UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de pós-graduação em Química

KELY FERREIRA DE SOUZA

**Influência da queima da cana-de-açúcar nos níveis de HPAs,
nitro-HPAs e oxi-HPAs associados ao aerossol atmosférico**

Versão corrigida da Tese defendida
Conforme Resolução CoPGr 6018/2011

O original encontra-se disponível na
Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data de depósito na SPG:
05/09/2014

KELY FERREIRA DE SOUZA

**Influência da queima da cana-de-açúcar nos níveis de
HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs associados ao aerossol
atmosférico**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de Doutora em
Ciências (Programa de Química)*

Orientadora: Prof^a Dr^a Lilian Rothschild

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S729i Souza, Kely Ferreira
Influência da queima da cana-de-açúcar nos níveis de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs associados ao aerossol atmosférico / Kely Ferreira Souza. -- São Paulo, 2014.
100p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Carvalho, Lilian Rothschild Franco de

1. Química atmosférica 2. Química analítica I. T. II. Carvalho, Lilian Rothschild Franco de, orientador.

540amb CDD

“Influência da queima da cana-de-açúcar nos níveis de HPAs, nitro-HPAs
e oxi-HPAs associados ao aerossol atmosférico”

KELY FERREIRA DE SOUZA

Tese de doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutora em Ciências (Programa de Química).

Aprovada por:

Profa. Dra. Lilian Rothschild
Orientadora e Presidente

Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz
IQ-USP

Prof. Dr. Renato Sanches Freire
IQ-USP

Prof. Dr. Bruno Spinosa de Martinis
FFCLRP - USP

Profa. Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro
FT-UNICAMP

SÃO PAULO

01 de dezembro de 2014

Ao meu esposo José Carlos e ao meu filho Murilo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo José Carlos, pelo companheirismo e dedicação, pelo amparo incondicional em incontáveis esferas, pelo exemplo de perseverança e tantas outras qualidades que aprendi a cultivar estando a seu lado.

À minha mãe Eloi, pelos exemplos de conduta e determinação, pelo apoio e abnegação em me auxiliar sempre para que este trabalho fosse possível.

Aos meus irmãos, cunhados e sobrinhas, pela compreensão durante os períodos de afastamento do convívio familiar em busca de um objetivo.

À Prof^a Dr^a Lilian Rothschild, pela oportunidade que me proporcionou ao aceitar me orientar neste trabalho de doutorado, pelo exemplo de profissionalismo e de caráter, pela amizade e pelos muitos ensinamentos, tanto profissionais quanto pessoais.

Aos colegas de laboratório: Dulce, Silvana, Marcelo e Eduardo, pela disposição em me auxiliar sempre que precisei, pelo agradável convívio e amizade.

Aos participantes do projeto temático, em especial Letícia, Michele, Andrew e Prof^o Arnaldo, que me auxiliaram e contribuíram de diversas formas para a realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Aos membros da banca, pela disposição em participar do julgamento deste trabalho.

Às agências de fomento, CAPES pela bolsa de Doutorado e FAPESP pelos recursos concedidos através do Projeto Temático.

"Todas as vitórias ocultam uma abdicação."

Simone de Beauvoir

RESUMO

(Souza, K. F.) **Influência da queima da cana-de-açúcar nos níveis de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs associados ao aerossol atmosférico**, 2014 (100 p.) Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (nitro-HPAs) e oxigenados (oxi-HPAs) são compostos de grande interesse devido seus efeitos deletérios à saúde. Estes compostos são encontrados associados ao material particulado atmosférico e são formados durante a combustão de compostos orgânicos, no caso dos HPAs, e também por reações *in situ* através dos HPAs precursores, no caso dos nitro- e oxi-HPAs.

Para avaliar a influência da queima de cana-de-açúcar, amostras de material particulado foram coletadas nas cidades de Ourinhos e Araraquara (Estado de São Paulo), regiões afetadas pela queima de cana-de-açúcar. Os filtros carregados foram submetidos à extração por Soxhlet, o extrato orgânico foi fracionado por HPLC e as frações de interesse foram analisadas por cromatografia a gás. Foram investigados 12 HPAs, 7 nitro-HPAs e 3 oxi-HPAs.

Na cidade de Ourinhos coletou-se material particulado total (MPT) e material particulado em diferentes tamanhos. Os HPAs e a benzantrona (oxi-HPA) apresentaram concentrações maiores nas partículas menores, ao passo que nitro-HPA e os outros dois oxi-HPAs estudados (9-fluorenona e 9,10-antrona) predominaram nas partículas maiores.

Em Araraquara foram coletadas amostras de MPT nos períodos diurno e noturno, e amostras de 24h nos períodos de safra e entressafra. Os HPAs e a benzantrona apresentaram predominância no período noturno, sugerindo que esses compostos devem ter sido provenientes de emissões da queima da cana-de-açúcar, ao passo que os outros dois oxi-HPAs estudados (9-fluorenona e 9,10-antraquinona) não apresentaram esse comportamento. Os nitro-HPAs foram detectados em poucas amostras noturnas, provavelmente devido ao processo de remoção destes compostos por fotólise durante o dia. As correlações altas entre HPAs e alguns nitro-HPAs sugerem que tais compostos são provenientes provavelmente das mesmas fontes que os HPAs,

embora alguns nitro-HPAs possam também ser formados *in situ*. Os compostos oxi-HPAs apresentaram correlações com alguns HPAs, mas devem ser também oriundos de outras fontes de emissão além da queima da cana-de-açúcar. De um modo geral, a queima desse tipo de biomassa parece influenciar nos níveis atmosféricos dos compostos estudados.

Palavras-chave: HPA, nitro-HPA, oxi-HPA, queima de cana-de-açúcar, material particulado atmosférico.

ABSTRACT

(Souza, K. F.) **Influence of sugar cane burning in the levels PAH, nitro-PAH and oxy-PAH associated to atmospheric particulate matter**, 2014 (100 p.) PhD Thesis - Post-Graduate Program in Analytical Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their nitrated (nitro-PAH) and oxygenated (oxy-PAH) derivatives are compound of great interest due to their noxious effects on health. These compounds are found associated to the atmospheric particulate matter and are formed during the organic compound combustion, in case of PAH, and also by *in situ* reactions through the PAH precursors, in case of nitro- and oxy-PAH.

In order to evaluate the sugar cane burning influence, particulate matter samples were collected at Ourinhos and Araraquara cities and submitted to Soxhlet extraction, frationating by HPLC and analized by gas-chromatography. 12 PAH, 11 nitro-PAH and 3 oxy-PAH were investigated.

Total particulate matter and particulate matter in different particle sizes were collected at Ourinhos. Particulate matter in different particle sizes presented maximum concentration of PAH and benzanthrone (oxi-PAH) in the smaller particles, while nitro-PAH and the two other oxy-PAH (9-fluorenone and 9,10-anthraquinone) predominated in the larger particles.

The sampling of total particulate matter in Araraquara was carried out in daytime and nighttime periods and also 24h sampling in harvest and post-harvest seasons. The PAH and the benzanthrone presented predominance in the nighttime period, suggesting sugar cane burning emissions. Moreover, the other two oxy-PAH (9-fluorenone and 9,10-anthraquinone) did not show that behavior. The nitro-PAH were detected in a few samples, and only at nighttime period in some cases. This is probably due to removal by photolysis during the daytime. The correlations between the compounds suggest a commom source between PAH and some nitro-PAH, although nitro-PAH can also be formed *in situ*. The oxy-PAH presented some correlations with PAH, but it seems that oxygenated PAH have another emission sources appart from burning. Biomass burning seems to influenciate the PAH and derivative levels in atmosphere.

Keywords: PAH, nitro-PAH, oxy-PAH, sugar cane burning, atmospheric particulate matter.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Dados de coleta das amostras de MPT - Ourinhos.....	35
Tabela 2. Faixas dos tamanhos de partícula em cada estágio do impactador em cascata – Ourinhos.....	35
Tabela 3. Dados de coleta das amostras de MPT - Araraquara.....	37
Tabela 4. Gradiente da fase móvel utilizada no fracionamento por HPLC.....	39
Tabela 5. Tempos de coleta das frações.....	39
Tabela 6. Parâmetros analíticos obtidos e íons monitorados para os HPAs.....	42
Tabela 7. Parâmetros analíticos obtidos e íons monitorados para os nitro-HPAs.....	43
Tabela 8. Parâmetros analíticos obtidos e íons monitorados para os oxi-HPAs.....	43
Tabela 9. Concentração de HPAs no material particulado total – Ourinhos.....	44
Tabela 10. Concentração de HPAs no material particulado em diferentes tamanhos de partícula - Ourinhos.....	47
Tabela 11. Concentração de nitro-HPAs no material particulado total – Ourinhos.....	49
Tabela 12. Concentração de nitro-HPAs no material particulado em diferentes tamanhos de partícula – Ourinhos.....	51
Tabela 13. Concentração de oxi-HPAs no material particulado total - Ourinhos.....	53
Tabela 14. Concentração de oxi-HPAs no material particulado em diferentes tamanhos de partículas - Ourinhos.....	55
Tabela 15. Concentração dos HPAs nas amostras de Araraquara.....	61
Tabela 16. Concentração dos nitro-HPAs nas amostras de Araraquara – 2010/2011.....	68
Tabela 17. Concentração dos oxi-HPAs nas amostras de Araraquara - 2010/2011.....	76
Tabela 18. Matriz de correlação entre os HPA, nitro-HPA e oxi-HPA coletados entre maio e julho de 2010.....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de formação do aerossol atmosférico.....	17
Figura 2. Estruturas dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA.....	23
Figura 3. Estruturas dos nitro-HPAs investigados.....	27
Figura 4. Estrutura dos oxi-HPAs investigados.....	30
Figura 5. Área de colheita de cana com queima (azul) e sem queima (verde), na cidade de Ourinhos em 2010 (INPE - CANASAT).....	34
Figura 6. Área de colheita de cana com queima (azul) e sem queima (verde), na cidade de Araraquara em 2010 (INPE - CANASAT).....	36
Figura 7. Médias e desvios-padrão das concentrações dos HPAs associados ao MPT – Ourinhos.....	46
Figura 8. Concentração de HPAs em diferentes tamanhos de partículas.....	47
Figura 9. Concentração total de HPAs mais abundantes nos diferentes tamanhos de partículas – Ourinhos.....	48
Figura 10. Concentrações dos nitro-HPAs nas diferentes amostras de material particulado total	50
Figura 11. Média e desvio-padrão das concentrações dos nitro-HPAs mais recorrentes associados no material particulado total.....	50
Figura 12. Concentração de nitro-HPAs em diferentes tamanhos de partículas.....	52
Figura 13. Concentração total de nitro-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas.....	53
Figura 14. Concentrações dos oxi-HPAs nas diferentes amostras de material particulado total.....	54
Figura 15. Média e desvio-padrão das concentrações de oxi-HPAs associados no material particulado total.....	55
Figura 16. Concentrações de oxi-HPAs em diferentes tamanhos de partículas.....	56
Figura 17. Concentrações totais de oxi-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas.....	56
Figura 18. Número de partículas (média) durante os períodos de amostragem.....	57
Figura 19. Perfis diurnos e noturnos dos HPAs - Araraquara.....	64
Figura 20. Concentração média (ng.m-3) dos HPAs mais recorrentes encontrados no período diurno e noturno.....	65
Figura 21. Concentrações médias dos HPAs nos períodos de safra e entressafra.....	67
Figura 22. Perfis diurnos e noturnos dos nitro-HPAs - Araraquara.....	73

Figura 23. Concentração média (ng.m-3) dos nitro-HPAs mais recorrentes nos períodos diurno e noturno.....	74
Figura 24. Concentração total de nitro-HPAs nos períodos de safra (setembro) e entressafra (dezembro e fevereiro).....	75
Figura 25. Concentração média (ng.m-3) dos oxi-HPAs nos períodos diurno e noturno.....	77
Figura 26. Perfis diurnos e noturnos dos oxi-HPAs – Araraquara.....	78
Figura 27. Concentrações médias dos oxi-HPAs nos períodos de safra e entressafra.....	79
Figura 28. Média do número de partículas (diurno e noturno) - Araraquara.....	84

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1.	Impactos do aerossol atmosférico.....	18
1.2.	Queima de biomassa e produção de cana-de-açúcar.....	20
1.3.	Composição química orgânica do aerossol	21
1.3.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs	22
1.3.2	Derivados nitrados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – nitro-HPA	26
1.3.3	Derivados oxigenados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – oxi-HPA ..	29
1.3.4	Toxicidade dos compostos de interesse.....	31
2.	OBJETIVOS.....	33
2.1	Objetivos Específicos	33
3.	EXPERIMENTAL	34
3.1	Locais de amostragem e procedimento de coleta	34
3.1.1	Cidade de Ourinhos – SP	34
3.1.2	Cidade de Araraquara - SP	35
3.2	Extração, fracionamento e análise das amostras.....	38
3.3.	Número de Partículas	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Parâmetros Analíticos	42
4.2.	Resultados de concentrações em Ourinhos	44
4.2.1.	HPAs no material particulado total	44
4.2.2.	HPAs associados aos diferentes tamanhos de partículas	46
4.2.3.	Nitro-HPAs no material particulado total	49
4.2.4.	Nitro-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas	51
4.2.5.	Oxi-HPAs no material particulado total	53
4.2.6.	Oxi-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas	55
4.2.7.	Número de Partículas - Ourinhos.....	57
4.2.8.	Considerações Parciais - Ourinhos.....	58
4.3.	Resultados de concentrações em Araraquara.....	60
4.3.1.	Análise de HPAs - Diurno x Noturno	60
4.3.2.	HPAs - Safra x entressafra.....	66
4.3.3.	Análise de Nitro-HPAs - Diurno x Noturno	67
4.3.4.	Nitro-HPAs - Safra x entressafra.....	74
4.3.5.	Análise de Oxi-HPAs - Diurno x Noturno	75
4.3.6.	Oxi-HPAs - Safra x entressafra	79

4.3.7. Estudos de Correlação - Araraquara	80
4.3.8. Número de Partículas - Araraquara	84
4.3.9. Considerações parciais - Araraquara	85
5. CONCLUSÕES.....	86
6. REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

O aerossol atmosférico, ou material particulado atmosférico, é uma matriz complexa, formada por várias espécies químicas, originárias de diversas fontes de emissão. Consiste em uma suspensão relativamente estável de partículas sólidas ou gotículas dispersas em um meio gasoso. Pode ser produzido, entre outras fontes, por combustão, suspensão de materiais sólidos, *spray* marinho, ou ainda, pode ser formado na atmosfera através de reações químicas (ALVES, 2005; COLBECK; LAZARIDIS, 2010). (Figura 1, ALVES, 2005).

