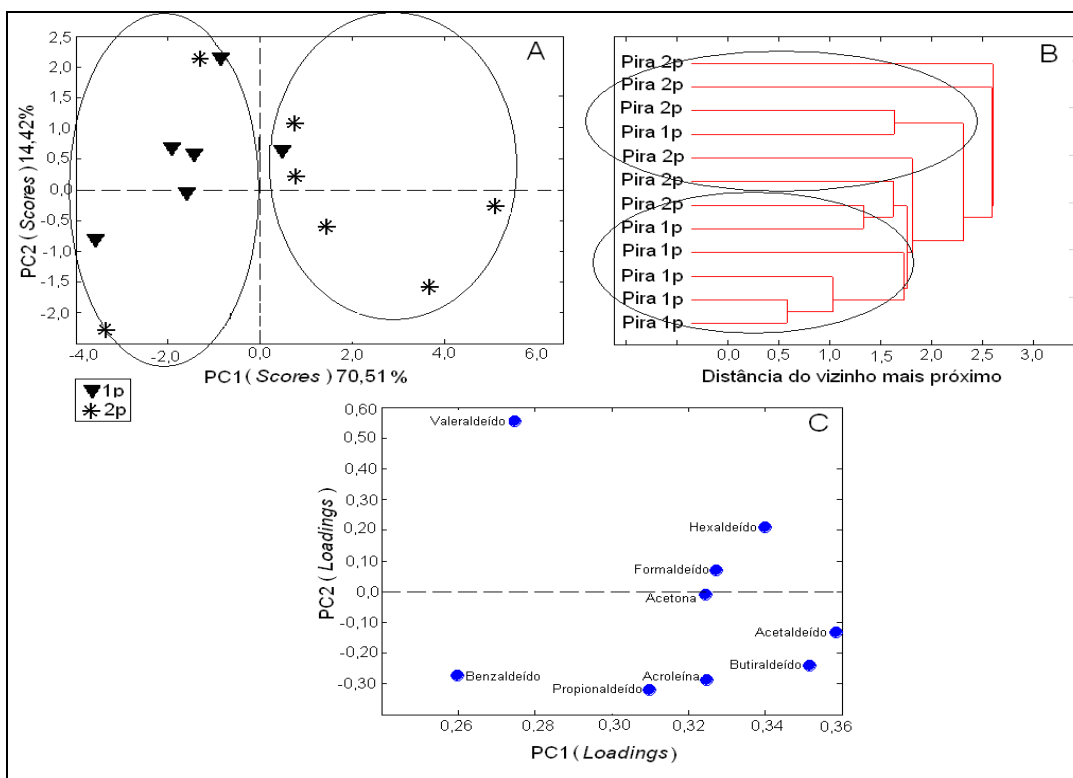


Figura 14: Gráficos: (A) *score*; (B) *dendrograma*; (C) *loading*, para as amostras Pir 1p e Pir 2p.

- *Amostras em Araraquara 2005, antes e durante a queima (Ara 05 1p e Ara 052p)*

Nas amostras de Ara 05 1p e Ara 05 2p duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar apenas 55 % da variância total dos resultados obtidos (Figura 15A). 80% das amostras Ara 05 1p se agruparam em um conjunto

(1p) e todas as amostras Ara 05 2p se agruparam em outro conjunto (2p). Duas amostras Ara 05 2p, i e ii, não se agruparam com os dois conjuntos formados devido apresentarem concentrações maiores do que todas as outras amostras. Através da HCA, Figura 15B, não foi possível evidenciar a formação de *clusters*.

Os descritores químicos responsáveis pela separação das amostras 1p em ordem decrescente de contribuição foram acroleína, hexaldeído, crotonaldeído e propionaldeído. Acetona, formaldeído, acetaldeído e butiraldeído foram os descritores responsáveis por explicar uma única amostra dispersa, i (Figura 15C).

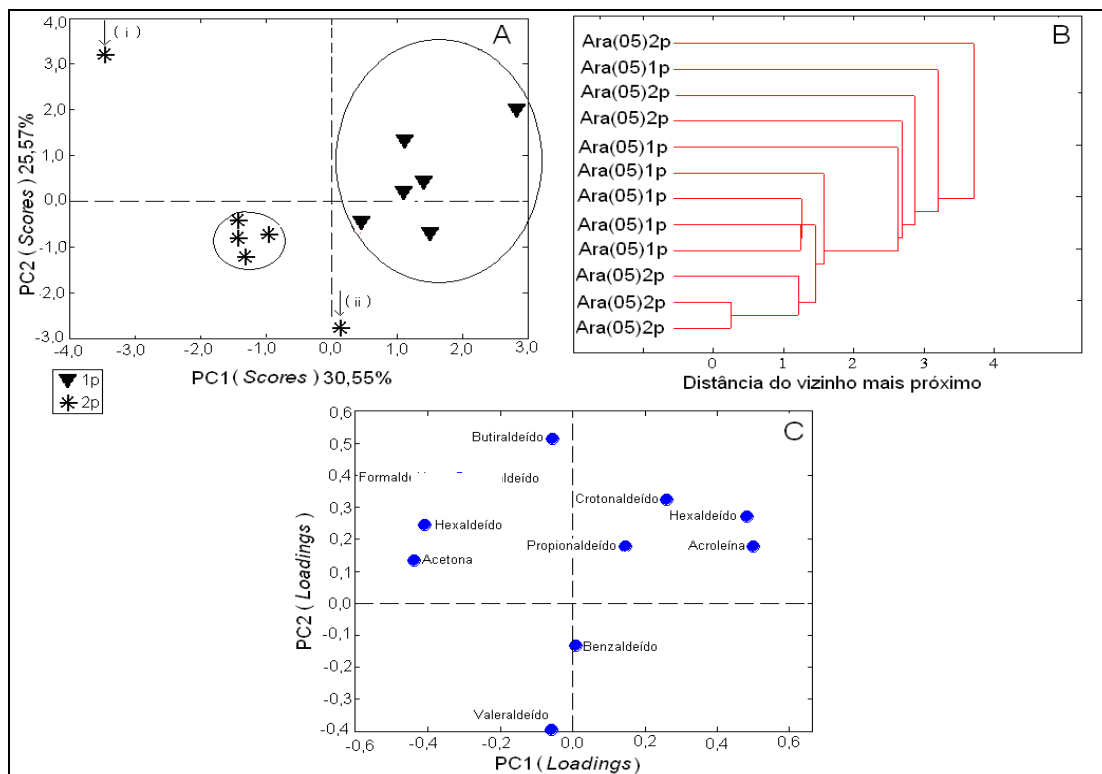


Figura 15: Gráficos (A) score; (B); dendograma; (C) loading para as amostras Ara 05 1p e Ara 05 2p.

- Amostras em Araraquara 2006, antes e durante a queima (Ara 06 1p e Ara 06 2p).

Nas amostras de Ara 06 1p e Ara 06 2p duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar 97 %da variância total dos resultados obtidos (Figura 16A). 80% das amostras Ara 06 1p se agruparam em um conjunto (1p) e 80% das amostras Ara 06 2p se agruparam em outro conjunto (2p). A amostra Ara 06 1p, i, não se agrupou em nenhum dos dois conjuntos e a amostra Ara 06 2p, ii, também não se agrupou nos dois conjuntos obtidos.

Através da HCA, Figura16B, não foi possível evidenciar a formação de *clusters*. Pelo gráfico dos *loadings*, PC₁, foi possível observar que todos os compostos carbonílicos, exceto o benzaldeído, foram responsáveis pela formação de dois conjuntos de dados (Figura 16C).