Figura 1. Mecanismos de formação do aerossol atmosférico.

Os tamanhos das partículas de aerossol variam entre 0,001 a 100 µm, uma faixa considerável, que vai de dimensões próximas às moleculares até dimensões quase macroscópicas. Uma vez que as partículas apresentam formatos irregulares, utiliza-se o diâmetro aerodinâmico (d_a) para referir-se ao tamanho das mesmas. Este parâmetro é definido como o diâmetro de uma esfera com densidade unitária e que tenha a mesma velocidade terminal de queda da partícula do aerossol (ALVES, 2005).

Uma das formas mais utilizadas para classificar as partículas por tamanho é a separação em modos, que relaciona o tamanho com os mecanismos de

formação da partícula: modo de nucleação (0,001 – 0,1 μm), modo de acumulação (0,1 – 1 μm) e modo de sedimentação (> 1 μm). No modo de nucleação estão as partículas formadas por conversão gás-partícula, no modo de acumulação são formadas por coagulação e condensação heterogênea e no modo de sedimentação estão as partículas produzidas por processos mecânicos (ALVES, 2005).

Pode-se também classificar as partículas em finas (até 2,5 μm) e grossas (> 2,5 μm). De um modo geral, as partículas finas são de origem antrópica, ao passo que as grossas tendem a ser de origem natural (MALM, 1999). Frequentemente utiliza-se os termos MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ para referir-se ao material particulado com diâmetro aerodinâmico até 10 μm e até 2,5 μm respectivamente.

O aerossol atmosférico tem se mostrado de grande importância pelas implicações climáticas e pelos efeitos indesejáveis à saúde da população. Apesar dos estudos já realizados até o momento, permanecem incertezas e perguntas que ainda não puderam ser plenamente resolvidas sobre este importante componente atmosférico (DALL'OSTO et al., 2010).

1.1. Impactos do aerossol atmosférico

Diversas atividades antrópicas elevaram significativamente as concentrações do material particulado na atmosfera. Os impactos relacionados ao aumento do material particulado atmosférico são inúmeros, e afetam, entre outros, o balanço energético, o ciclo hidrológico e a saúde.

Balanço energético

O balanço energético do planeta envolve uma série de processos sofridos pela radiação solar incidente. De toda a energia que chega, parte é refletida pelas nuvens, pelas partículas de aerossóis, pela superfície da Terra entre outros processos. Outra parte é absorvida pela superfície, pela atmosfera, entre outros. Assim, o balanço energético é o equilíbrio entre a energia que chega e a energia que deixa o planeta (IPCC, 2007).

O aumento rápido na temperatura média da Terra (0,6°C no último século) se deve a mudanças menores que 1% no balanço energético, sendo os gases

de efeito estufa e o aerossol os principais agentes deste processo (KAUFMAN; TANRÉ; BOUCHER, 2002).

Estes dois agentes, entretanto, exercem efeitos distintos sobre o balanço energético, devido suas diferentes características: os gases têm um tempo de permanência de anos, enquanto os aerossóis permanecem até algumas semanas na atmosfera. Os gases estão globalmente distribuídos, ao passo que os aerossóis apresentam uma distribuição heterogênea sobre o globo. Contudo, a diferença mais significativa se deve ao comportamento de ambos quanto à radiação solar incidente no planeta: os gases retêm parte da radiação térmica, levando ao aumento de temperatura, ao passo que os aerossóis podem tanto absorver radiação (levando ao resfriamento da superfície e ao aquecimento da atmosfera) quanto refletir parte dela, levando ao resfriamento da superfície (KAUFMAN; TANRÉ; BOUCHER, 2002; QUAAS, 2011).

Outro papel importante dos aerossóis é a sua participação no processo de formação de nuvens, os quais podem modificá-las, resultando em mudanças na reflectância da radiação. Em um ambiente com excesso de partículas, as gotículas das nuvens tendem a ser menores, aumentando a reflectância das nuvens e conseqüentemente o resfriamento da superfície. Contudo, ainda são grandes as incertezas relacionadas aos efeitos do aerossol sobre o balanço energético (DALL'OSTO et al., 2010).

Ciclo hidrológico

A presença de aerossóis na atmosfera é essencial para que ocorra a formação de nuvens, pois as partículas são necessárias para que o vapor de água possa condensar e formar as gotículas que compõem as nuvens. Estas partículas são denominadas Núcleos de Condensação de Chuvas – CCN, do inglês *Cloud Condensation Nuclei* (SEINFELD, PANDIS, 1998). A composição, o tamanho e a concentração dos aerossóis que atuam como núcleos de condensação determinam as propriedades da nuvem, bem como a evolução e o desenvolvimento da precipitação (KAUFMAN; TANRÉ; BOUCHER, 2002).

O aerossol antrópico aumenta a quantidade de partículas que atuam como núcleo de condensação, fazendo com que as partículas passem a competir pela água presente no ambiente, o que dificulta o processo de crescimento das mesmas. Disso resulta uma diminuição da precipitação em nuvens rasas e um

aumento da precipitação em nuvens de maior profundidade, com eventos intensos e mais violentos de chuva (ROSENFELD et al., 2008).

Saúde

Diversos estudos relacionam a exposição ao material particulado com efeitos deletérios à saúde pública. Alguns dos sintomas reportados são: tosse, dificuldade de respirar, desenvolvimento de bronquite crônica, agravamento de asma, batimentos cardíacos irregulares, infartos e morte prematura em pessoas com doenças cardíacas e pulmonares (U.S. EPA, 2009). Em 2013, a IARC (*International Agency for Research on Cancer* - Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer) passou a classificar a poluição do ar, bem como o material particulado, como carcinogênicos para humanos (IARC, 2013).

As partículas menores do material particulado são as que apresentam maior risco à saúde, pois têm maior poder de penetração no trato respiratório. As partículas de até 10 μm podem se depositar ao longo das vias aéreas, ao passo que as partículas de até 2,5 μm alcançam as regiões de trocas gasosas, onde seu tempo de retenção é muito maior (LIPPMANN; CHEN, 2009).

Outro fator importante é a composição química, que nas partículas menores é muito diferente das partículas maiores. As partículas entre 2,5 e 10 μm consistem principalmente de material geológico, com carbono orgânico na forma de componentes biológicos como detritos, fungos, pólen e esporos. Já as partículas mais finas, até 2,5 μm , contêm principalmente material carbonáceo, além de sulfato secundário, nitrato e amônio. Os compostos orgânicos, uma importante classe com relação aos efeitos prejudiciais à saúde humana, estão, de forma geral, associados predominantemente às partículas mais finas (MAUDERLY; CHOW, 2008).

1.2. Queima de biomassa e produção de cana-de-açúcar

A queima de biomassa é uma das principais fontes de material particulado atmosférico (ESTRELLAN; IINO, 2010). Em regiões tropicais, as atividades agrícolas e o desflorestamento de áreas contribuem sobremaneira para o aumento das queimadas e, portanto, para o aumento das concentrações de aerossol (CANÇADO et al., 2006; LARA et al., 2005).

O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma produção de 560 milhões de toneladas em 2011/2012. O Estado de São Paulo é o maior produtor do Brasil, com uma produção estimada em 305 milhões de toneladas em 2011/2012 (MAPA, 2013).

A produção da cana no país utiliza a queima da palha de modo a facilitar a colheita manual, liberando quantidade significativa de material particulado, além de várias espécies gasosas. A queima de cana-de-açúcar é considerada a principal fonte de material particulado nas regiões rurais do Estado de São Paulo (COELHO et al., 2011).

Estudos sobre os efeitos da queima da palha da cana-de-açúcar evidenciam a influência dessa atividade na qualidade do ar e na saúde da população. ARBEX et al. (2007) mostraram que existe relação entre o período de queima da cana-de-açúcar, a concentração de material particulado na região de Araraquara e a entrada de pacientes com asma no hospital local.

MAZZOLI-ROCHA et al. (2008) apontam que os aerossóis provenientes da queima de cana-de-açúcar são pelo menos tão prejudiciais à saúde quanto os originados pelos automóveis.

UMBUZEIRO et al. (2008) observaram mutagenicidade associada à presença de nitro-HPAs no material particulado coletado durante a queima da cana nas cidades de Araraquara e Piracicaba.

UMBUZEIRO et al. (2014) constataram alta mutagenicidade no material particulado de Limeira, cidade afetada pela queima da cana-de-açúcar, entre outras fontes.

Apesar dos esforços em diminuir gradativamente a queima da cana-de-açúcar através de legislações, esta prática ainda persiste principalmente no período noturno. Além disso, a eliminação da queima da cana está prevista para o Estado de São Paulo, mas não para todos os outros Estados produtores do Brasil (COELHO et al., 2011).

1.3 Composição química orgânica do aerossol

As partículas de aerossol atmosférico contêm uma grande variedade de compostos, tanto orgânicos como inorgânicos, além de carbono elementar e

espécies metálicas. A fração orgânica é especialmente complexa, contendo centenas, talvez milhares de compostos (JOOS; GUILLOSSOU, 2011).

Algumas classes destes compostos orgânicos merecem especial atenção no que se refere aos efeitos deletérios à saúde humana. É o caso dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), bem como alguns dos seus derivados nitrados (nitro-HPAs) e oxigenados (oxi-HPAs).

1.3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs

Os HPAs são originados durante os processos de combustão incompleta de materiais orgânicos (ESEN; TASDEMIR; VARDAR, 2008; LI et al., 2009) e constituem uma classe numerosa de compostos, sendo 16 deles considerados poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 2003) (Figura 2).

Alguns destes compostos apresentam conhecida atividade carcinogênica e mutagênica (WHO, 2005), o que levou a uma série de estudos para a investigação e determinação da presença dos mesmos na atmosfera.

SHEN et al. (2013a) reportam que a emissão global anual de HPAs em 2007 foi de 504 Gg, sendo a queima de biomassa responsável por 60,5 % destas emissões.

Os HPAs atmosféricos podem ser encontrados tanto em fase gasosa quanto em fase condensada, associados ao material particulado. A distribuição gás-partícula depende da pressão de vapor dos compostos e da temperatura ambiente. Tipicamente, os HPAs de cadeias menores estão presentes em maior quantidade na fase gasosa, ao passo que HPAs de maior peso molecular estão predominantemente na fase particulada. De modo geral, a presença de HPAs associados à fase particulada é bastante significativa (BALLENTINE et al., 1996; VASCONCELLOS et al., 1998).

Os HPAs também têm sido utilizados como ferramenta auxiliar na tentativa de identificar a origem e a idade dos aerossóis. Este tipo de estudo tem sido realizado através da análise das razões entre as concentrações de determinados HPAs.

Figura 2. Estruturas dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA

A razão entre benzo(e)pireno e benzo(a)pireno tem sido utilizada para avaliar a idade do aerossol, pois ambos os compostos são emitidos em quantidades significativas por fontes petrogênicas, mas o segundo é mais reativo que o primeiro (DUAN et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2011).

As razões fluoranteno / (fluoranteno + pireno), benzo(ghi)perileno / benzo(e)pireno e fluoranteno / benzo(e)pireno podem indicar a influência de emissões veiculares. O tipo de combustível – gasolina ou diesel – pode ser sugerido utilizando as razões indeno(123cd)pireno / (indeno(123cd)pireno + benzo(a)antraceno) e benzo(a)antraceno / (benzo(a)antraceno + criseno), entre outros (OLIVEIRA et al., 2011). Outras razões, como antraceno / (antraceno + fenantreno), indeno(123cd)pireno / (indeno(123cd)pireno + benzo(ghi)perileno)

e reteno / (reteno + criseneno) têm sido usadas como marcadores de combustão de madeira (DVORSKÁ; LAMMEL; KLÁNOVÁ, 2011).