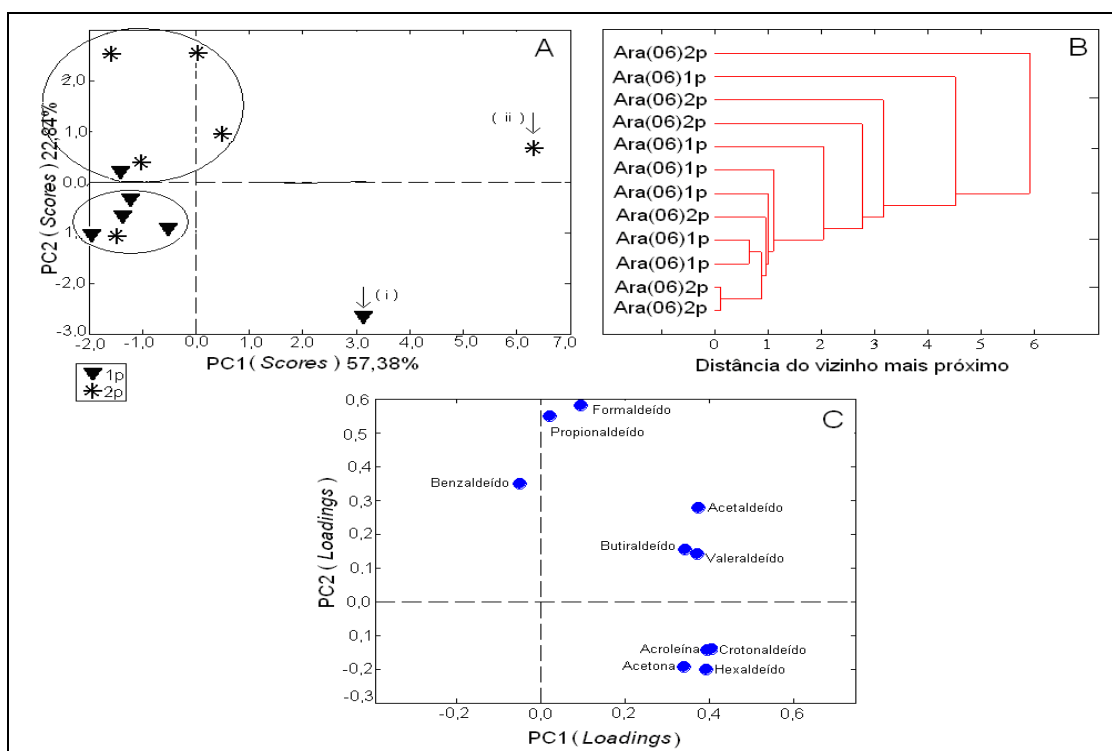


Figura 16: Gráficos (A) score; (B) dendograma; (C) loading para as amostras Ara 06 1p e Ara 06 2p.

Com a finalidade de comparar as medidas em campo realizadas no período durante a queima (2p) com as medidas do laboratório foi aplicada a análise estatística multivariada com os dados obtidos nas áreas urbanas, rural e laboratório.

- *Amostras em Piracicaba durante a queima e amostras de laboratório (Pir 2p e laboratório)*

Nas amostras Pir 2p e laboratório duas componentes principais PC_1 e PC_2 foram responsáveis por explicar 90% da variância total dos resultados obtidos (Figura 17A). Foi observado que todas as amostras Pir 2p se aproximaram entre si e estão bem separadas das amostras de laboratório.

Através da HCA (Figura 17B), foi possível evidenciar a formação de *clusters* entre todas as amostras 2p. Às distâncias Euclidianas entre essas amostras foram pequenas, isto é, houve uma baixa dispersão dos dados, confirmando o comportamento observado na PCA.

Pelo gráfico dos *loadings*, através da PC_2 , foi possível observar que o descritor químico responsável pelo conjunto de amostras 2p foi a acetona. Pela PC_1 , se observa que todos os descritores químicos, exceto a acetona, foram responsáveis por explicar as amostras de laboratório (Figura17C).

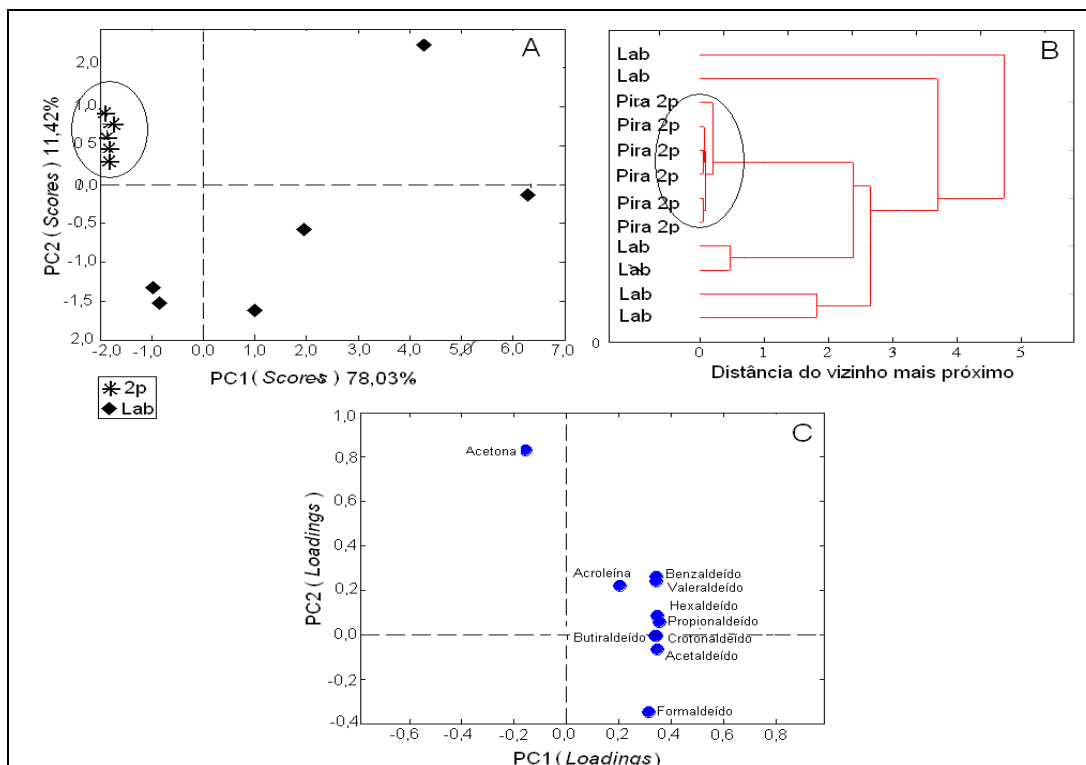


Figura 17: Gráficos (A) *score*; (B) dendograma; (C) *loadings* para amostras Pir 2p e laboratório.

- *Amostras em Araraquara 2005 durante a queima e amostras de laboratório (Ara 05 2p e laboratório)*

Nas amostras Ara 05 2p e laboratório duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar 86% da variância total dos resultados obtidos (Figura 18A). Foi observado um único conjunto de dados contendo todas as amostras Ara 05 2p e duas amostras de laboratório. As amostras de laboratório não se agruparam.

Através da HCA (Figura 18B) foi possível evidenciar a formação de um *cluster* entre todas as amostras Ara 05 2p e duas amostras de laboratório. À distância Euclideana das amostras Ara 05 2p e de duas amostras de laboratório foram similares, confirmando o comportamento observado na PCA.

Pelo gráfico dos *loadings*, PC₁, se observa que todos os descritores químicos foram responsáveis por explicar as amostras de laboratório que não se agruparam (Figura 18C).

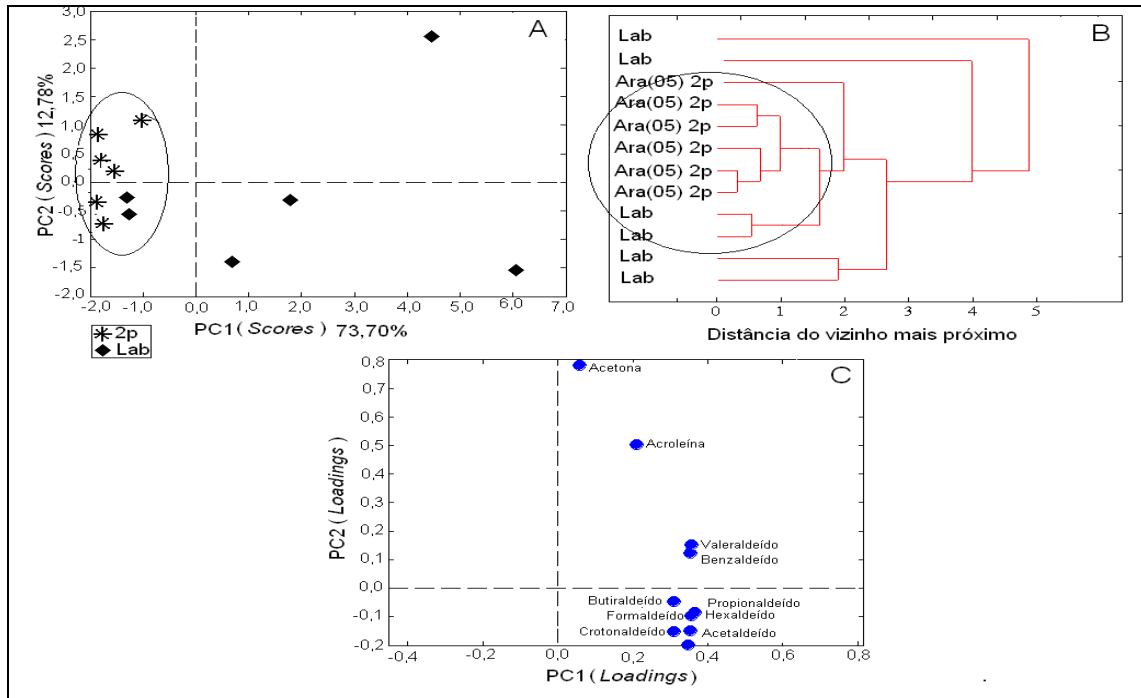


Figura 18: Gráficos (A) score; (B) dendograma; (C) *loading*, para as amostras Ara 05 2p e laboratório.

- *Amostras em Araraquara durante a queima e amostras de laboratório (Ara 06 2p e laboratório)*

Nas amostras Ara 06 2p e laboratório duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar 97% da variância total dos dados (Figura 19A). Foi observado um único conjunto de dados contendo todas as amostras Ara 06 2p e duas amostras de laboratório.

Através da HCA (Figura 19B) foi possível evidenciar a formação de um *cluster* entre todas as amostras de Ara 06 2p e duas amostras de laboratório. À distância Euclideana das amostras Ara 06 2p e de duas amostras de laboratório foram similares, confirmando o comportamento observado na PCA.

Pelo gráfico dos *loadings* foi possível observar, pela PC₁, que todos os descritores químicos foram responsáveis por explicar as amostras de laboratório que não se agruparam (Figura 19C).

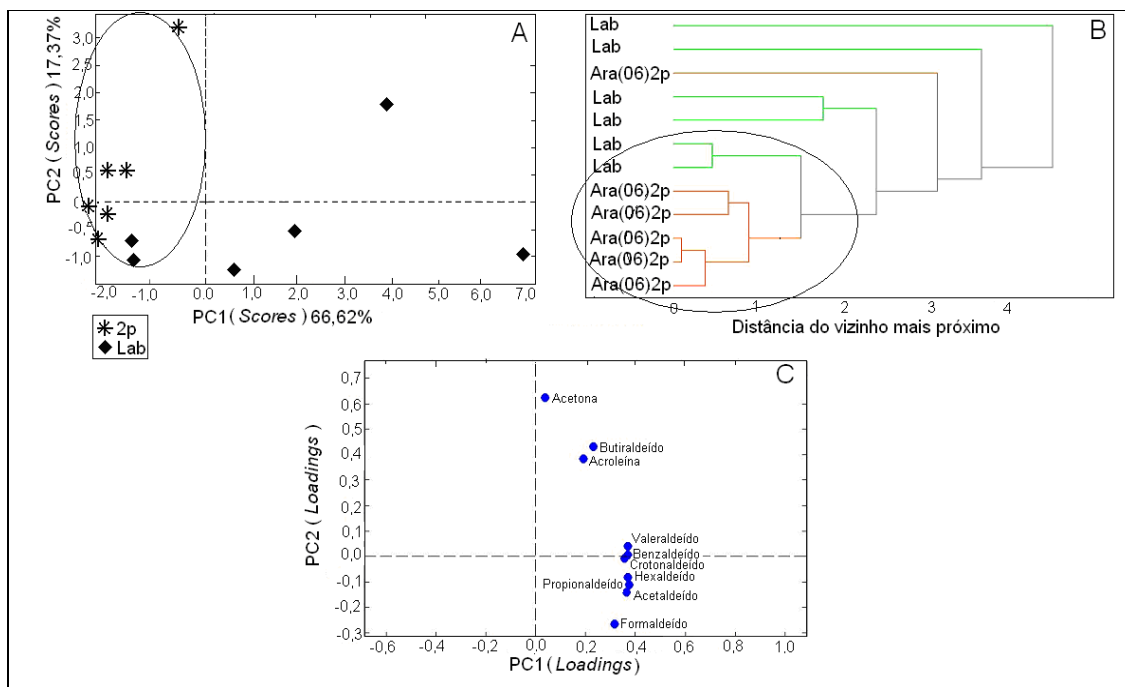


Figura 19: Gráficos (A) score; (B) dendograma; (C) *loading* para as amostras Ara 06 2p e laboratório.

- *Amostras em Araraquara durante a queima e amostras na área rural após a queima (Ara 06 2p e rural).*

Nas amostras Ara 06 2p e rural duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar 90% da variância total dos dados (Figura 20A). Foi observado um único conjunto de dados contendo todas as amostras na área rural e duas amostras Ara 06 2p.

Através da HCA (Figura 20B), foi possível evidenciar a formação de um *cluster* entre todas as amostras rural e duas amostras Ara 06 2p. À distância Euclideana das amostras de Ara 06 2p e de duas amostras na área rural foram similares, confirmando o comportamento observado na PCA.

Pelo gráfico dos *loadings* foi possível observar, pela PC₁, que todos os descritores químicos foram responsáveis por explicar as amostras Ara 06 2p (i, ii e iii) que não se agruparam (Figura 20C).

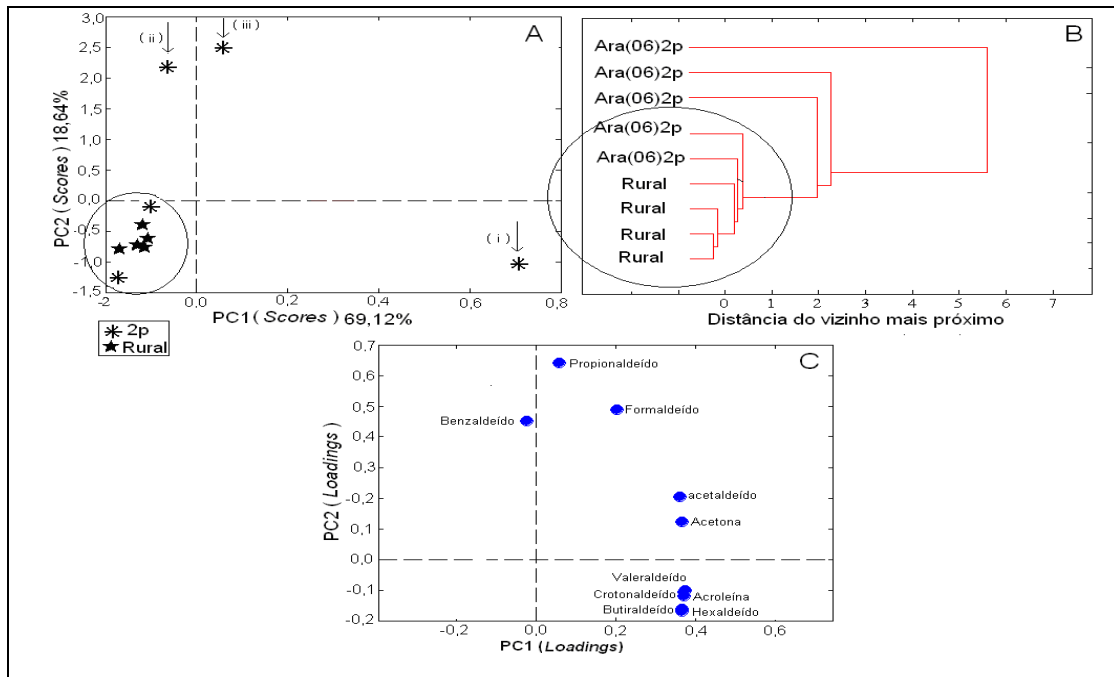


Figura 20: Gráficos (A) score; (B) dendograma; (C) *loadings* para as amostras Ara 06 2p e rural.

- *Amostras na área rural após a queima e amostras de laboratório (rural e laboratório)*

Nas amostras na área rural e nas amostras de laboratório duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar 90% da variância total dos dados (Figura 21A). Foi observado um único conjunto de dados contendo todas as amostras rural e duas amostras de laboratório.

Através da HCA (Figura 21B) foi possível evidenciar a formação de um *cluster* entre todas as amostras rural e duas amostras de laboratório. A distância Euclideana

das amostras na área rural e de duas amostras de laboratório foram similares, confirmando o comportamento observado na PCA.

Pelo gráfico dos *loadings* foi possível observar, PC₁, que todos os descritores químicos foram responsáveis por explicar a dispersão das amostras de laboratório i, ii, iii e iv (Figura 21C).

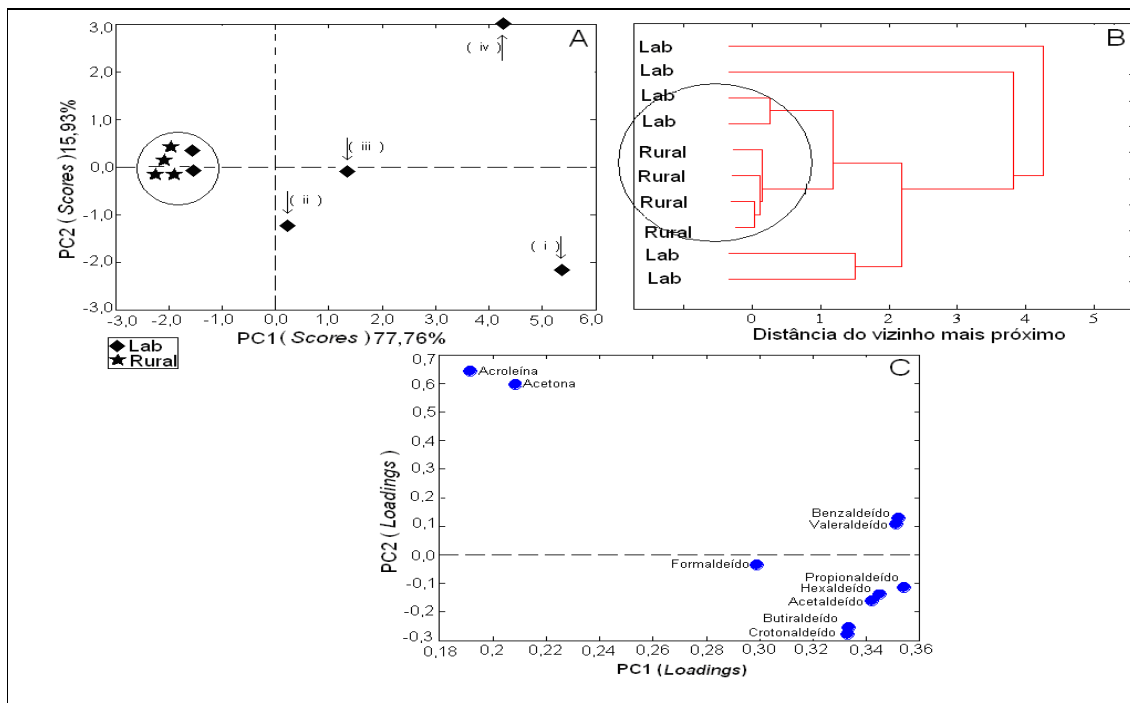


Figura 21: Gráficos (A) score; (B) dendograma; (C) *loading*, para as amostras na área rural e amostras de laboratório.