É preciso salientar aqui que este tipo de abordagem apresenta algumas limitações e incertezas mas ainda assim, sua aplicação pode ser de grande utilidade (DVORSKÁ; LAMMEL; KLÁNOVÁ, 2011).

A identificação de HPAs em material particulado proveniente da queima de biomassa tem sido relatada na literatura. VASCONCELLOS et al. (1998) quantificaram HPAs em aerossol da atmosfera Amazônica, tanto de amostras coletadas em Alta Floresta (MT), quanto de aerossol coletado diretamente sobre as queimadas, e obtiveram valores da ordem de ng.m^{-3} e pg.m^{-3} .

HAYS et al., (2002) estudaram o material particulado fino, $\text{MP}_{2,5}$, proveniente da queima simulada de 6 tipos diferentes de folhagens e quantificaram a porcentagem em massa de 20 compostos da classe dos HPAs. Em outro trabalho, HAYS et al. (2005) estudaram os HPAs em material particulado fino proveniente de queima simulada de resíduos agrícolas de arroz e trigo e identificaram e quantificaram 33 HPAs e alquil-HPAs, em concentrações entre 0,002 e 0,160 mg.g^{-1} de resíduo queimado.

RÉ-POPPI e SANTIAGO-SILVA (2005) estudaram o aerossol em Campo Grande, cidade afetada pela emissão de queima de biomassa devido a atividades agrícolas e remoção de vegetação para atividades de pasto, e identificaram HPAs no material particulado e em fase gasosa, determinando a distribuição gás-partícula dos mesmos.

FITZPATRICK et al., (2007) analisaram a emissão oriunda da queima controlada de madeira, em câmara de combustão. Estudaram tanto os produtos gasosos quanto a fuligem formada, e encontraram HPAs associados principalmente à fuligem.

KESHTKAR e ASHBAUGH (2007) analisaram a distribuição dos HPAs em diferentes tamanhos de partícula, em material particulado proveniente da queima controlada, realizada em câmara de combustão, de resíduos de palha de arroz e madeira, na Califórnia. Dos 16 HPAs estudados, apenas os compostos com massa molecular acima de 178 foram encontrados. Os autores determinaram, ainda, os fatores de emissão dos compostos analisados.

SCHMIDL et al. (2008) caracterizaram a composição química de partículas emitidas pela queima, em área aberta, de folhas comuns em jardins e pátios na Áustria. Entre outros compostos, os autores quantificaram HPAs no material particulado, obtendo uma razão maior entre carbono orgânico e carbono total para este tipo de biomassa, comparada aos perfis de emissão de queima de madeira.

WANG et al. (2009) identificaram HPAs em emissões provenientes da queima controlada de folhas e gramas características da vegetação natural da região Sul da China. Os resultados obtidos variam de 0,1 a 3,7% em massa de material orgânico, dependendo do tipo de vegetação estudada.

RAJPUT et al. (2014) analisaram material particulado proveniente de queima de resíduos de arroz e de trigo, obtendo somatórios das concentrações de HPA entre 3 e 60 ng.m⁻³ para resíduos de arroz e entre 1 e 17 ng.m⁻³ para resíduos de trigo.

Alguns trabalhos sobre HPAs associados ao material particulado proveniente da queima da palha da cana-de-açúcar podem ser encontrados na literatura.

BALLENTINE et al. (1996) identificaram HPAs em folhas de cana-de-açúcar, bem como em material particulado originado na queima das folhas da cana em laboratório e em campo.

DOS SANTOS, AZEVEDO e DE AQUINO NETO (2002) estudaram o material particulado e a fumaça em Campos de Goytacazes (Rio de Janeiro), região afetada pela queima da cana-de-açúcar, além das emissões da queima controlada de folhas e de bagaço de cana. Os HPAs foram detectados tanto no bagaço quanto na fumaça proveniente da queima, em concentrações da ordem de ng.m⁻³.

GODOI et al., 2004 estudaram o material particulado coletado em Araraquara, cidade afetada pela queima da palha da cana-de-açúcar. As concentrações médias obtidas dos 17 HPAs analisados situam-se entre 0,33 e 8,7 ng.m⁻³, com valores individuais até 18 ng.m⁻³. Os autores afirmam que a concentração elevada de HPAs na região está associada à intensa atividade de queima proveniente do cultivo da cana.

MAGALHÃES, BRUNS E VASCONCELLOS (2007) analisaram os HPAs presentes no material particulado das cidades de Araraquara, Piracicaba e São Paulo, sendo que as duas primeiras cidades sofrem o impacto direto das emissões da queima da cana-de-açúcar. Utilizando métodos estatísticos multivariados, os autores observaram diferenças na composição do material particulado das cidades, de acordo com as possíveis fontes predominantes, e sugeriram que as queimadas da cana influenciam na atmosfera de Araraquara e Piracicaba durante o período de safra.

ANDRADE et al. (2010) analisaram material particulado MP_{10} coletado na cidade de Araraquara durante período de safra e entressafra, e encontraram 12 HPAs em concentrações médias entre 0,03 e 4,03 $ng.m^{-3}$.

HALL et al. (2012) calcularam fatores de emissão (FE) para HPA oriundos de queima em laboratório da palha da cana-de-açúcar. Os FE totais encontrados foram de 7,13 $mg.kg^{-1}$ para a queima somente da folha e de 8,18 $mg.kg^{-1}$ para folhas e caule. Entretanto, os FEs para HPAs mais pesados não foram calculados, uma vez que a concentração destes compostos ficou abaixo dos limites de detecção.

CRISTALE et al. (2012) estudaram as concentrações de HPA em ambientes internos residenciais na cidade de Araraquara – SP, que sofre grande influência da queima da palha da cana. Os autores encontraram valores totais de HPA de 22,9 $ng.m^{-3}$ para período de safra e de 2,35 $ng.m^{-3}$ para período entressafra.

Dada a importância dos HPAs e o número relativamente pequeno de trabalhos sobre suas emissões a partir da queima da cana-de-açúcar, tornam-se necessários estudos mais detalhados para uma melhor compreensão a respeito da composição química do material particulado formado por este processo de queima.

1.3.2 Derivados nitrados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – nitro-HPAs

Os nitro-HPAs podem ser formados direta ou indiretamente através de processos de combustão incompleta. A formação dos nitro-HPAs a partir de seus precursores HPAs pode ocorrer por dois processos: através de nitração

durante o processo de combustão; ou através de reações na atmosfera entre os HPAs e agentes nitrantes. Para HPAs adsorvidos nas partículas os agentes nitrantes são NO e HNO₃, enquanto que os HPAs em fase gasosa reagem exclusivamente com N₂O₅ e radicais NO₃ (VASCONCELLOS et al., 1998). Durante o dia predominam as reações iniciadas por radicais OH, e durante a noite predominam as reações com radicais NO₃, na presença de óxido de nitrogênio (NO_x) (AMADOR-MUÑOZ et al., 2011). A Figura 3 mostra as estruturas dos nitro-HPAs estudados no presente trabalho.

Figura 3. Estruturas dos nitro-HPAs investigados.

A determinação dos nitro-HPAs no material particulado atmosférico pode auxiliar a investigação das suas fontes de emissão e/ou a origem do aerossol secundário. Por exemplo, o 2-nitrofluoranteno, é formado exclusivamente via reações em fase gasosa entre fluoranteno e NO_2 , em presença de radicais OH ou NO_3 , de acordo com o período em que ocorre a reação (diurno ou noturno) (AMADOR-MUÑOZ et al., 2011). O 1-nitropireno é considerado representativo de nitro-HPAs primários (KOJIMA et al., 2010a) ao passo que seu isômero 2-nitropireno é considerado secundário (AMADOR-MUÑOZ et al., 2011).

Quanto aos riscos à saúde, alguns nitro-HPAs testados mostraram-se altamente mutagênicos, além de serem carcinogênicos e tóxicos (FRANCO et al., 2010; KING et al., 2001; PHOUSONGPHOUANG et al., 2000; UMBUZEIRO et al., 2008). Dada a importância destes compostos devido aos riscos à saúde, vários estudos foram realizados visando sua determinação e quantificação em material particulado de regiões afetadas por emissões veiculares (ALBINET et al., 2007a; CRIMMINS; BAKER, 2006; KAWANAKA et al., 2007; RINGUET et al., 2012).

Um dos poucos estudos sobre emissões de nitro-HPAs em regiões afetadas por queima de biomassa foi realizado por VASCONCELLOS et al. (1998), que utilizou o material particulado coletado em Alta Floresta, (Floresta Amazônica) e também material particulado coletado diretamente sobre a queima. Os dois nitro-HPAs estudados, 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno, não foram observados no material particulado proveniente da queima, somente no material coletado na floresta, sugerindo que tais compostos foram formados *in situ*.

VASCONCELLOS et al. (2008) investigaram a ocorrência de 16 nitro-HPAs em regiões impactadas por diferentes fontes de emissão (veicular e queima da cana-de-açúcar). Os autores concluíram que o perfil de nitro-HPAs na cidade de São Paulo pode ser devido ao transporte de poluentes oriundos de regiões afetadas pela queima de cana.

DING et al. (2012) analisaram 12 nitro-HPAs em material particulado e em fase gasosa provenientes da queima de resíduos de milho e madeira, em uma

cozinha de residência rural da China. As concentrações médias diárias variaram de 2,8 a 38 ng.m⁻³.

SHEN et al. (2012) estudaram também 12 nitro-HPAs em material particulado formado pela queima de 27 tipos de madeira, utilizadas como combustível em fornos residenciais em região rural da China. Os compostos 7-nitrobenzo(a)antraceno, 6-nitrocriseno e 6-nitrobenzo(a)pireno não foram quantificados por estarem abaixo dos limites de detecção. Para os 9 nitro-HPAs quantificados, os autores obtiveram fatores de emissão de $8,27 \pm 5,51 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ para madeira e $32,2 \pm 19,5 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ para matagal.

SHEN et al. (2013b) mediram os fatores de emissão para 9 nitro-HPAs provenientes da queima de madeira, entre outros combustíveis, e obtiveram valores de 0,14 a 0,53 g.Kg⁻¹.

Examinando a literatura sobre nitro-HPAs em material particulado proveniente da queima de biomassa, e mais especificamente de cana-de-açúcar, observa-se que ainda é restrita, levando à necessidade de mais estudos sobre esses compostos neste tipo de biomassa.

1.3.3 Derivados oxigenados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – oxi-HPA.

Os derivados oxigenados de HPAs podem ser divididos em dois sub-grupos: oxi-HPAs e HPAs hidroxilados. Os oxi-HPAs contêm um ou mais oxigênios carbonílicos ligados à estrutura aromática, constituindo as cetonas e as quinonas. Já os HPAs hidroxilados são definidos como os HPAs contendo um ou mais grupos hidroxila (WALGRAEVE et al., 2010).

Podem ser emitidos diretamente por combustão incompleta de materiais orgânicos ou por reações dos HPAs com espécies oxidantes como com O₃ e NOx. Os oxi-HPAs são considerados os principais produtos da oxidação atmosférica dos HPAs (KOJIMA et al., 2010a; WALGRAEVE et al., 2010) e são mais tóxicos que seus HPAs precursores devido seu potencial mutagênico direto, enquanto os HPAs necessitam de uma ativação enzimática inicial (SHEN et al., 2011; WALGRAEVE et al., 2010). A Figura 4 mostra as estruturas dos oxi-HPAs estudados no presente trabalho.

Figura 4. Estrutura dos oxi-HPAs investigados

Existem trabalhos quantificando a presença de oxi-HPAs em material particulado oriundo de área urbana, impactada principalmente por emissão veicular (ALBINET et al., 2007a, 2008a, 2008b; RINGUET et al., 2012) e áreas rurais (ALBINET et al., 2007b). Por outro lado, poucos são os estudos voltados aos oxi-HPAs oriundos de queima de biomassa.

HAYS et al. (2005) determinaram os fatores de emissão entre 0,009 1,373 mg.g^{-1} para 8 oxi-HPAs, provenientes da queima simulada da palha de arroz e trigo.

RÉ-POPPI e SANTIAGO-SILVA (2005) estudaram o material particulado coletado em Campo Grande (Mato Grosso), cidade afetada pela queima de biomassa devido às atividades agrícolas. Os autores identificaram 5 oxi-HPAs através dos seus índices de retenção, mas os compostos não foram quantificados.

RISSANEN et al. (2006) também incluíram os oxi-HPAs em seus estudos, realizados a partir de amostras de aerossóis coletados em floresta de coníferas. Os autores identificaram 5 oxi-HPAs em concentrações entre 0,21 e 1,95 ng.m^{-3} .

FITZPATRICK et al. (2007) analisaram a fuligem proveniente da combustão de madeira, utilizando queima em câmara de combustão. Foram identificados 9 oxi-HPAs na fuligem coletada.

KAMEDA et al. (2009) analisaram o aerossol atmosférico de uma área urbana e detectaram benzantraquinona, em concentração média de 340 fmol.m^{-3} .