- *Amostras de campo durante a queima (Pir 2p, Ara 05 2p, Ara 06 2p), amostras na área rural após a queima e amostras de laboratório*

Nas amostras Pir 2p, Ara 05 2p, Ara 06 2p, rural e laboratório duas componentes principais PC₁ e PC₂ foram responsáveis por explicar 95% da variância total dos dados (Figura 22). Foi observado que 95% das amostras de campo, incluindo a rural, formaram um único conjunto; as amostras de laboratório não se

agruparam. Todas as amostras Pir 2p formaram um subconjunto e grande parte das amostras Ara 05 2p, Ara 06 2p e rural formaram outro subconjunto.

As amostras de laboratório se apresentaram dispersas e não estão incluídas no conjunto das amostras de campo. As amostras de Piracicaba formaram um conjunto diferente do conjunto das amostras de Araraquara. A maior parte das amostras de Araraquara 2005 e Araraquara 2006 formou um único conjunto.

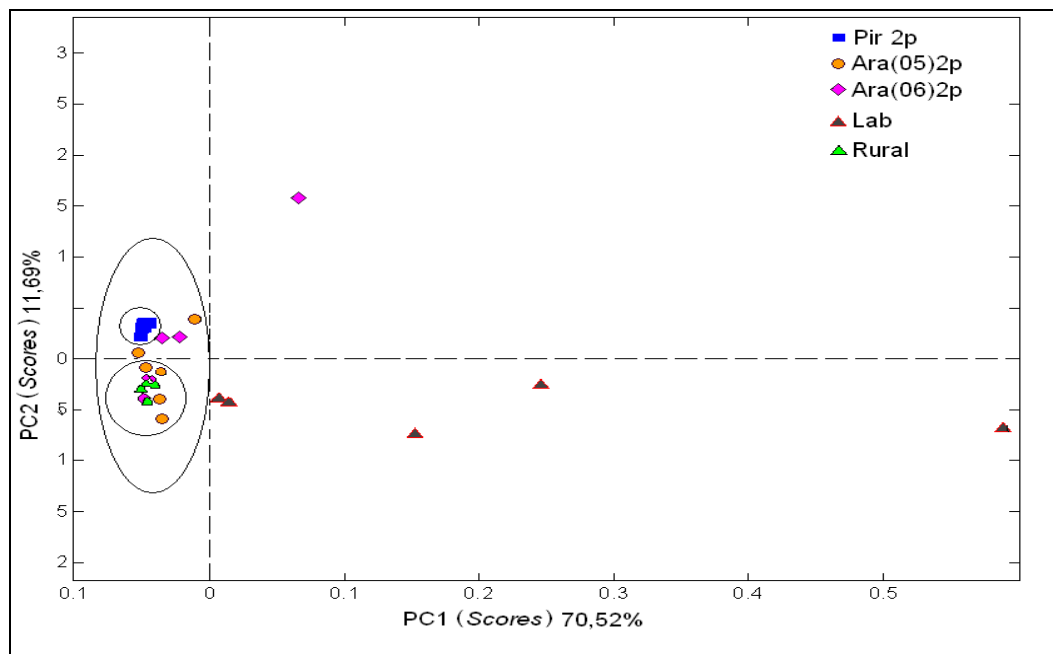


Figura 22: Gráficos dos scores para as amostras Pir 2p, Ara 05 2p, Ara 06 2p, rural e laboratório.

4.1.3.2. Análise estatística univariada

Para avaliar a contribuição das emissões diretas da queima de cana-de-açúcar nas áreas urbanas próximas das queimadas foi feito um estudo comparativo entre as medidas de campo realizadas durante a queima (2p) e as medidas de laboratório. Para tal, foram construídas matrizes de correlação entre as medidas 2p e laboratório. Através dos coeficientes de correlação de Perason (R) foi possível avaliar a existência de uma associação linear entre as duas medidas.

▪ *Correlações entre as medidas de Pir 2p e laboratório*

De uma maneira geral, os compostos carbonílicos, exceto a acroleína exibiram correlações altas entre si (93% das medidas apresentaram $R \geq 0,40$; 48% das medidas apresentaram $0,6 \geq R \leq 0,90$ e 32% das medidas apresentaram $R \geq 0,90$, Tabela 16.

Tabela 16: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos nas amostras Pir 2p e laboratório.

2p \ Lab	Form.	Acetal.	Acet.	Acrol.	Prop.	Crot.	Butiral.	Benzal.	Valeral.	Hexal.
Formal.										
Acetal.	0,86									
Acet.	0,62	0,59								
Acrol.	0,49	0,34	0,93							
Prop.	0,82	0,98	0,65	0,39						
Crot.	0,75	0,95	0,46	0,19	0,97					
Butiral.	0,77	0,97	0,50	0,22	0,98	0,99				
Benzal.	0,74	0,88	0,80	0,61	0,95	0,88	0,88			
Valeral.	0,77	0,92	0,68	0,46	0,98	0,95	0,94	0,98		
Hexal.	1,00	0,85	0,62	0,49	0,82	0,75	0,76	0,74	0,77	

▪ *Correlações entre as medidas Ara 05 2p e laboratório*

De uma maneira geral, os compostos carbonílicos, exceto a acroleína, propionaldeído e acetona exibiram correlações altas entre si (77 % das medidas apresentaram $R \geq 0,40$; 68 % das medidas apresentaram $0,6 \geq R \leq 0,90$ e 27% das medidas apresentaram $R \geq 0,90$, Tabela 17.

Tabela 17: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos em Ara 05 2p e no laboratório.

2p / Lab	Formal.	Acetal.	Acet.	Acrol.	Prop.	Crot.	Butiral.	Benzal.	Valeral.	Hexal.
Formal.										
Acetal.	0,86									
Acet.	-0,15	0,03								
Acrol.	0,62	0,44	0,34							
Prop.	0,83	0,98	0,09	0,49						
Crot.	0,74	0,94	0,05	0,28	0,97					
Butiral.	0,59	0,84	0,28	0,21	0,83	0,90				
Benzal.	0,73	0,87	0,22	0,65	0,94	0,87	0,73			
Valeral.	0,77	0,89	0,25	0,69	0,95	0,87	0,74	0,99		
Hexal.	0,77	0,92	0,08	0,44	0,97	0,97	0,82	0,94	0,94	

▪ *Correlações entre Ara 06 2p e laboratório*

De uma maneira geral, os compostos carbonílicos, exceto a acetona exibiram correlações altas entre si (73% das medidas apresentaram $R \geq 0,40$; 55% das medidas apresentaram $0,6 \geq R \leq 0,90$ e 20% das medidas apresentaram $R \geq 0,90$,

Tabela 18.

Tabela 18: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos em Ara 06 2p e no laboratório.

2p / Lab	Formal.	Acetal.	Acet.	Acrol.	Prop.	Crot.	Butiral.	Benzal.	Valeral.	Hexal.
Formal.										
Acetal.	0,85									
Acet.	-0,39	-0,12								
Acrol.	0,53	0,37	0,02							
Prop.	0,81	0,98	-0,20	0,41						
Crot.	0,66	0,91	0,04	0,19	0,93					
Butiral.	0,28	0,53	0,68	0,12	0,52	0,73				
Benzal.	0,75	0,88	-0,12	0,63	0,95	0,85	0,47			
Valeral.	0,76	0,92	-0,12	0,48	0,96	0,93	0,54	0,98		
Hexal.	1,00	0,85	-0,39	0,53	0,81	0,66	0,28	0,75	0,76	

- *Correlações entre Ara 06 2p e rural*

De uma maneira geral, os compostos carbonílicos, exceto o propionaldeído, e benzaldeído exibiram correlações altas entre si (61% das medidas apresentaram $R \geq 0,40$; 18 % das medidas apresentaram $0,6 \geq R \leq 0,90$ e 34 % das medidas apresentaram $R \geq 0,90$, Tabela 19.

Tabela 19: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos em Ara 06 2p e no rural

2p	R	Formal.	Acetal.	Acet.	Acrol.	Prop.	Crot.	Butiral.	Benzal.	Valeral.	Hexal.
Formal.											
Acetal.	0,66										
Acet.	0,65	0,98									
Acrol.	0,42	0,88	0,90								
Prop.	0,55	0,43	0,33	0,00							
Crot.	0,37	0,89	0,91	0,99	0,02						
Butiral.	0,33	0,86	0,87	0,98	-0,05	0,99					
Benzal.	0,22	0,08	-0,08	-0,09	0,32	-0,11	-0,13				
Valeral.	0,41	0,90	0,92	0,99	0,02	1,00	0,98	-0,10			
Hexal.	0,32	0,86	0,88	0,98	-0,07	1,00	0,99	-0,12	0,99		

- *Correlações entre rural e laboratório*

De uma maneira geral, os compostos carbonílicos, exceto a acroleína exibiram correlações altas entre si (84% das medidas apresentaram $R \geq 0,40$; 41% das medidas apresentaram $0,6 \geq R \leq 0,90$ e 30% das medidas apresentaram $R \geq 0,90$, Tabela 20.

Tabela 20: Correlações de Pearson para os compostos carbonílicos medidos na área rural e no laboratório.

R \ Lab	Formal.	Acetal.	Acet.	Acrol.	Prop.	Crot.	Butiral.	Benzal.	Valeral.	Hexal.
Formal.										
Acetal.	0,86									
Acet.	0,32	0,40								
Acrol.	0,51	0,36	0,85							
Prop.	0,81	0,98	0,48	0,40						
Crot.	0,73	0,94	0,30	0,19	0,97					
Butiral.	0,73	0,95	0,33	0,21	0,97	0,98				
Benzal.	0,75	0,88	0,68	0,62	0,95	0,88	0,87			
Valeral.	0,76	0,89	0,70	0,65	0,95	0,87	0,86			
Hexal.	0,75	0,91	0,43	0,36	0,97	0,97	0,95	0,95	0,93	

4.2. ESTIMATIVAS DE EMISSÃO DE CO, CO₂ E COMPOSTOS CARBONÍLICOS PROVENIENTES DA QUEIMA DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR, ESTADO DE SÃO PAULO, SAFRA 2006/2007.

A emissão de compostos carbonílicos provenientes da queima da palha de cana-de-açúcar, safra 2006/2007 foi estimada para várias cidades produtoras de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo (Tabela 32). As emissões foram estimadas multiplicando o fator de emissão pela quantidade de biomassa total queimada nos canaviais no período de safra. Para os cálculos foram usados os fatores de emissão obtidos com as medidas de laboratório. A quantidade de biomassa total queimada no período em cada cidade (Tabela 33) foi estimada considerando que: (i) 52% da colheita foi mecanizada; (ii) 30% da plantação não foi queimada e (iii) a biomassa queimada por área foi igual a 8 t/ha (SCARMATO., 2005). A quantidade de resíduos queimados nas dezenove principais cidades produtoras de cana-de-açúcar no estado de São Paulo e a estimativa de emissão de compostos carbonílicos emitidos em época de safra de cana-de-açúcar estão apresentados nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21: Estimativa de áreas queimadas nas principais cidades produtoras de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.

Cidade	Resíduo de palha de cana-de-açúcar queimado em campo (Gg)
Morro Agudo	134, 97
Jaboticabal	70, 21
Piracicaba	62, 83
Paraguaçu Paulista	62, 55
Jaú	60, 08
Barretos	58, 60
Guairá	55, 69
Araraquara	54, 64
Batatais	54, 61
Lençóis Paulista	52, 84
Pederneiras	45, 52
Dois Córregos	45, 13
Jardinópolis	44, 05
Pitangueiras	43, 41
Novo Horizonte	43, 06
São Manuel	42, 91
Araras	40, 33
Olímpia	39, 82
Valparaíso	39, 33

Tabela 22: Estimativas de emissão de CO, CO₂ e carbonílicos provenientes da queima da palha da cana-de-açúcar para várias cidades do Estado de São Paulo, safra 2006-2007.

Cidade	CO ₂ (Gg)	CO (Gg)	Form. (Mg)	Acetal. (Mg)	Acet. (Mg)	Acrol. (Mg)	Prop. (Mg)	Croton. (Mg)	But. (Mg)	Benz. (Mg)	Isov. (Mg)	Val. (Mg)	2,5Dmz. (Mg)
Morro Agudo	174	3,8	2,9	0,59	0,021	0,26	0,0081	0,084	0,054	0,090	0,26	0,45	0,024
Jaboticabal	90	2,0	1,5	0,31	0,012	0,14	0,042	0,044	0,028	0,047	0,14	0,23	0,013
Piracicaba	81	1,8	1,3	0,28	0,010	0,12	0,0377	0,039	0,025	0,042	0,12	0,21	0,011
Paraguaçu Paulista	81	1,7	1,3	0,27	0,010	0,12	0,0375	0,039	0,025	0,042	0,12	0,21	0,011
Jaú	77	1,7	1,3	0,26	0,009	0,12	0,036	0,037	0,024	0,040	0,14	0,20	0,011
Barretos	76	1,6	1,2	0,26	0,009	0,11	0,0352	0,036	0,023	0,039	0,11	0,20	0,011
Guaira	72	1,6	1,2	0,24	0,009	0,11	0,0334	0,035	0,022	0,037	0,11	0,19	0,010
Araraquara	70	1,5	1,2	0,24	0,009	0,11	0,0328	0,034	0,022	0,037	0,11	0,18	0,010
Batatais	70	1,5	1,2	0,24	0,009	0,11	0,0328	0,034	0,022	0,037	0,11	0,18	0,010
Lençóis Paulista	68	1,5	1,1	0,23	0,009	0,10	0,0328	0,033	0,021	0,035	0,10	0,18	0,010
Pederneras	59	1,3	1,0	0,20	0,007	0,088	0,0317	0,028	0,018	0,031	0,089	0,15	0,0080
Dois Córregos	58	1,3	1,0	0,20	0,007	0,087	0,0273	0,028	0,018	0,030	0,088	0,15	0,0080
Jardinópolis	57	1,2	0,9	0,19	0,007	0,085	0,0271	0,027	0,018	0,030	0,086	0,15	0,0080
Pitangueiras	56	1,2	0,9	0,19	0,006	0,083	0,026	0,027	0,017	0,029	0,085	0,15	0,0080
Novo Horizonte	55	1,2	0,9	0,19	0,007	0,083	0,0258	0,027	0,017	0,029	0,084	0,14	0,0080
São Manuel	55	1,2	0,9	0,19	0,007	0,082	0,0257	0,027	0,017	0,029	0,084	0,14	0,0080
Araras	52	1,1	0,9	0,18	0,007	0,077	0,0242	0,025	0,07	0,027	0,079	0,14	0,0070
Olimpia	51	1,1	0,8	0,17	0,006	0,077	0,0239	0,025	0,016	0,027	0,078	0,13	0,0070
Valparaíso	51	1,1	0,8	0,17	0,006	0,076	0,0236	0,024	0,016	0,026	0,077	0,13	0,0070

4.3. IMPORTÂNCIA DOS VOCs NA FORMAÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO

Neste trabalho, para estimar a quantidade de ozônio que pode ser formada a partir de uma molécula de VOCs, foi utilizado o coeficiente de reatividade de máximo incremento (MIR) (CARTER, 1991 e 1998; GROSJEAN, 2002).

O produto da concentração dos VOCs, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, pelo coeficiente MIR [VOCs] x MIR permitiu avaliar a importância relativa de cada composto individual na formação de O_3 no ambiente (SEINFELD; PANDIS., 1998). Na Tabela 23 estão apresentadas as concentrações em $\mu\text{g.m}^{-3}$, dos compostos carbonílicos medidos nas áreas urbanas e rural e na tabela 24 estão apresentadas às contribuições individuais de compostos carbonílicos na formação de ozônio. As avaliações destas contribuições individuais foram feitas somente para os compostos carbonílicos, através de uma normalização da maior contribuição, de modo que outras contribuições na formação deste gás poluente não foram avaliadas.

A contribuição da acroleína na formação de O_3 foi mais alta nas amostras de Piracicaba (54,66%), enquanto que na área rural, Araraquara 2005 e Araraquara 2006 a contribuição deste composto foi menor.

Tabela 23: Concentrações medidas, em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, de compostos carbonílicos nas áreas urbana e rural.