SHEN et al. (2011) realizaram estudos utilizando queima de resíduos agrícolas de arroz, trigo, milho, soja, fava, amendoim, gergelim e colza, além da queima de cinco tipos de carvão. Os fatores de emissão para quatro oxi-HPAs foram calculados para cada tipo de resíduo, e os valores variaram entre $0,52 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

DING et al. (2012) determinaram concentrações de 4 oxi-HPAs em material particulado em fase gasosa provenientes da queima de resíduos de milho e de madeira, utilizados tipicamente no cozimento em residências rurais da China. A concentração média encontrada para os oxi-HPAs no inverno foi 8400 ng.m^{-3} .

NOCUN e SCHANTZ (2013) quantificaram oxi-HPAs em materiais de referência diversos: material particulado proveniente de diesel, poeira urbana, material particulado urbano, extrato de particulado de diesel e material particulado fino. Os resultados obtidos variaram entre $0,7$ e 53 mg.kg^{-1} de material particulado.

SHEN et al. (2013b) determinaram os fatores de emissão para 4 oxi-HPAs em material proveniente da combustão de madeira e carvão, utilizados nas cozinhas residenciais de áreas rurais da China. Os fatores de emissão reportados variam de $1,7$ a 10 g.kg^{-1} de combustível utilizado.

A escassez de trabalhos sobre oxi-HPAs em material particulado proveniente da queima de biomassa, mais especificamente, da queima da palha de cana-de-açúcar, sugere a necessidade de novos estudos.

1.3.4 Toxicidade dos compostos de interesse

Dos HPAs estudados, sabe-se que o composto benzo(a)pireno é carcinogênico para humanos, e que os compostos benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno são possíveis carcinogênicos para humanos (IARC, 2010).

Quanto à toxicidade dos nitro-HPAs estudados, sabe-se que 1-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno e 2-nitropireno mostraram-se mutagênicos para bactérias. Além disso, 6-nitrocriseno, 2-nitrofluoreno e 1-nitropireno são classificados como possíveis carcinogênicos para humanos (IARC, 1999).

Existem ainda poucos estudos sobre a carcinogenicidade dos oxi-HPAs estudados no presente trabalho. Sabe-se, entretanto, que a benzantrona apresentou genotoxicidade frente aos testes de Ames TA98 e TA100

(LUNDSTEDT et al., 2007) e atividade mutagênica em células humanas (DURANT et al., 1996).

Assim, a identificação e quantificação dos HPAs e derivados nitrados e oxigenados é de grande importância no âmbito de saúde pública, uma vez que a repetida exposição ao material particulado significa também exposição a compostos reconhecidamente ou possivelmente tóxicos.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho visa investigar a influência da queima da palha da cana-de-açúcar nos níveis de HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados nos aerossóis atmosféricos provenientes de regiões afetadas por esse tipo de queima de biomassa.

Trata-se de parte de um Projeto Temático financiado pela FAPESP, o qual teve como principal objetivo compreender a influência dos aerossóis atmosféricos no padrão anual das chuvas no Estado de São Paulo.

2.1 Objetivos Específicos

- Identificação e quantificação de HPAs, nitro e oxi-HPAs em material particulado atmosférico coletado em regiões próximas à queima de cana de açúcar;
- Identificação de possíveis fontes dos compostos associados ao material particulado: emissão direta e/ou formação *in situ*.
- Investigação da influência da queima de cana-de-açúcar nas concentrações de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs: avaliação das regiões próximas à queima de cana-de-açúcar em períodos de safra e entressafra.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Locais de amostragem e procedimento de coleta

3.1.1 Cidade de Ourinhos – SP

Com uma população de 108 mil habitantes e extensão territorial de 296 Km², Ourinhos está situada na fronteira com o Estado do Paraná. O cultivo da cana-de-açúcar é uma de suas principais atividades agrícolas, com uma área plantada de 16,7 mil hectares e produção de 1,6 milhões de toneladas (IBGE, 2014a). Por sua localização na fronteira com o Estado do Paraná, outro importante produtor de cana-de-açúcar, a cidade de Ourinhos também está sujeita às emissões oriundas das queimadas do Estado vizinho. A Figura 5 mostra as áreas de colheita de cana com e sem a queima para o ano de 2010, quando as amostras deste trabalho foram coletadas. No referido ano, a CETESB emitiu 27 protocolos de queima da palha da cana-de-açúcar para a cidade de Ourinhos, num total de 219,2 hectares.

Figura 5. Área de colheita de cana com queima (azul) e sem queima (verde), na cidade de Ourinhos em 2010 (INPE - CANASAT).

Na cidade de Ourinhos as coletas ocorreram no *Campus* da Unesp, localizado a 6 Km do centro da cidade e a 2 Km de uma rodovia principal (22° 56' 58,79" S 49° 53' 42,98" O), durante o mês de agosto de 2010. As amostras

de material particulado total (MPT) foram coletadas em filtro de fibra de vidro, utilizando um amostrador de grande volume (Hi-vol) da Tisch Environmental Inc., modelo TE-500, com fluxo de $1,1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Foram analisadas as amostras com maior tempo de coleta, totalizando 6 amostras (Tabela 1).

Também foram realizadas coletas utilizando um impactador em cascata da Tisch Environmental Inc., modelo TE-235, com eficiência de coleta de 50 % para partículas esféricas com densidade de massa 1, a 25 °C e 760 mm Hg. O impactador possui 6 estágios de tamanhos de partículas, sendo o estágio 1 o das partículas maiores ($d_a > 7,2 \text{ }\mu\text{m}$) e o estágio 6 o das partículas menores ($d_a < 0,49 \text{ }\mu\text{m}$). Analisou-se a amostra com maior tempo de coleta, 48 horas, coletada do dia 27 ao dia 29/08/2010 (Tabela 2).

Tabela 1. Dados de coleta das amostras de MPT - Ourinhos

Amostra Data	Tempo de amostragem (h)
11/08/2010	24
12/08/2010	16,5
17/08/2010	24
19/08/2010	24
24/08/2010	24
26/08/2010	24

Tabela 2. Faixas dos tamanhos de partícula em cada estágio do impactador em cascata – Ourinhos

Estágio	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Tamanho de Partícula (μm)	>7,2	7,2 a 3,0	3,0 a 1,5	1,5 a 0,95	0,95 a 0,49	< 0,49

3.1.2 Cidade de Araraquara - SP

Situada no interior do Estado de São Paulo, Araraquara é uma das grandes produtoras de cana da região. Com uma população de 222 mil habitantes e extensão territorial 1003 Km^2 , a cidade apresenta diversas atividades agrícolas, sendo a lavoura da cana-de-açúcar estimada em 37 mil hectares de área plantada e produção de 2,6 milhões de toneladas (IBGE 2014b). A Figura 6

mostra as áreas de colheita de cana com e sem a queima para o ano de 2010, quando as amostras deste trabalho foram coletadas. No ano em questão foram emitidos 879 protocolos de queima pela CETESB, num total de 10.557,8 hectares.

Figura 6. Área de colheita de cana com queima (azul) e sem queima (verde), na cidade de Araraquara em 2010 (INPE - CANASAT).

Na cidade de Araraquara as coletas ocorreram na Faculdade de Ciências e Letras da Unesp, localizada a 4 Km do centro de Araraquara e a 3 Km de uma rodovia (coordenadas 21° 48' 50,26" S; 48° 12' 7,64" O). O amostrador foi colocado 3 m acima do nível do chão e as coletas ocorreram durante os meses de maio, junho, julho, setembro, dezembro de 2010 e fevereiro de 2011. Todas as amostras foram de material particulado total, utilizando filtros de fibra de vidro e amostrador de grande volume (Hi-vol) da Tisch Environmental Inc., modelo TE-500, com fluxo de $1,1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Parte das amostras foi coletada em períodos noturnos ou diurnos e as restantes foram coletadas durante períodos maiores, englobando tanto diurno quanto noturno. De forma geral, as amostras diurnas foram coletadas entre 10h30min e 16h, e as noturnas entre 20h e 6h30min do dia seguinte. Foram

analisadas 28 amostras de períodos noturnos (N) e diurnos (D); e 10 amostras de períodos maiores, englobando os períodos diurno e noturno (Tabela 3).

Tabela 3. Dados de coleta das amostras de MPT - Araraquara

Amostra Data	Tempo de amostragem (h)	Período
25/mai/2010	5,5	Diurno
25/mai/2010	10,5	Noturno
27/mai/2010	5,5	Diurno
27/mai/2010	10,5	Noturno
08/jun/2010	4	Diurno
08/jun/2010	10,5	Noturno
10/jun/2010	5,5	Diurno
10/jun/2010	10,5	Noturno
15/jun/2010	5,5	Diurno
15/jun/2010	10,5	Noturno
17/jun/2010	5,5	Diurno
17/jun/2010	10,5	Noturno
21/jun/2010	5,5	Diurno
22/jun/2010	5,5	Diurno
22/jun/2010	10,5	Noturno
24/jun/2010	10,5	Noturno
01/jul/2010	5,5	Diurno
01/jul/2010	10,5	Noturno
13/jul/2010	5,5	Diurno
13/jul/2010	10,5	Noturno
20/jul/2010	5,5	Diurno
20/jul/2010	10,5	Noturno
22/jul/2010	5,5	Diurno
22/jul/2010	10,5	Noturno
27/jul/2010	5,5	Diurno
27/jul/2010	10,5	Noturno
29/jul/2010	5,5	Diurno

29/jul/2010	10,5	Noturno
16/set/2010	20	Diurno e Noturno
17/set/2010	5,5	Diurno
23/set/2010	20	Diurno e Noturno
24/set/2010	20	Diurno e Noturno
02/dez/2010	24	Diurno e Noturno
09/dez/2010	23	Diurno e Noturno
01/fev/2011	19,5	Diurno e Noturno
09/fev/2011	24	Diurno e Noturno
14/fev/2011	23,8	Diurno e Noturno
16/fev/2011	24	Diurno e Noturno
21/fev/2011	19,5	Diurno e Noturno

3.2 Extração, fracionamento e análise das amostras

Extração - Os filtros carregados foram divididos em 5 partes iguais e distribuídos entre os demais grupos pertencentes ao Projeto Temático. Neste trabalho, 1/5 de cada filtro foi submetido à extração Soxhlet, com 200 mL de diclorometano, durante um período de 24 h e cerca de 60 ciclos. Os extratos orgânicos foram concentrados até aproximadamente 2 mL usando um rota-evaporador, passando então por nova evaporação de solvente até o volume de 100 µL, empregando um fluxo brando ($< 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) de nitrogênio.

Fracionamento – Os extratos concentrados foram fracionados através de cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC) em fase normal, utilizando-se um cromatógrafo à líquido da Shimadzu, modelo LC-10AD equipado com válvula de injeção Rheodyne e alça de amostragem de 20 µL; uma coluna de separação com empacotamento em sílica da Ace® de 25 cm comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno; detector UV-Vis modelo SPD – 10AV e vazão da fase móvel igual a $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Utilizou-se eluição por gradiente, conforme o programa apresentado na Tabela 4, adaptado de FRANCO et al., 2010.

Tabela 4. Gradiente da fase móvel utilizada no fracionamento por HPLC

Tempo (min)	n-Hexano (%)	Diclorometano (%)
10	100	0
15	90	10
20	85	15
25	80	20
30	75	25
35	70	30
40	40	60
45	0	100
50	0	100

Quatro frações foram coletadas, conforme o aumento da polaridade da fase móvel. Na primeira fração espera-se encontrar os compostos apolares solúveis em hexano, os alcanos. Na segunda, espera-se encontrar os compostos pouco polares, os HPAs. Já na terceira fração, espera-se encontrar o grupo dos nitro-HPAs e na quarta, os oxi-HPAs, compostos de maior polaridade. Os tempos de coleta de cada fração são mostrados na Tabela 5. A primeira fração, a dos alcanos, não foi foco desse trabalho.

Tabela 5. Tempos de coleta das frações

Grupo de Compostos	Tempo de coleta (min)
Alcanos	2,0 a 4,5
HPAs	4,5 a 16,0
Nitro-HPAs	19,0 a 36,0
Oxi-HPAs	36,0 a 50,0

Análise cromatográfica - As frações de interesse (HPA, nitro-HPA e oxi-HPA) foram coletadas e concentradas até 100 μ L através de fluxo brando de nitrogênio. A análise das frações foi realizada em cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, modelo GC17A, acoplado a um espectrômetro de massas da Shimadzu, modelo QP5050A (para nitro-HPAs) e QP5000 (para HPAs e oxi-HPAs).

Para os HPAs, a separação foi feita utilizando uma coluna capilar DB-1 da J&W Scientific Incorporation (30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno) e injetor splitless. O aquecimento da coluna iniciou em 100°C por 1 min, rampa de aquecimento até 280°C a uma taxa de 8°C·min⁻¹, mantendo-se esta temperatura por 26,5 min, totalizando 50 min.

A análise dos oxi-HPAs também foi realizada com a coluna descrita acima e injetor splitless, sendo o programa de aquecimento: 60°C por 1 min, aquecimento a uma taxa de 15°C·min⁻¹, até alcançar 180°C, mantendo esta temperatura por 1 min, aquecimento a 5°C·min⁻¹, até alcançar 280°C, mantendo-se esta temperatura por 1 min. O tempo total de corrida foi 32 min.

Já a análise dos nitro-HPAs foi realizada em uma coluna XBP-5 da SGE, com as mesmas dimensões da coluna anterior. Para este grupo de compostos, utilizou-se injetor PTV (temperatura de vaporização programada), partindo de 100°C e aquecendo a uma taxa de 200°C·min⁻¹, até alcançar 290°C, mantendo-se esta temperatura por 29,15 min. Já o aquecimento da coluna foi realizado da seguinte forma: 100°C por 1 min, aquecimento a uma taxa de 7°C·min⁻¹, até alcançar 289°C, mantendo-se a temperatura por 2 min. O tempo total de corrida foi de 30,1 min.

Todas as aquisições de espectros de massas foram realizadas no modo SIM (monitoramento de íon selecionado). Os compostos foram identificados através de comparação de seus tempos de retenção e espectros de massas com os de padrões, utilizando-se também a biblioteca disponível no *software* CLASS 5000.

A quantificação foi realizada através de padronização externa, através de análises em duplicata. O limite de detecção foi calculado como: $LD = (3.s)/m$. Já o limite de quantificação foi calculado como sendo: $LQ = (10.s)/m$, onde s = desvio-padrão da curva de calibração, m = coeficiente angular da mesma (RIBANI et al., 2004)

Testes de recuperação de nitro-HPA e oxi-HPA foram realizados utilizando Material de Referência SRM 1649 (Urban Air Particulate Material - National Institute of Standards and Technology, NIST). Quantidades conhecidas dos compostos foram adicionadas ao material de referência em três concentrações diferentes. Para cada concentração, a mesma massa de Material de Referência

foi colocada em filtros limpos e submetidos à extração e análise cromatográfica. Resultados de testes de recuperação para os HPA já foram previamente reportados na literatura e, portanto não foram calculados nesse trabalho (VASCONCELLOS et al., 2003). Análises de filtros em branco, tanto de laboratório quanto de campo, também foram realizadas.

3.3. Número de Partículas

Para a aquisição da quantidade de partículas durante as coletas, utilizou-se um contador ótico de partículas Aerotrak, modelo 9310 da marca TSI - Trust Science Inovation. O mesmo operou com vazão igual a $28,3 \text{ L.min}^{-1}$, fornecendo dados de contagem a cada 10 minutos das partículas de seis diferentes faixas de diâmetro aerodinâmico: 0,3 a 0,5 μm ; 0,5 a 1,0 μm ; 1,0 a 3,0 μm ; 3,0 a 5,0 μm ; 5,0 a 10 μm e $>10 \mu\text{m}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A identificação e quantificação dos HPAs e derivados no material particulado atmosférico é ainda um grande desafio analítico devido à complexidade da matriz, bem como às baixas quantidades de HPAs, nitro e oxi-HPAs presentes na mesma. Os compostos investigados nesse trabalho foram escolhidos baseados na sua abundância na atmosfera e/ou toxicidade.

4.1 Parâmetros Analíticos

Os parâmetros analíticos referentes às curvas de calibração, bem como os íons moleculares monitorados para cada composto encontram-se nas Tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6. Parâmetros analíticos obtidos e íons monitorados para os HPAs

Composto	Parâmetros Analíticos			Íons monitorados (m/z)
	LD (ng·m ⁻³)	LQ (ng·m ⁻³)	R ²	
Naftaleno (Nap)	0,0012	0,0038	0,999	128, 102
Acenaftileno (Acy)	0,0016	0,0050	0,997	152, 76
Acenafteno (Ace)	0,0037	0,0110	0,998	153, 76
Fluoreno (Flu)	0,0007	0,0020	0,994	166, 165
Fenantreno (Phe)	0,0005	0,0015	0,999	178, 152
Antraceno (Ant)	0,0007	0,0019	0,998	178, 76
Fluoranteno (Fla)	0,0003	0,0008	0,993	202, 101
Pireno (Pyr)	0,0005	0,0016	0,999	202, 101
Benzo(a)antraceno (BaA)	0,0007	0,0023	0,997	228, 114
Criseno (Chr)	0,0007	0,0019	0,998	228, 113
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	0,0011	0,0035	0,995	252, 126
Benzo(a)pireno (BaP)	0,0031	0,0096	0,992	252, 126

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; m/z = razão massa/carga

Tabela 7. Parâmetros analíticos obtidos e íons monitorados para os nitro-HPAs

Composto	Parâmetros Analíticos			Íons monitorados (m/z)
	LD (ng·m ⁻³)	LQ (ng·m ⁻³)	R ²	
1-Nitronaftaleno (1-NNap)	0,0014	0,0042	0,999	127, 115
2-Nitronaftaleno (2-NNap)	0,0011	0,0035	0,999	127, 173
2-Nitrofluoreno (2-NFlu)	0,0014	0,0041	0,999	165, 211
9-Nitroantraceno (9-NAnt)	0,0024	0,0072	0,998	176, 165
9-Nitrofenantreno (9-NPhe)	0,0015	0,0046	0,999	165, 176
2-Nitrofluoranteno (2-NFla)	0,0007	0,0020	0,999	201, 247
3-Nitrofluoranteno (3-NFla)	0,0022	0,0068	0,992	200, 247
1-Nitropireno (1-NPyr)	0,0012	0,0038	0,998	201, 247
2-Nitropireno (2-NPyr)	0,0003	0,0009	0,999	201, 247
7-Nitrobenz(a)antraceno (7-NBaA)	0,0008	0,0024	0,999	215, 273
6-Nitrocriseno (6-NC hr)	0,0005	0,0018	0,999	226, 273

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; m/z = razão massa/carga

Tabela 8. Parâmetros analíticos obtidos e íons monitorados para os oxi-HPAs

Composto	Parâmetros Analíticos			Íons monitorados (m/z)
	LD (ng·m ⁻³)	LQ (ng·m ⁻³)	R ²	
9-Fluorenona	0,0026	0,0077	0,992	180, 152
9,10-Antraquinona	0,0016	0,0050	0,996	180, 208
Benzantrona	0,0030	0,0091	0,994	230, 202

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; m/z = razão massa/carga

Os testes de recuperação para os nitro-HPAs forneceram valores entre 51 e 71 %. Já os oxi-HPAs apresentaram recuperação entre 68 e 129 %. As concentrações obtidas nas amostras não foram corrigidas para as recuperações dos padrões. Os brancos de campo e de laboratório apresentaram valores muito baixos, de modo que os dados também não foram corrigidos para os valores das análises dos brancos.

4.2. Resultados de concentrações em Ourinhos

4.2.1. HPAs no material particulado total

Através das análises das amostras de material particulado total (MPT), foi possível identificar 12 compostos pertencentes à classe dos HPAs, sendo que o naftaleno foi identificado em apenas uma das amostras. Tal fato é de se esperar, uma vez que este composto está predominantemente na fase gasosa, devido ao seu baixo peso molecular comparado aos demais HPAs.

Tabela 9. Concentração de HPAs no material particulado total – Ourinhos

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)						Média (dp)
	11/ago	12/ago	17/ago	19/ago	24/ago	26/ago	
Naftaleno	nd	nd	nd	nd	nd	0,103	-
Acenaftileno	0,189	0,372	nd	0,184	0,189	0,246	0,24 (0,08)
Acenafteno	0,301	0,440	nd	nd	0,301	0,302	0,34 (0,07)
Fluoreno	nd	0,086	0,027	nd	nd	0,065	0,06 (0,03)
Fenantreno	nd	0,405	nd	0,124	0,149	0,315	0,25 (0,13)
Antraceno	nd	0,098	nd	nd	0,063	0,080	0,08 (0,02)
Fluoranteno	0,173	1,18	0,305	0,225	0,304	0,904	0,51 (0,42)
Pireno	0,159	0,203	0,136	0,187	0,214	0,420	0,22 (0,10)
Benzo(a)antraceno	0,073	0,462	0,059	0,097	0,158	0,355	0,20 (0,05)
Criseno	0,107	0,216	0,086	0,124	0,114	0,199	0,14 (0,05)
Benzo(b)fluoranteno	0,119	0,156	0,076	0,123	0,204	0,456	0,19 (0,14)
Benzo(a)pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,181	-
Σ HPA	1,12	3,61	0,69	1,06	1,70	3,45	

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

Figura 6. Concentração dos HPAs nas diferentes amostras de MPT – Ourinhos

O composto benzo(a)pireno ficou abaixo do limite de detecção para a maior parte dos casos, com exceção da amostra de 26/ago. Já os compostos fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno e benzo(b)fluoranteno foram identificados e quantificados nas seis amostras estudadas.

As concentrações obtidas para os HPAs encontram-se entre 0,027 e 1,18 ng.m^{-3} de ar coletado, sendo a mínima obtida para o fluoreno e a máxima para o fluoranteno. FANG, HUANG e HUANG (2010), em artigo de revisão sobre HPAs em vários países asiáticos, observaram valores entre 0,09 e 24,6 ng.m^{-3} para o fluoreno e entre 0,07 e 29,1 ng.m^{-3} para o fluoranteno.

A amostra de 12/ago apresentou o maior somatório de HPA (3,61 ng.m^{-3}), valor bastante influenciado pela concentração alta de fluoranteno. A amostra de 26/ago apresentou o segundo maior valor de somatório (3,45 ng.m^{-3}). ANDRADE et al. (2010) reportam concentrações totais de HPA iguais a 11,6 ng.m^{-3} no período de safra e de 2,5 ng.m^{-3} no período de entressafra em Araraquara, cidade afetada pela queima da cana-de-açúcar.

A Figura 7 mostra as médias e os desvios-padrão para cada composto. Observa-se que o fluoranteno apresentou o maior valor médio e também o maior desvio-padrão ($0,51 \pm 0,42 \text{ ng.m}^{-3}$).

Figura 7. Médias e desvios-padrão das concentrações dos HPAs associados ao MPT – Ourinhos

4.2.2. HPAs associados aos diferentes tamanhos de partículas

As análises das frações de material particulado obtidas com o impactador em cascata forneceram os valores apresentados na Tabela 10.

A menor concentração foi obtida para o fluoreno ($0,014 \text{ ng.m}^{-3}$), ao passo que a máxima concentração foi obtida para o fluoranteno, ($0,730 \text{ ng.m}^{-3}$), assim como ocorreu nas amostras de material particulado total.

Analisando-se a Figura 8, observa-se que o naftaleno só foi identificado no estágio 4, ou seja, nas partículas de $1,5$ a $0,95 \mu\text{m}$. Este estágio foi o único a apresentar os 12 HPAs estudados.

Os compostos acenaftileno, fluoreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benzo(a)pireno foram identificados em todos os estágios.

Tabela 10. Concentração de HPAs no material particulado em diferentes tamanhos de partícula - Ourinhos.

Estágio	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Tamanho de partícula (μm)	>7,2	7,2-3,0	3,0-1,5	1,5-0,95	0,95-0,49	< 0,49
Composto	Concentração (ng.m^{-3})					
Naftaleno	nd	nd	nd	0,025	nd	nd
Acenaftileno	0,051	0,092	0,049	0,069	0,090	0,155
Acenafteno	0,078	0,157	0,077	0,077	nd	0,150
Fluoreno	0,024	0,046	0,014	0,019	0,026	0,035
Fenantreno	0,094	0,216	0,065	0,088	nd	0,202
Antraceno	0,020	0,045	0,017	0,019	0,031	0,043
Fluoranteno	0,249	0,213	0,339	0,218	0,026	0,730
Pireno	0,156	0,485	0,262	0,089	0,068	0,293
Benzo(a)antraceno	nd	0,107	nd	0,049	0,022	0,391
Criseno	nd	nd	nd	0,065	0,040	0,227
Benzo(b)fluoranteno	nd	nd	0,057	0,148	0,076	0,480
Benzo(a)pireno	<LD	<LD	0,044	0,034	<LD	0,183
Σ HPA	0,67	1,36	0,92	0,90	0,38	2,89

LD = limite de detecção nd = não detectado

Figura 8. Concentração de HPAs em diferentes tamanhos de partículas.

As maiores concentrações de acenaftileno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno foram encontradas nas partículas mais finas ($d_a < 0,49 \mu\text{m}$). Já os compostos acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno e pireno apresentaram a máxima concentração no segundo estágio, para tamanho de partículas de 3,0 a 7,2 μm , em concentrações próximas às encontradas no último estágio ($< 0,49 \mu\text{m}$).

A Figura 9 ilustra a concentração total de HPAs mais abundantes em cada estágio. Observa-se que o estágio 6, no qual encontram-se as partículas mais finas, apresenta o maior valor para os HPAs estudados. Os compostos que mais contribuíram nesse somatório foram fluoranteno e benzo(b)fluoranteno.

Figura 9. Concentração total de HPAs mais abundantes nos diferentes tamanhos de partículas – Ourinhos.

4.2.3. Nitro-HPAs no material particulado total

Tabela 11. Concentração de nitro-HPAs no material particulado total – Ourinhos.