Composto	Concentração, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm \text{dp}$			
	Urbano (Pir)	Urbano (Ara, 2005)	Urbano (Ara, 2006)	Rural Ara, 2006
Formaldeído	3 ± 1	$2,5 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,008$	$1,4 \pm 0,8$
Acetaldeído	$2,3 \pm 0,4$	$4,0 \pm 2,0$	$2,4 \pm 1,3$	$2,0 \pm 0,7$
Acetona	$0,04 \pm 0,001$	$4,0 \pm 2,0$	11 ± 13	$0,8 \pm 0,2$
Acroleína	$7,3 \pm 0,5$	$1,1 \pm 1,5$	$5,1 \pm 7,4$	$5,6 \pm 0,03$
Propionaldeído	$0,046 \pm 0,042$	0,032	-	0,049
Crotonaldeído	$0,4 \pm 0,012$	$4,0 \pm 3,0$	$1,9 \pm 2,5$	$0,9 \pm 0,3$
Butiraldeído	$0,2 \pm 0,04$	$1,4 \pm 1,0$	$0,3 \pm 0,8$	$0,9 \pm 2,6$
Valeraldeído - total	$0,04 \pm 0,002$	$1,0 \pm 0,2$	$0,07 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,06$
Hexaldeído	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 2,0$	$1,3 \pm 2,4$	$3,9 \pm 2,1$

dp = desvio padrão

Já a contribuição do crotonaldeído foi mais alta em Araraquara 2005 (34,33%), sendo observada uma contribuição baixa para os outros sítios. O acetaldeído apresentou a maior contribuição em Araraquara 2005 (24,22%) e uma contribuição menor nos outros sítios.

A contribuição do formaldeído foi maior em Piracicaba (22,85%), e uma contribuição menor nos outros sítios. O hexaldeído apresentou uma contribuição alta (21,24%) na formação do O_3 nas amostras coletadas no canavial (rural). Compostos minoritários como acetona, propionaldeído, butiraldeído, valeraldeído - total apresentaram contribuições pouco significativas na formação de O_3 .

Tabela 24: Contribuição dos compostos carbonílicos, em %, na produção de ozônio troposférico, usando o coeficiente de reatividade MIR, em áreas afetadas pela queima de cana-de-açúcar.

Composto	MIR	[VOCs] X MIR, %			
		Urbano (Pir)	Urbano (Ara, 2005)	Urbano (Ara, 2006)	Rural Ara, 2006
Formaldeído	9,12	22,85	19,73	12,96	11,08
Acetaldeído	7,27	15,37	24,22	16,04	12,72
Acetona	0,48	0,02	1,59	4,72	0,35
Acroleína	8,10	54,66	7,40	38,06	40,19
Propionaldeído	8,30	0,35	0,22	-	0,36
Crotonaldeído	10,10	3,28	34,33	18,02	8,19
Butiraldeído	7,06	1,38	8,54	2,27	5,63
Valeraldeído-total	6,10	0,24	2,93	0,39	0,25
Hexaldeído	5,08	1,85	1,03	7,53	21,24

É interessante salientar que a acetona apresentou concentrações mais elevadas do que a do formaldeído e acetaldeído nas amostras de Araraquara 2005 e 2006, porém como o seu coeficiente de reatividade é baixo a sua contribuição na formação de O₃ é muito pequena.

Assim, a contribuição dos VOCs na formação de ozônio depende não só da concentração medida, mas também da reatividade química de cada substância.

4.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As regiões produtoras de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo podem ser afetadas pelas queimadas provenientes da palha da cana-de-açúcar. Para avaliar se as cidades de Piracicaba e Araraquara são impactadas pela queima de cana - de - açúcar, experimentos de laboratório e campo foram realizados.

Os experimentos de laboratório permitiram identificar e quantificar a emissão de CO, CO₂ e compostos carbonílicos durante a queima da palha de cana-de-açúcar. Formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, propionaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído, valeraldeído-total e hexaldeído foram os compostos carbonílicos emitidos diretamente dessa fonte de emissão. Além disso, outros VOCs também foram identificados.

A contribuição biogênica dos compostos carbonílicos na região do canavial foi avaliada e os resultados mostraram que as folhas de cana-de-açúcar não atuaram como fonte de emissão, na maior parte dos experimentos realizados.

Nas medidas de campo, formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, crotonaldeído, butiraldeído e valeraldeído apresentaram as maiores razões de mistura. Para avaliar a contribuição dos compostos carbonílicos na atmosfera das regiões urbanas próximas às queimadas, as medidas desses compostos foram realizadas antes (medidas de referência) e durante a queima. Essas medidas foram comparadas através de análise estatística multivariada. Como o resultado estatístico mostrou dois conjuntos de medidas distintos (1p e 2p), as medidas durante a queima (2p) foram comparadas estatisticamente com as medidas de laboratório.

Através da análise estatística multivariada foi possível observar que as medidas de laboratório e campo durante a queima foram distintas. Pela análise univariada, entretanto, as concentrações dos compostos carbonílicos medidos em 2p apresentaram altas correlações com os carbonílicos medidos em laboratório. As medidas de laboratório também foram comparadas com as medidas na área rural (canavial), sendo que a análise estatística multivariada evidenciou dois conjuntos distintos, por sua vez a análise univariada mostrou altas correlações entre as concentrações de compostos carbonílicos medidas na área rural e em laboratório. É

interessante salientar que as medidas 1p são diurnas e 2p são noturnas, exceto para as amostras de Piracicaba, e que as cidades de Araraquara e Piracicaba são caracterizadas por incidência alta de radiação solar e impacto baixo de emissões veiculares e industriais.

5 CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que as folhas de cana-de-açúcar não atuaram como uma fonte de emissão significativa de compostos carbonílicos e, portanto a contribuição biogênica dos mesmos parece ser inexpressiva nos canaviais.

Por meio de experimentos de laboratório foi possível observar que a combustão da palha de cana - de - açúcar foi eficiente. A fase *flaming* que é caracterizada pela liberação de VOCs, tais como, aldeídos, alcoóis e terpenos de cadeias pequenas, foi predominante. Formaldeído foi o composto carbonílico emitido mais abundante. A relação formaldeído e acetaldeído foi igual a 7,1.

As razões de mistura de CO e CO₂ medidas no canavial após a queima, onde ainda existiam evidências de queima recente, foram ligeiramente maiores quando comparadas às observadas nas áreas urbanas estudadas. Acroleína, que apresentou um nível mais alto em relação a todos os outros compostos carbonílicos, provavelmente foi proveniente das emissões de uma indústria de suco de laranja localizada próxima ao local de amostragem.

Comparando as áreas urbanas, Araraquara é menos impactada por fontes veiculares e industriais do que Piracicaba, e por essa razão, a queima de cana-de-açúcar é considerada uma fonte de emissão que pode afetar Araraquara. As medidas diurnas nas áreas urbanas mostraram geralmente níveis de formaldeído maiores do que acetaldeído, evidenciando que o formaldeído presente nessas áreas foi formado por reações fotoquímicas na atmosfera e foi proveniente de emissões diretas, tais como a queima da cana-de-açúcar, fontes veiculares e industriais. As medidas realizadas no período com baixa radiação solar (17:00 às 19:00h) em Piracicaba mostraram valores de razão de mistura de formaldeído mais altas do que

em Araraquara, o que pode ser atribuído às emissões da queima de cana-de-açúcar, uma vez que as reações fotoquímicas praticamente não ocorrem nesse período. As razões entre formaldeído e acetaldeído no período noturno em Araraquara foram menores do que um. O formaldeído presente deve ser proveniente da fonte de emissão local predominante, a queima de cana-de-açúcar.

Os valores máximos de razão de mistura de formaldeído, acetaldeído e propionaldeído encontrados em Piracicaba e Araraquara, áreas urbanas próximas aos canaviais, estão abaixo daquelas observadas em grandes centros urbanos.

Por final, os resultados de medidas de emissão de compostos carbonílicos servirão como bases de dados para construir um inventário de emissão de queima de cana-de-açúcar, cuja contribuição será importante para avaliar os episódios de queima de biomassa nas áreas de plantação de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Os impactos da queima de biomassa como a formação do ozônio troposférico e outros efeitos ambientais, poderão ser estudados aplicando as medidas de emissão em modelos matemáticos computacionais que simulam circulações atmosféricas variando desde a micro até a grande escala.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY (ATSDR) disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=39>>:. Acesso 22 mar. 2010.

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

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environmental**, v. 38, p. 5028 - 5038, 2004.

ANDREAE, M.O.; MERLET, P. Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, v.15, p. 955 - 966, 2001.

ARL. Air Resources Laboratory. **Run HYSPLI trajectory model**. Disponível em < <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>:. Acesso 13/05/2010.

ARNTS, R.R.; TEJADA, S.B. 2,4 - Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air identification of an ozone interference. **Environmental Science Technology**, v. 23, p. 556 - 561, 1989.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, p. 574 - 583, 1998.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre, Bookmann, 2002.

BARLETTA, B.; MEINARD, S.; SHERWOOD ROWLAND, F.; CHUEN - YU CHAN; WANG, X.; ZOU, S; LO YIN CHAN, B.D.R. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities.; **Atmospheric. Environmental**, v. 39, p. 5979 - 5990, 2005.