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)						Média (dp)
	11/ago	12/ago	17/ago	19/ago	24/ago	26/ago	
1-Nitronaftaleno	0,316	0,313	0,086	0,196	0,383	Nd	0,26 (0,12)
2-Nitronaftaleno	nd	0,261	nd	nd	0,455	Nd	-
2-Nitrofluoreno	0,230	0,407	0,090	0,181	1,74	Nd	0,53 (0,69)
9-Nitroantraceno	0,246	0,311	0,111	0,172	0,387	0,165	0,23 (0,10)
9-Nitrofenantreno	0,437	0,353	0,102	nd	nd	Nd	0,30 (0,17)
2-Nitrofluoranteno	nd	0,434	0,199	0,391	0,284	0,217	0,31 (0,10)
3-Nitrofluoranteno	0,672	1,10	nd	nd	1,39	0,541	0,92 (0,39)
1-Nitropireno	0,282	nd	nd	nd	nd	Nd	-
2-Nitropireno	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	-
7-Nitrobenz(a)antraceno	nd	nd	nd	0,342	nd	Nd	-
6-Nitrocriseno	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	-
Σ Nitro-HPA	1,9	2,9	0,50	1,1	4,3	0,92	

nd = não detectado dp = desvio-padrão

Para as amostras de material particulado total as concentrações obtidas encontram-se entre 0,086 e 1,74 ng.m⁻³ de ar coletado (1-nitronaftaleno e 2-nitrofluoreno, respectivamente). VASCONCELLOS et al. (2008) reportaram valores entre 0,002 e 0,773 ng.m⁻³ para nitro-HPAs associados ao material particulado MP₁₀ em três diferentes cidades no Estado de São Paulo afetadas pela queima de cana-de-açúcar.

No presente trabalho, o 1-nitropireno e o 7-nitrobenz(a)antraceno só foram detectados em uma das amostras. Já o 2-nitropireno e o 6-nitrocriseno não foram detectados em nenhuma das amostras estudadas. Apenas o 9-nitroantraceno foi encontrado em todas as amostras.

A amostra de 12/ago apresentou o maior número de compostos, porém apenas o 2-nitrofluoranteno apresentou maior concentração nesta amostra (Figura 10).

Figura 10. Concentrações dos nitro-HPAs nas diferentes amostras de material particulado total

Figura 11. Média e desvio-padrão das concentrações dos nitro-HPAs mais recorrentes associados no material particulado total.

A Figura 11 mostra as médias e desvios-padrão para os nitro-HPA mais recorrentes (observados em pelo menos 50 % das amostras). Observa-se que

o composto 3-nitrofluoranteno apresenta a maior média, seguido pelo 2-nitrofluoreno.

A contribuição significativa de 3-nitrofluoranteno nas amostras indica fontes de emissões diretas, possivelmente de fontes móveis. Por outro lado, a presença de seu isômero, 2-nitrofluoranteno, indica que existe também (embora em menor extensão) contribuição de reações na atmosfera, uma vez que este composto não é emitido diretamente nos processos de queima, mas formado *in situ* a partir de reações entre o HPA precursor e agentes nitrantes (TEIXEIRA et al., 2011).

4.2.4. Nitro-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas

As concentrações obtidas para a amostra de impactador em cascata encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Concentração de nitro-HPAs no material particulado em diferentes tamanhos de partícula – Ourinhos.

Estágio	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Tamanho de partícula (µm)	>7,2	7,2-3,0	3,0-1,5	1,5-0,95	0,95-0,49	< 0,49
Composto	Concentração (ng.m⁻³)					
1-Nitronaftaleno	0,048	0,079	0,036	0,119	0,081	0,088
2-Nitronaftaleno	0,129	0,108	0,097	0,122	0,231	0,081
2-Nitrofluoreno	0,145	0,095	nd	0,780	0,158	0,096
9-Nitroantraceno	0,084	0,080	0,107	0,114	0,135	0,079
9-Nitrofenantreno	0,083	0,081	0,055	0,251	0,539	0,078
2-Nitrofluoranteno	0,104	nd	0,067	0,060	0,083	0,154
3-Nitrofluoranteno	0,300	0,311	0,338	0,503	0,278	nd
1-Nitropireno	0,090	0,137	0,079	nd	0,142	0,117
2-Nitropireno	0,061	0,096	nd	nd	nd	nd
7-Nitrobenz(a)antraceno	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6-Nitrocriseno	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ Nitro-HPA	1,0	0,99	0,78	1,9	1,6	0,69

nd = não detectado

Os resultados encontram-se entre 0,036 e 0,78 ng.m⁻³, sendo a mínima concentração obtida para o 1-nitronaftaleno, para partículas entre 3,0 e 1,5 µm, e a máxima para o 2-nitrofluoreno, para partículas entre 1,5 e 0,95 µm.

Os compostos 6-nitrocriseno e 7-nitrobenz(a)antraceno não foram identificados em nenhum dos estágios desta amostra. Comportamento semelhante ao material particulado total, no qual o 6-nitrocriseno não foi identificado em nenhuma das amostras e o 7-nitrobenz(a)antraceno em apenas uma delas. O composto 3-nitrofluoranteno apresentou a segunda maior concentração nos estágios 4 e 5, e não foi detectado no material particulado mais fino, de diâmetro aerodinâmico menor que 0,49 µm (Figuras 12 e 13).

Figura 12. Concentração de nitro-HPAs em diferentes tamanhos de partículas

O estágio 4 (partículas de 1,5 a 0,95 µm) apresentou o maior valor total de nitro-HPAs, seguido pelo estágio 5 (partículas de 0,95 a 0,49 µm), diferente do ocorrido para os HPAs, em que o maior valor total ocorreu para o estágio 6, de partículas mais finas. Assim como ocorreu nas amostras de material particulado total, 3-nitrofluoranteno apresentou contribuições importantes nos diferentes tamanhos de partícula, indicando fontes de emissões diretas. Compostos de origem secundária também estão presentes, embora em

menores quantidades, sugerindo também reações *in situ* como fonte dos nitro-HPAs.

Figura 13. Concentração total de nitro-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas.

4.2.5. Oxi-HPAs no material particulado total

Os oxi-HPAs estudados foram identificados e quantificados em todas as seis amostras de material particulado total (Tabela 13).

Tabela 13. Concentração de oxi-HPAs no material particulado total - Ourinhos.

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)						Média (dp)
	11/ago	12/ago	17/ago	19/ago	24/ago	26/ago	
9-Fluorenona	0,189	0,238	0,079	0,266	0,211	0,242	0,20 (0,07)
9,10-Antraquinona	0,198	0,195	0,078	0,205	0,213	0,149	0,17 (0,06)
Benzantrona	0,422	0,341	0,130	0,238	0,283	0,605	0,34 (0,16)
Σ Oxi-HPA	0,81	0,58	0,29	0,71	0,71	1,0	-

dp = desvio-padrão

As concentrações obtidas para os oxi-HPAs em material particulado total encontram-se entre 0,078 e 0,605 ng.m^{-3} de ar coletado, sendo a mínima obtida para a 9,10-antraquinona, ao passo que a máxima foi obtida para a benzantrona. DELHOMME, MILLET e HERCKES (2008) reportaram concentrações entre 0,26 e 2,2 ng.m^{-3} para a benzantrona, e entre 0,62 e 2,4 ng.m^{-3} para a 9,10 antraquinona, ambos em $\text{MP}_{2,5}$. KOJIMA et al. (2010b) analisaram estes três compostos para MP_{10} e reportaram médias entre 0,02 e 0,52 ng.m^{-3} para os mesmos.

No presente trabalho, a benzantrona apresentou maior concentração que os outros dois compostos, para cinco das seis amostras estudadas (Figura 14), além de apresentar a maior média de concentração dentre os 3 oxi-HPAs investigados (Figura 15).

A amostra de 26/ago apresentou o maior concentração total de oxi-HPAs (1,0 ng.m^{-3}), ao passo que em 17/ago ocorreu o menor valor total (0,29 ng.m^{-3}).

Figura 14. Concentrações dos oxi-HPAs nas diferentes amostras de material particulado total.

Figura 15. Média e desvio-padrão das concentrações de oxi-HPAs associados no material particulado total.

4.2.6. Oxi-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos para o material particulado em diferentes tamanhos de partícula.

Tabela 14. Concentração de oxi-HPAs no material particulado em diferentes tamanhos de partículas - Ourinhos

Estágio	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Tamanho de partícula (µm)	>7,2	7,2-3,0	3,0-1,5	1,5-0,95	0,95-0,49	< 0,49
Composto	Concentração (ng.m ⁻³)					
9-Fluorenona	0,125	0,252	0,050	0,046	0,079	0,107
9,10-Antraquinona	0,200	0,359	0,238	0,086	0,131	0,084
Benzantrona	nd	nd	0,151	0,283	0,315	0,245
Σ Oxi-HPA	0,33	0,61	0,44	0,42	0,53	0,44

nd = não detectado.

A mínima concentração ocorreu para a 9-fluorenona no estágio 4 (0,046 ng.m⁻³) ao passo que a máxima ocorreu para 9,10-antraquinona no estágio 2 (0,359 ng.m⁻³).

Figura 16. Concentrações de oxi-HPAs em diferentes tamanhos de partículas

A Figura 16 mostra que tanto a 9-fluorenone quanto a 9,10-antraquinone apresentaram maior concentração para partículas entre 7,2 e 3,0 μm de diâmetro aerodinâmico, sendo identificadas nos seis estágios. Já a benzantrone não foi identificada nos dois primeiros estágios, os quais correspondem às partículas maiores. A maior concentração para este composto ocorreu nas partículas de 0,95 a 0,49 μm.

Figura 17. Concentrações totais de oxi-HPAs nos diferentes tamanhos de partículas.

Na Figura 17 pode-se observar que o maior valor total de oxi-HPAs ocorreu no estágio 2, ou seja, nas partículas de 7,2 e 3,0 μm , e nas quais não houve contribuição do composto benzantrona.

Já para as partículas mais finas, a benzantrona foi o oxi-HPA com maior contribuição.

4.2.7. Número de Partículas - Ourinhos

O número de partículas distribuídas nos diferentes tamanhos é um parâmetro importante. Sabe-se que as partículas mais finas (modo de nucleação) são recém-formadas, originadas a altas temperaturas. Por outro lado, no modo de coagulação encontram-se as partículas resultantes da condensação de compostos sobre partículas pré-existent. Já as partículas mais grossas (modo de sedimentação) são originadas a baixas temperaturas e contêm os compostos que volatilizaram das partículas finas e recondensaram sobre as partículas maiores (DUAN et al., 2005).

Figura 18. Número de partículas (média) durante os períodos de amostragem

Conforme a Figura 18, em todos os dias de amostragem as partículas mais finas são em maior número, indicando predominância de partículas recém-formadas originadas a altas temperaturas (DUAN et al., 2005).

A menor quantidade de partículas ocorreu em 17/ago e corresponde ao dia em que ocorreram as mais baixas concentrações para as três classes de compostos.

Observa-se um número maior de partículas nos dias 11 e 27/ago (este último corresponde à coleta do material particulado em diferentes tamanhos).

O número máximo de partículas não coincidiu com a concentração máxima dos HPAs e derivados. No dia 11/ago, entretanto, ocorreu a segunda maior concentração total de nitro- e oxi-HPAs no material particulado total.

O filtros carregados com material particulado de Ourinhos foram divididos entre os vários grupos integrantes do projeto temático. Uma parte destes filtros foi submetida a análise de levoglucosano, um monossacarídeo considerado marcador de queima de biomassa, sendo que os resultados reportados (URBAN et al., 2012) mostraram que no dia 17/ago ocorreu a menor concentração de levoglucosano, indicando uma pequena contribuição de queima de biomassa nas amostras deste dia. Dentre as amostras de 24 h, a concentração máxima de levoglucosano ocorreu em 11/ago (cerca de 250 ng.m⁻³), e valores próximos a este foram obtidos para as amostras de 12, 19 e 24/ago. As amostras de 26 e 27/ago apresentaram concentrações menores, mas ainda assim significativas. Estes dados de Ourinhos indicam, portanto, que houve uma contribuição da queima de biomassa na composição orgânica da maior parte das amostras de material particulado total e também na amostra coletada em diferentes tamanhos de partículas.

4.2.8. Considerações Parciais - Ourinhos

Analisando-se as Figuras 06, 10 e 14 é possível observar que a amostra de material particulado total de 17/ago apresentou baixas concentrações de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs. Neste dia, o número de partículas também foi significativamente menor que nos outros dias de coleta.

Para os HPAs, as amostras de 12/ago e 26/ago foram as que apresentaram o maior número de compostos identificados e maior concentração total de HPAs.

Quanto aos nitro-HPAs, o 9-nitroantraceno foi o único encontrado em todas as amostras de material particulado total. Assim como ocorreu para os

HPAs, as amostras 12/ago e 26/ago foram as que apresentaram maior número de compostos detectados, embora a maior concentração total de nitro-HPAs tenha ocorrido para a amostra de 24/ago.

Com relação aos oxi-HPAs, o composto benzantrona foi detectado em maior quantidade que os outros dois estudados para cinco das seis amostras de material particulado total. Esse comportamento é mais pronunciado nas amostras de 11 e 26/ago.

Importante observar que a amostra de 12/ago destacou-se quanto à concentração dos compostos para os HPAs e nesta mesma amostra foi identificado o maior número de compostos da classe dos nitro-HPAs. É importante considerar que dentre as seis amostras analisadas, esta foi a de menor tempo de amostragem. Deve-se observar, entretanto, que esta amostra foi a única coletada predominantemente em período noturno, entre 17h00min e 9h30min do dia seguinte. Assim, o maior número de compostos encontrados nesta amostra, apesar do menor tempo de coleta, pode ser consequência de queimadas, uma vez que estas ocorrem predominantemente no período noturno.

Quanto ao material particulado em diferentes tamanhos de partículas, as três classes de compostos apresentaram comportamentos distintos.

Para os HPAs, o estágio 5 (0,95 a 0,49 μm) apresentou em geral baixas concentrações dos compostos, ao passo que estágio 6, de partículas mais finas, apresentou concentrações maiores.

Já os nitro-HPAs apresentaram maiores concentrações nos estágios 4 e 5, enquanto o estágio 6 apresentou concentrações mais baixas.

Para os oxi-HPAs não é possível afirmar que determinado tamanho de partícula apresente as maiores concentrações como um todo, já que os compostos se comportam de modo distinto. A 9-fluorenona e a 9,10-antraquinona parecem estar mais associadas às partículas maiores, ao passo que a benzantrona parece estar mais associada às partículas menores.

Os dados de número de partículas, em conjunto com os resultados de concentração de levoglucosano, indicam que a queima de biomassa é uma possível fonte do material particulado analisado e, portanto, dos compostos estudados.

4.3. Resultados de concentrações em Araraquara

4.3.1. Análise de HPAs - Diurno x Noturno

A Tabela 15 mostra os resultados de concentrações de HPAs obtidos para as amostras de Araraquara. Dentre as amostras analisadas, a única em que todos os HPAs estudados foram detectados foi a de 27 de maio, período noturno, na qual os seguintes compostos apresentaram maior concentração: benzo(b)fluoranteno ($16,0 \text{ ng.m}^{-3}$), fluoranteno ($12,68 \text{ ng.m}^{-3}$), benzo(a)antraceno ($12,5 \text{ ng.m}^{-3}$), pireno ($5,57 \text{ ng.m}^{-3}$), criseno ($3,13 \text{ ng.m}^{-3}$), fenantreno ($1,32 \text{ ng.m}^{-3}$) e benzo(a)pireno ($1,21 \text{ ng.m}^{-3}$), e consequentemente o maior valor de HPAs total ($53,3 \text{ ng.m}^{-3}$).

Com exceção dos compostos acenafteno, fluoreno e antraceno, todos os outros HPAs estudados foram detectados em pelo menos 62% das amostras estudadas.

A Figura 19 mostra as concentrações individuais dos compostos mais abundantes nos períodos diurnos e noturnos. As amostras de 21/jun, 24/jun e 17/set não foram inseridas nestas figuras, pois para estes dias só foram realizadas coletas em um dos períodos (apenas diurno para 21/jun e 17/set, apenas noturno para 24/jun).

Tabela 15. Concentração dos HPAs nas amostras de Araraquara

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)															
	Mai/2010								Jun/2010							
	25 D	25 N	27 D	27 N	08 D	08 N	10 D	10 N	15 D	15 N	17 D	17 N	21 D	22 D	22 N	24 N
Nap	nd	0,038	0,081	0,14	0,10	0,072	0,098	nd	0,14	nd	0,13	0,21	0,17	0,10	0,051	nd
Acy	0,42	nd	0,211	0,23	0,28	0,16	0,226	0,12	0,26	0,13	0,28	0,24	0,26	0,23	0,11	nd
Ace	nd	nd	Nd	0,37	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd
Flu	0,14	nd	nd	0,097	nd	0,042	nd	0,036	0,069	nd	0,068	nd	0,077	nd	nd	nd
Phe	0,32	0,13	0,13	1,32	0,18	0,28	0,237	0,16	0,29	nd	0,25	0,43	0,29	0,095	0,077	0,063
Ant	nd	0,038	nd	0,23	nd	0,046	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd
Fla	0,44	0,52	0,15	12,7	0,084	1,59	0,456	0,48	0,41	0,21	0,45	0,77	0,49	0,51	0,14	0,094
Pyr	0,42	0,24	0,17	5,57	0,21	0,63	0,204	0,20	0,25	0,11	0,27	0,28	0,26	0,29	0,11	0,10
BaA	0,08	0,099	0,055	12,3	0,056	Nd	0,107	0,18	0,18	0,12	0,22	0,24	0,13	0,16	0,11	0,027
Chr	0,17	0,16	0,096	3,13	0,11	0,84	0,199	0,32	0,17	0,13	0,15	0,25	0,14	0,12	0,14	0,063
BbF	0,28	0,36	0,23	16,0	0,19	2,83	0,504	1,44	0,21	0,54	0,31	0,76	0,14	0,21	0,84	0,20
BaP	0,17	0,31	0,095	1,21	nd	0,35	0,456	0,12	0,085	0,089	0,018	0,080	0,087	0,087	0,13	0,064
Σ HPA	2,45	1,90	1,22	53,3	1,22	6,85	2,49	3,07	2,06	1,34	2,14	3,27	2,04	1,81	1,75	0,61

nd = não detectado; LD = limite de detecção

Cont. tabela 15. Concentração dos HPAs nas amostras de Araraquara

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)											
	Jul/2010											
	01 D	01 N	13 D	13 N	20 D	20 N	22 D	22 N	27 D	27 N	29 D	29 N
Nap	0,11	0,48	nd	nd	0,06	0,10	0,12	nd	nd	0,04	Nd	0,10
Acy	0,30	0,60	nd	nd	0,21	0,22	0,43	0,10	0,17	0,10	0,17	0,23
Ace	nd	0,25	nd	nd	nd	0,15	Nd	nd	nd	nd	Nd	0,15
Flu	nd	0,11	nd	nd	0,05	0,05	0,09	0,03	nd	nd	Nd	0,05
Phe	0,24	1,24	0,13	0,07	0,24	0,35	0,96	0,32	0,11	0,11	0,19	0,42
Ant	nd	0,08	nd	nd	0,08	0,06	0,11	0,05	nd	0,03	Nd	0,06
Fla	0,40	4,08	0,04	nd	0,51	0,71	1,45	0,63	0,11	0,19	0,34	1,18
Pyr	0,29	1,53	0,20	nd	0,26	0,26	0,56	0,27	0,14	0,11	0,21	0,47
BaA	nd	0,40	nd	nd	0,19	0,12	0,32	0,13	> LD	0,08	0,08	0,27
Chr	nd	0,13	nd	nd	0,11	0,11	0,14	0,09	nd	0,08	0,07	0,21
BbF	0,28	1,45	nd	nd	0,29	0,42	0,34	0,23	nd	0,32	0,18	0,89
BaP	nd	0,19	nd	nd	> LD	> LD	> LD	> LD	nd	> LD	Nd	0,09
Σ HPA	1,63	10,5	0,37	0,07	2,00	2,54	4,53	1,84	0,54	1,07	1,24	4,11

nd = não detectado; LD = limite de detecção

Cont. tabela 15. Concentração dos HPAs nas amostras de Araraquara

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)										
	Set/2010				Dez/2010			Fev/2011			
	16	17 D	23	24	02	09	01	09	14	16	21
Nap	0,18	0,23	0,05	0,03	0,03	0,06	0,02	0,04	nd	nd	nd
Acy	0,27	0,41	nd	0,08	nd	0,10	nd	nd	nd	nd	nd
Ace	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Flu	0,06	0,10	nd	nd	nd	0,03	0,02	nd	nd	nd	nd
Phe	0,71	0,97	nd	0,10	0,04	0,17	nd	0,10	0,06	nd	nd
Ant	0,08	0,14	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd
Fla	1,56	0,99	0,04	0,12	0,01	0,27	nd	0,06	0,04	nd	nd
Pyr	0,58	0,49	0,10	0,08	0,05	0,12	0,004	0,10	nd	nd	0,06
BaA	0,20	0,23	nd	0,02	nd	0,08	nd	nd	nd	nd	> LD
Chr	0,33	0,16	nd	0,04	nd	0,07	nd	nd	nd	nd	0,04
BbF	1,07	0,25	0,14	0,07	nd	0,22	nd	nd	nd	nd	nd
BaP	0,15	> LD	nd	> LD	nd	> LD	nd	nd	nd	nd	nd
Σ HPA	5,19	3,96	0,32	0,58	0,13	1,16	0,06	0,30	0,10	-	0,10

nd = não detectado; LD = limite de detecção

Figura 19. Perfis diurnos e noturnos dos HPAs - Araraquara

—●— Diurno
—■— Noturno

Na Figura 19 pode-se observar que as concentrações dos HPAs apresentam, de forma geral, valores maiores no período noturno. Observa-se, ainda, que os perfis individuais são semelhantes, com a primeira máxima para amostra de 27 de maio, noturno, e uma segunda máxima para a amostra de 01 de julho, também no período noturno.

A similaridade entre os perfis dos HPAs no período noturno sugere que os mesmos são oriundos de uma mesma fonte de emissão.

O período diurno apresentou concentrações de HPAs mais baixas, sendo que a maioria não ultrapassa $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$.

As médias das concentrações dos compostos mais abundantes no período diurno e noturno encontram-se na Figura 20, na qual é possível observar que as médias noturnas são maiores que as diurnas para a maioria dos compostos.

Figura 20. Concentração média (ng.m^{-3}) dos HPAs mais recorrentes encontrados no período diurno e noturno.

As queimadas nos canaviais ocorrem no período noturno devido às restrições através de legislação, visando a eliminação gradativa da queima da palha da cana. A resolução nº 22 de 30 de maio de 2011 da Secretaria do Meio Ambiente proíbe a queima da palha da cana-de-açúcar no período das 06h00min às 20h00min. No período da coleta destas amostras, ano de 2010, tal resolução ainda não havia sido publicada. Entretanto, o decreto nº 47.700, de 11 de março de 2003, já previa uma série de restrições à prática da queima

nos canaviais, sendo uma delas a realização da queima preferencialmente no período noturno, compreendido entre o pôr e o nascer do sol, de modo a evitar os períodos de temperatura mais elevada e facilitar a dispersão dos poluentes. Desse modo, os compostos cujas concentrações são maiores à noite podem ter como fonte principal a queima da palha da cana, já que no período noturno o tráfego de veículos é consideravelmente reduzido.

Segundo SIMONEIT (2002) as espécies mais abundantes emitidas pela queima de espécies gramíneas, da qual a palha da cana faz parte, são fenantreno, fluoranteno e pireno, além de antraceno e benzo(a)antraceno em menores quantidades. ANDRADE et al. (2010) utilizaram análise de componentes principais para identificar as principais fontes de emissão de HPA em Araraquara, e encontraram contribuição significativa de fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno oriundos de uma mesma fonte, atribuída à queima de cana-de-açúcar.

No presente trabalho, os HPAs encontrados em concentrações maiores foram benzo(b)fluoranteno, fluoranteno, pireno, criseno e fenantreno, os mesmos compostos observados nos trabalhos citados anteriormente.

4.3.2. HPAs - Safra x entressafra

Com o intuito de investigar a concentração dos compostos estudados quando não há influência da queima da cana, foram analisadas amostras de dezembro/2010 e fevereiro/2011 (coleta de 24h), período que corresponde à entressafra da cana-de-açúcar, e também amostras de setembro/2010 (coleta 24h), período de safra.

A Figura 21 mostra as médias das concentrações de HPAs obtidas para os períodos de safra e entressafra. O composto acenafteno não foi detectado em nenhuma das amostras de 24 horas (safra e entressafra). O antraceno foi detectado em apenas uma amostra de safra e uma de entressafra, ao passo que o benzo(a)pireno foi detectado em apenas uma amostra de entressafra. Por estes motivos, os três compostos mencionados não estão representados na Figura 21.

Figura 21. Concentrações médias dos HPAs nos períodos de safra e entressafra.

Todos as médias foram maiores para o período de safra, apontando para a influência das queimadas de cana na concentração destes compostos.

Comparando as médias de concentração dos HPAs entre os períodos de safra e entressafra, observa-se para o fluoranteno um valor seis vezes maior no período de safra, sendo este o composto que apresentou maior diferença comparando-se safra e entressafra. As concentrações de fluoranteno aparentam ser fortemente influenciadas pelas queimadas da cana-de-açúcar, assim como os compostos fenantreno e pireno, que apresentaram concentrações médias quatro vezes maiores no período de safra comparado ao de entressafra.

4.3.3. Análise de Nitro-HPAs - Diurno x Noturno

As concentrações obtidas para os nitro-HPAs estão na Tabela 16. Em nenhuma das amostras foram encontrados todos os nitro-HPAs estudados e, de modo geral, poucos compostos desta classe foram detectados.

O 1-nitronaftaleno não foi detectado em nenhuma amostra, já os compostos 1-nitropireno, 6-nitrocriseno e 2-nitrofluoreno foram detectados em apenas uma delas. Sabe-se que os nitro-HPAs podem sofrer degradação por fotólise (TEIXEIRA et al., 2011), sendo este o principal mecanismo de remoção destes compostos da atmosfera. Portanto, esta pode ser uma das causas da baixa ocorrência dos nitro-HPAs nas amostras estudadas.