BLAKE, N.J.; BLAKE, D.R.; COLLINS JUNIOR, J.E.; SACHSE, G.W.; ANDERSON, B.E.; BRAS, J.A.; RIGGAN, P.J.; ROWLAND, F.S. **Biomass burning and global change – Biomass burning in South America, Southeast Asia, and temperate and boreal ecosystems, and the oil fires of Kuwait**. Volume 2. London: MIT Press, 1996. 56, p. 576-591.

BRUNKE, E.-G.; LABUSCHAGNE, C.; SCHEEL, E.H. Trace gas variations at Cape Point, South Africa, during May 1997 following a regional biomass burning episode. **Atmospheric Environmental**, v.35, p. 777 - 786, 2001.

CARTER, W. Computer Modeling of Environmental Chamber Measurements of Maximum Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds. **Atmospheric Environmental**, v. 29. p. 2513 - 2527, 1995.

CARTER, W. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. **Journal of de Air and Waste Management Association**, v. 44. p. 881 - 899, 1994.

CARTER, W. **Updated Maximum Incremental reactivity scale for regulatory applications**. Air pollution Research Center and College of Engineering, Center for Environmental Research and Technology. University of California, Riverside CA 92521. 1998.

CANÇADO, J. E. D.; PAULO, H. N. S.; LUIZ, A. A. P.; LUCIENE, B. L. S.; PAULO, A. The Impact of Sugar Cane - Burning Emissions on The Respiratory System of Children and the Elderly. **Environmental Health perspectives**, v. 114, p. 725 - 728, 2006.

CARTER, W.; LURMANN, F. Evaluation of a detailed gas phase Atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. **Atmospheric Environmental**, v. 25A, p. 2771 - 2806, 1991.

CARVALHO, L. R. F.; VASCONCELLOS, P. C.; MANTOVANI, W.; POOL, C. S.; PISANI, S. O. Measurements of Biogenic Hydrocarbons Compounds Emitted by Trees From Temperate Warm Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal Environmental Monitoring**, v. 7, 1 - 8, 2005.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Avaliação de compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana-de-açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão**. São Paulo. 2002.

CHEN, L.-W. A.; MOSSMULLER, H.; ARNOTT, W. P.; CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; SUSOT, R. A.; BARBBITT, R. E.; WOLD, C. E.; LINCOLN, E. N.; HAO, W. M. Emissions from laboratory combustion of wildland fuels: emission factors and source profiles. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 4317 - 4325, 2007.

CHRISTIAN, T. J.; KLEISS, B.; YOKELSON, R. J.; HOLZINGER, R.; CRUTZEN, P. J.; HAO, W. M.; SAHARJO, B. H.; WARD, D. E. Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels. **Journal of Geophysical Research**, v.108, p. 4719 - 4731, 2003.

CICCIOLI, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; CACINATO, A.; PINCIARELLI, L. Determination of volatile organic compounds (VOC) emitted from biomass burning of Mediterranean vegetation species by GC- MS. **Analytical Letters**, v. 34, p. 938 - 955, 2001.

CRUTZEN, J.P.; ANDREAE, O.M. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles. **Science**, v. 250, 1669 -1678, 1990.

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

DELGADO, B.; BUDOLOVÁ, J.; AYALA, J. H.; AFONSO, A.M.; GONZÁLEZ, V. Determination of carbonyls compounds in smoke samples: for sampling and standardization. **Journal Environmental monitoring**, v. 11, p. 1043 -1050, 2009.

Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/chem.inx.html>>. Acesso em: 20 jan.2010.

FEARNSIDE, M.P.; DE ALENCASTRO GRAÇA, M.P.; RODRIGUES, A.J.F. Burning of Amazonian rainforests: burning efficiency and charcoal formation in Forest cleared for cattle pasture near Manaus, Brazil. **Forest Ecology and Mangement**, v. 146, p.115 - 128, 2001.

FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, G.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZ, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, O. D.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E. Measurement of Volatile Organic Compounds in Urban Air of La Coruña, Spain.; *Water, Air, and Soil Pollution*, v 129, p 267-288, 2001.

- FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; DIAS, M. A. F. S.; DIAS, P. L. S.; CHATFIELD, R.; PRINS, E.; ARTAXO, P.; GRELL, G. A.; RECUERO, F. S. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 5, p. 135 - 37, 2005.
- GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; MARTIN, R. S.; DIXON, R. W.; REYES, L. G.; POPP, C. J. Potential Air Quality Effects of Using Ethanol-Gasoline Fuel Blends: A Field Study in Albuquerque, New Mexico. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 3053 - 3061, 1997.
- GODOI, R. H. M.; GODOI, A. F. L.; WOROBIEC, A.; ANDRADE, S. J.; HOOG, J.; SILVA, M. R. S.; VAN GRIEKEN, R. Characterization of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, Southeastern Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, p. 53 - 56, 2004.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugar cane. **Energy Policy**, v. 36, p. 2086 - 2097, 2008.
- GRANBY, K.; CHRISTENSEN, C. S. Urban and Semi-Rural Observations of Carboxylic Acids and Carbonyls. **Atmospheric Environmental**, v. 31, p. 1403 -1415, 1997.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MORTEIRA, L. F. R. Speciated ambient carbonyl in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 1389 -1395, 2002.
- GUENTER, A., **Modeling biogenic volatile organic compounds emission to the atmosphere – In: Reactive Hydrocarbons in the atmosphere** Hewitt, CN. Academic, San Diego, p. 97 (1999).
- GUYON, P.; FRANK, G. P.; WELLING, M.; CHAND, D.; ARTAXO, P.; RIZZO, L.; NISHIOTA, G.; KOLLE, O.; FRITSCH, H.; DIAS, M. A. F. S.; GATTI, L.V.; CORDOVA, A. M.; ANDREAE, M. O. Airborne measurements of trace gas and aerosol particle emissions from biomass burning in Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 2989 - 3002, 2005.
- HAYS, D.M.; GERON, D. C.; LINHA, J.K.; SMITH, D.N. Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels. **Environmental Science Technology**, v.36, p. 2282 - 2295, 2002.
- HEWITT, C.N. **Reactive hydrocarbons in the atmosphere**. San Diego, California: Hewitt, C.N, 1999, p. 1 - 39.
- HOFFMANN, T.; KAHL, J.; KLOCKOW, D. Emission and degradation of isoprene and terpenes: the contribution of vegetation to atmospheric aerosol production. **Anais da academia brasileira de ciências**, v. 1, p. 251 - 258, 1996.
- INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Banco de dados de Queimadas**. Disponível em < http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/v_anterior/indexold.html> acesso em 01/05/2010:.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals**. 1995.

ISAC, B.; ROBERT J.; YOKELSON.; DAROLD E, W.; RON E, B.; SUSOTT, R. A.; JON.; WEI MIN, H. Trace gas and particle emission from fires in larger diameter and belowground biomass fuels, **Journal of Geophysical Research [Atmospheres]**, 108 (D13), 2003.

JAIN, A. K.; TAO, Z.; YANG, X.; GILLESPIE, C. Estimates of global biomass burning emissions for reactive greenhouse gases (CO, NMHCs, and NO_x) and CO₂. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, p. 1 - 14, 2006.

JIMENEZ, J.; WU, C.F.; CLAIBORN, C.; GOULD, T.; SIMPSON, C. D.; LARSON, T.; LIU, L.-J. S. Agricultural burning smoke in eastern Washington - part I: Atmospheric characterization. **Atmospheric Environmental**, v. 40, p. 639 - 650, 2006.

KARL, T.; GUENTER, A.; JORDAN, A.; FALL, R.; LINDINGER, WERNER. Eddy covariance measurement of biogenic oxygenated VOC emissions from hay harvesting. **Atmospheric Environmental**, v 35, p. 491 - 495, 2001.

KESSELMEIER, J.; KUHN, U.; WOLF, A.; ANDREAE, M. O.; CICCIOI, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; GUENTHER, A.; GREENBERG, J.; VASCONCELLOS, P. C.; OLIVA, T.; TAVARES, T.; ARTAXO, P. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. **Atmospheric Environmental**, v. 34, p. 4063 - 4072, 2000.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 33, p. 23 - 88, 1999.

KESSELMEIER, I.; HOFMANN, U.; MULLER, H.; SCHAFER, L.; WOLF, A.; CICCIOI, P.; BRANCALEONI, E.; CECINATO, A.; FRATTONI, M.; FOSTER, P.; FERRARI, C.; JACOB, V.; FUGIT, J.L.; DUTAUR, L.; SIMON, V.; TORRES, L.; The BEMA project – Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from “*Quercus ilex l*” and “*Pinus pinea l*” in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. **Atmospheric Environmental**, v. 31, p. 5311 - 5318, 1997.

KOPPMANN, R.; KHEDIN, A.; RUDOLPH, J.; POPPE, D.; ANDREAE, M.O.; HELAS, G.; WELLING, G.; ZENKER, T. Emissions of organic trace gases from savanna fires in southern Africa during the 1992 Southern African Fire Atmosphere Research Initiative and their impact on the formation of tropospheric ozone. **Journal Geophysical Research**, v.102, p.18879 -18888, 1997.

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

LEMIEUX, P. M.; LUTES, C. C.; SANTOIANNI, D. A. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. **Progress Energy Combustion**, v. 30, p. 1 - 32, 2004.

LEVINE, S, JOEL. **Biomass Burning and Global Change**. Volume 2, Massachusetts Institute of Technology: Levine editor, 1996, 902 p.

LEVINE, J.S.; COFFER, W.R.; CAHOON, D. R.; WINSTEAD, E.L. Biomass burning. **Environmental science technology**, v.29, p. 120A- 125A, 1995

- LI, X.; WANG, S.; DUAN, L.; HAO, J.; LI, C.; CHEN, Y.; YANG, L. Particle and Trace gas Emissions from open Burning of Wheat Straw and Corn Stover in China. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 6052 - 6058, 2007.
- LOPES, M. L. A.; CARVALHO, L. R. F. Carbonyl compounds exchange from sugar cane leaves (manuscript in preparation), 2010
- MAYER, H. Air pollutions in Cities. **Atmospheric Environmental**, v. 33, p. 4029 - 4037, 1999.
- McMEEKING, R.G.; KREIDENWEIS, M.S.; BAKER, S.; CARRICO, M.C.; CHOW, C.J.; COLLET, L.J.; HAO, M.W.; HOLDEN, S.A.; KIRCHSTETTER, W.T.; MALM, C.W.; MOOSMULLEER, H.; SULLIVAN, P.A.; WOLD, E.C. Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory. **Journal Geophysical Research**, v. 114, D19210, 2009.
- MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P.C.; SOUZA, S.R.; PIRES, M.A.F.; SANCHES-CCOYLLO, O.R.S.; ANDRADE, M.F.; CARVALHO, L.R.F. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Compounds in Sao Paulo City. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 3071 - 3081, 2001.
- MOREIRA, J.R.; Goldemberg, J. The alcohol program. **Energy Policy**, v.27, p. 229-245, 1999.
- NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Criteria for a recommended standard occupational exposure to xylene**. 1975.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (Estados Unidos). Committee Medical Biologic effects of environmental pollutants.
- OMS**. World Health Organization. Indoor Air Quality: Organic Pollutants. EURO Reports and Studies n° 111 Copenhagen, 1989.
- PEREIRA, F.V.; CARDEAL, Z.L. Amostragem de Compostos Orgânicos Voláteis no Ar Utilizando a Técnica de Micro Extração em Fase Sólida. **Química Nova**, v. 39, p. 5979 - 5990, 2005.
- PIRES, M.; CARVALHO, L.R.F. Na artifact in air carbonyls sampling using C₁₈ DNPH-coated cartridge, **Analytica Chimica Acta**, v. 367, p. 223 - 231, 1988.
- PISANI, S. O.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C.; ROTHSCHILD, L. F. C. Artifact evidence in carbonyl compound sampling using the enclosure technique with cuvette system, **Journal Environmental Monitoring**, v. 5, p. 795 - 801, 2003.
- POSSANZINI, M.; Di Palo, V.; Petricca, M.; Fratarcangeli, R.; Brocco, D. Measurements of Lower Carbonyls in Rome Ambient Air. **Atmospheric Environmental**, v. 30, p. 3757 - 3764, 1996.
- PRABHAT, K. G.; PRASAD K. V.; SHARMA, C.; SARKAR, A. K.; KANT, Y.; BADARINATH, K. V. S.; MITRA, A. P. CH₄ emissions from biomass burning of shifting cultivation areas of tropical deciduous forests - experimental results from ground - based measurements. **Chemosphere**, v. 3, p. 133 - 143, 2001.

- REID, S.J.; KOPPMANN, R.; ECK, F.T.; ELEUTERIO, P.D. A review of biomass burning emissions parte II: intensive physical properties of biomass particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 799 - 825, 2005.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Química Nova**, v. 27, p. 771 - 780, 2004.
- ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in Southeastern Brazil. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 5293 - 5301, 2005.
- ROTTENBERGER, S.; U. KUHN.; A. WOLF.; G. SCHEBESKE.; S.T. OLIVA.; T.M. TAVARES.; J. KESSELMEIER. Formaldehyde and acetaldehyde exchange during leaf development of the Amazonian deciduous tree species *Hymenaea courbaril*. **Atmospheric Environmental**, 39, 2275 - 2279, 2005.
- SCARMATO, L.C.R. **As representações sociais sobre as queimadas de cana-de-açúcar em Araraquara - SP**. 2005. 139 f. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Centro Universitário de Araraquara, Uniara, São Paulo, 2005.
- SECRETARIA DE SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO (SSST), portaria n. 3, 1994.
- SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change**. New york: John Wiley & sons, Inc, 1998, 5, p. 234 - 321.
- SINHA, P.; HOBBS, P.V.; YOKELSON, R.J.; BERTSCHI, I.T.; BLAKE, D.R.; SIMPSON, I.J.; GAO, S.; KIRCHSTETTER.; NOVAKOV, T. Emission of trace gases and particles from savanna fires in southern Africa. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p. 23 -1 - 23 - 31, 2003.
- SHALLCROSS, D. E.; MONKS, P.S. A role for isoprene in biosphere-climate-chemistry feedbacks. **Atmospheric Environmental**, v. 34, p. 1659 -1660, 2000.
- SKARTVEIT, J.; OLSETH, J.A. Luminous efficacy models and their application for calculation of photosynthetically active radiation. **Solar Energy**, v. 52, n. 5, p. 391-399, 1994.
- SMIT H. A. J. Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p.1484 -1987, 1952.
- SMIT, H. A. J. Chemistry and Physiology of Los Angeles. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p.1342 - 1346, 1952.
- TANNER, R. L.; MIGUEL, A. H.; ANDRADE, J. B.; GAFFNEY, J. S.; STRELT, G. E. Atmospheric Chemistry of Aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate Formation From Ethanol- Fueled Vehicular Emissions. **Environmental Science Technology**, v. 22, p. 1026 - 1034, 1988.
- TURN, S. Q.; JENKINS, B. M.; CHOW J. C.; PRICHETT, L. C. Elemental characterization of particulate matter emitted from biomass burning: Wind tunnel

derived source profiles for herbaceous and wood fuels. **Journal Geophysical Research**, v.102, 3683 - 3699, 1997.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Hazard summary**. Disponível em :< <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/acetalde.html>>:. Acesso: 22 mar. 2010.

UNICA. União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. **Cana de açúcar: Origem da atividade**. Disponível em <www.unica.com.br> acesso em 01/01/2010:.

VENKATARAMAN, C.; HABIB, G.; KADAMBA, D.; SHRIVASTAVA, M.; LEON, J. – F.; CROUZILLE, B.; BOUCHER, O.S. Emissions from open biomass burning in India: Integrating the inventory approach with high-resolution Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) active-fire and land cover data. **Global Biogeochemical cycles**, v. 20, p. 1 - 12, 2006.

WENT, F.W. Blue hazes in the atmosphere. **Nature**, v. 187, p. 641 - 643, 1960.
Wiley Registry of Mass Spectral Data, 6th edition to CLASS-5000 software - Shimadzu.

WUNSCHÉ, J.N.; PALMER, J.W. Portable through-flow cuvette system for measuring whole-canopy gas exchange of apple trees in the field, **Hortscience**, v. 32, p. 653 - 658, 1997.

YAN, X.; OHARA, T.; AKIMOTO. Bottom-up estimate biomass burning in mainland China. **Atmospheric Environmental**, v. 40, p. 5262 - 5273, 2006.

YOKELSON, J.R.; ARTAXO, P.; BLAKE, R.D.; CHRISTIAN, J.T.; GRIFFITH, T.W. D.; GUENTHER, A.; HAO, M.W. The tropical Forest and Fire Emissions Experiment: overview and airborne fire emission factor measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, p. 5175 - 5196, 2007.

ZÁRATE, O.I.; EZCURRA, A.; LACAUX, P.J.; DINH, V.P. Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain. **Atmospheric Environmental**, v. 34, p. 3183 - 3193, 2000.

ZÁRATE, O.I.; EZCURRA, A.; LACAUX, P.J.; M DINH, V.P.; ARGANDOÑA. Pollution by cereal waste burning in Spain. **Atmospheric Environmental**, v. 73, p.161 - 170, 2005.

ZHANG, H.; YE, X.; CHENG, T.; CHEN, J.; YANG, X.; WANG, L.; ZHANG, R. A laboratory study of agricultural crop residue combustion in China: Emissions factors and emissions inventory. **Atmospheric Environmental**, v. 42, p. 8432 - 8441, 2008.

ZHOU, X.; MOOPER, K. Measurement of Sub-Parts-per-Billion Levels of Carbonyl Compounds in Marine Air by a Simple Cartridge trapping Procedure Followed by liquid Chromatography. **Environmental Science Technology**, v. 24, p. 1482 -1485, 1990.