Tabela 16. Concentração dos nitro-HPAs nas amostras de Araraquara – 2010/2011

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)															
	Mai/2010								Jun/2010							
	25 D	25 N	27 D	27 N	08 D	08 N	10 D	10 N	15 D	15 N	17 D	17 N	21 D	22 D	22 N	24 N
1-NNap	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NNap	nd	0,198	nd	1,30	0,623	0,194	nd	0,332	0,489	0,097	0,378	0,169	1,82	1,75	0,897	0,163
2-NFlu	nd	nd	nd	3,24	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9-NAnt	nd	0,630	nd	1,52	nd	1,15	nd	0,259	nd	0,216	nd	0,212	nd	nd	0,178	nd
9-NPhe	1,43	0,439	1,24	5,97	1,55	0,918	1,75	0,345	4,20	0,848	1,15	0,306	0,175	0,284	0,092	nd
2-NFla	0,642	0,427	0,227	2,27	nd	3,403	0,301	0,642	nd	0,442	0,168	0,250	nd	0,246	0,418	nd
3-NFla	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,610	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,318	nd
1-NPyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NPyr	nd	nd	nd	0,515	nd	0,383	nd	0,148	nd	0,158	nd	0,125	nd	nd	0,126	nd
7-NBaA	nd	nd	nd	nd	0,750	1,658	0,357	0,630	nd	0,525	1,014	0,136	nd	nd	0,071	nd
6-NChr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ Nitro-HPA	2,08	1,69	1,47	14,8	2,92	7,71	2,41	2,97	4,69	2,29	2,71	1,20	1,99	2,28	2,10	0,163

nd = não detectado

Cont. Tabela 16. Concentração dos nitro-HPAs nas amostras de Araraquara 2010-2011

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)											
	Jul/2010											
	01 D	01 N	13 D	13 N	20 D	20 N	22 D	22 N	27 D	27 N	29 D	29 N
1-NNap	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NNap	nd	nd	nd	nd	0,500	0,093	0,374	0,095	0,218	nd	nd	nd
2-NFlu	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd
9-NAnt	nd	nd	nd	nd	nd	0,196	Nd	0,191	nd	nd	nd	0,976
9-NPhe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	0,787	nd	nd
2-NFla	nd	0,761	nd	nd	0,496	0,135	0,263	0,198	nd	nd	0,282	0,330
3-NFla	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	0,990	nd	nd
1-NPyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	0,427	nd	nd
2-NPyr	nd	0,179	nd	nd	0,193	nd	0,182	0,096	nd	nd	nd	0,165
7-NBaA	nd	0,516	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	0,148	nd	nd
6-NChr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	0,301	nd	nd
Σ Nitro-HPA	-	1,46	-	-	1,19	0,42	0,82	0,58	0,22	2,65	0,28	1,47

nd = não detectado

Cont. Tabela 16. Concentração dos nitro-HPAs nas amostras de Araraquara 2010-2011

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)										
	Set/2010				Dez/2010			Fev/2011			
	16	17	23	24	02	09	01	09	14	16	21
	D										
1-NNap	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NNap	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NFlu	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9-NAnt	1,39	nd	2,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9-NPhe	0,752	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NFla	2,77	nd	0,442	0,133	nd	0,234	nd	nd	nd	nd	nd
3-NFla	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-NPyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-NPyr	0,346	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7-NBaA	nd	0,292	0,397	nd	0,070	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6-NChr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ Nitro-HPA	5,26	0,29	2,89	0,13	0,07	0,23	-	-	-	-	-

nd = não detectado

Assim como observado para os HPAs, a amostra 27/mai noturna foi a responsável pelas maiores concentrações de mais de um composto: 9-nitrofenantreno ($5,97 \text{ ng.m}^{-3}$), 2-nitrofluoreno ($3,24 \text{ ng.m}^{-3}$), 2-nitropireno ($0,515 \text{ ng.m}^{-3}$) e 9-nitroantraceno ($1,51 \text{ ng.m}^{-3}$). O maior somatório de nitro-HPAs também ocorreu nesta amostra ($14,8 \text{ ng.m}^{-3}$). É provável, portanto, que ao menos alguns nitro-HPAs sejam originados pela mesma fonte de emissão que os HPAs, no caso, a queima da cana.

Os compostos 2-nitropireno e 7-nitrobenzo(a)antraceno foram detectados predominantemente em amostras coletadas no período noturno. Já o composto 9-nitroantraceno não foi detectado em nenhuma amostra de período diurno, só noturno.

As principais fontes de nitro-HPAs são emissões veiculares e formações *in situ*. Esta última pode ocorrer via reações entre os HPA precursores e radicais $\text{OH}\cdot$ durante o dia (pois as concentrações de radicais $\text{OH}\cdot$ são muito baixas à noite) ou radicais $\text{NO}_3\cdot$ durante a noite (uma vez que os radicais $\text{NO}_3\cdot$ são prontamente degradados por fotólise durante o dia) (AMADOR-MUÑOZ et al., 2011).

Os compostos 1-nitropireno e 3-nitrofluoranteno são considerados marcadores de emissões diretas de motores movidos a diesel (TEIXEIRA et al., 2011; TSAKAS; SITARAS; SISKOS, 2010). Estes dois compostos foram detectados em poucas amostras, o 1-nitropireno apenas na amostra 27/jul noturna, e o 3-nitrofluoranteno apenas nas amostras 27/jul e 10/06, ambas noturnas. Assim, a baixa ocorrência destes dois compostos pode indicar pouca contribuição de emissões veiculares.

Os compostos 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno são reconhecidamente de formação secundária, ou seja, não são emitidos diretamente mas formados na atmosfera através de reações entre o respectivo HPA precursor e agentes nitrantes (WANG et al., 2011). A ocorrência destes compostos nas amostras indica portanto, processos de formação *in situ* para os nitro-HPAs.

Sabe-se que durante o dia a formação de 2-nitrofluoranteno se dá através da reação entre o fluoranteno e radicais $\text{OH}\cdot$ em presença de NO_2 , ao passo que durante o período noturno o 2-nitrofluoranteno é formado através de reação entre fluoranteno e radicais $\text{NO}_3\cdot$ (WANG et al., 2011). A região

estudada apresenta grande disponibilidade de NO_x na atmosfera (MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008), o que pode contribuir para a formação *in situ* de nitro-HPAs.

De modo análogo ao 2-nitrofluoranteno, o 2-nitropireno é formado durante o dia pela reação entre o pireno e radicais OH· em presença de NO₂ e durante a noite através da reação entre o pireno e radicais NO₃·. Esta última reação, entretanto, forma quantidades insignificantes de 2-nitropireno (WANG et al., 2011), de modo que a formação de 2-nitropireno ocorre predominantemente durante o dia.

No presente trabalho, o 2-nitrofluoranteno foi detectado em amostras tanto diurnas quanto noturnas, mas o 2-nitropireno foi detectado predominantemente no período noturno (apenas duas amostras de período diurno). Este fato sugere que o 2-nitropireno tenha sido rapidamente removido durante o dia, provavelmente por fotólise, com pequenas quantidades remanescentes na atmosfera durante o período das amostragens noturnas (entre 20h00min e 06h30min).

A Figura 22 mostra as concentrações individuais de nitro-HPAs obtidas para os períodos diurnos e noturnos. Em contraste com os HPAs, observa-se falta de similaridade entre os perfis individuais dos compostos nitrados, em especial para o período diurno.

As concentrações de nitro-HPAs, em alguns casos, foram maiores no período diurno, embora apenas 9-nitrofenantreno, 2-nitrofluoranteno e 2-nitronaftaleno tenham sido detectados em várias amostras diurnas. Estes perfis contrastantes refletem o fato de que os nitro-HPAs, diferentemente dos HPAs, podem ser produzidos na atmosfera como poluentes secundários.

Figura 22. Perfis diurnos e noturnos dos nitro-HPAs - Araraquara

A Figura 23 apresenta as concentrações médias dos nitro-HPAs detectados em um maior número de amostras, nos períodos diurno e noturno. Pode-se observar que 9-nitrofenantreno, 2-nitronaftaleno e 7-nitrobenzo(a)antraceno apresentaram maiores médias no período diurno.

Figura 23. Concentração média (ng.m⁻³) dos nitro-HPAs mais recorrentes nos períodos diurno e noturno.

4.3.4. Nitro-HPAs - Safra x entressafra

No período de safra as maiores concentrações individuais de nitro-HPA ocorreram para 2-nitrofluoranteno (2,77 ng.m⁻³ em 16/set) e 9-nitroantraceno (2,05 ng.m⁻³ em 23/set). Neste período foram detectados os compostos 9-nitroantraceno, 9-nitrofenantreno, 2-nitrofluoranteno, 2-nitropireno e 7-nitrobenzo(a)antraceno.

Nas amostras de entressafra, entretanto, apenas dois compostos foram detectados: 2-nitrofluoranteno (0,234 ng.m⁻³ em 09/dez) e 7-nitrobenzo(a)antraceno (0,070 ng.m⁻³ em 02/dez). O 2-nitrofluoranteno apresentou concentração no período de safra cinco vezes maior que no período de entressafra, ao passo que 7-nitrobenzo(a)antraceno apresentou concentração seis vezes maior no período de safra. Os dados sugerem, de modo geral, baixas concentrações de nitro-HPAs nos períodos de entressafra.

A Figura 24 mostra as concentrações totais de nitro-HPA em cada período.

Figura 24. Concentração total de nitro-HPAs nos períodos de safrá (setembro) e entressafrá (dezembro e fevereiro).

4.3.5. Análise de Oxi-HPAs - Diurno x Noturno

As faixas de concentração dos oxi-HPAs nas amostras analisadas foi de 0,153 a 1,42 ng.m⁻³ de 9-fluorenona, 0,226 a 4,54 ng.m⁻³ de 9,10-antraquinona, e 0,233 a 4,10 ng.m⁻³ de benzantrona. Os resultados encontram-se na Tabela 17.

Os compostos 9-fluorenona e 9,10-antraquinona apresentaram concentrações máximas em amostras diurnas – 17/set e 29/jul (1,42 e 4,54 ng.m⁻³) - respectivamente. Já a benzantrona apresentou sua concentração máxima em uma amostra noturna – 10/jun (4,10 ng.m⁻³).

O máximo valor de somatório de oxi-HPAs ocorreu na amostra 17/set - diurno (8,61 ng.m⁻³), seguido pela amostra 29/jul - diurno (6,17 ng.m⁻³)

Tabela 17. Concentração dos oxi-HPAs nas amostras de Araraquara - 2010/2011

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)															
	Mai/2010								Jun/2010							
	25/05 D	25/05 N	27/05 D	27/05 N	08/06 D	08/06 N	10/06 D	10/06 N	15/06 D	15/06 N	17/06 D	17/06 N	21/06 D	22/06 D	22/06 N	24/06 N
9-Flu	nd	0,299	0,303	nd	0,248	0,266	0,294	0,556	0,599	0,578	nd	0,181	0,567	0,365	0,153	0,229
9,10-Ant	nd	0,719	1,00	nd	0,516	1,08	0,964	1,35	2,99	1,88	0,734	0,280	0,872	0,514	0,226	0,315
Benz	nd	1,44	0,451	2,44	nd	1,08	0,381	4,10	0,591	2,38	0,371	0,233	0,590	0,413	0,634	0,525
Σ Oxi-HPA	-	2,46	1,76	2,44	0,764	2,42	1,64	6,00	4,18	4,84	1,10	0,694	2,03	1,29	1,01	1,07

Cont. Tabela 17. Concentração dos oxi-HPAs nas amostras de Araraquara - 2010/2011

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)													
	Jul/2010													
	01 D	01 N	13 D	13 N	20 D	20 N	22 D	22 N	27 D	27 N	29 D	29 N		
9-Flu	Nd	0,585	nd	nd	0,154	0,417	0,456	0,394	0,462	0,166	0,627	0,201		
9-Ant	0,825	2,09	0,637	0,371	0,122	1,96	2,54	1,05	0,976	1,16	4,54	1,32		
Bzo	0,372	1,02	nd	nd	0,268	1,29	1,06	1,78	0,46	1,16	1,00	0,819		
Σ Oxi-HPA	1,20	3,70	0,637	0,371	0,544	3,67	4,06	3,22	1,90	2,49	6,17	2,34		

Cont. Tabela 17. Concentração dos oxi-HPAs nas amostras de Araraquara - 2010/2011

Composto	Concentração (ng.m ⁻³)											
	Set/2010				Dez/2010				Fev/2011			
	16	17 D	23	24	02	09	01	09	14	16	21	
9-Flu	nd	1,42	0,245	nd	Nd	nd	0,057	0,128	Nd	nd	nd	
9-Ant	0,353	4,22	0,552	0,107	0,167	nd	0,138	0,218	0,147	0,136	0,087	
Bzo	0,184	2,96	0,418	0,111	Nd	nd	Nd	0,209	nd	nd	nd	
Σ Oxi-HPA	0,537	8,61	1,22	0,218	0,167	-	0,195	0,555	0,147	0,136	0,087	

nd = não detectado

A Figura 25 mostra as médias das concentrações de oxi-HPAs nos períodos noturno e diurno. Pode-se observar que a benzantrona apresenta maiores valores no período noturno, ao passo que 9-fluorenona e a 9,10-antraquinona apresentam maiores valores no período diurno.

Figura 25. Concentração média (ng.m⁻³) dos oxi-HPAs nos períodos diurno e noturno.

Comparando-se os perfis dos oxi-HPAs (Figura 26), observa-se que a benzantrona geralmente ocorre em maior concentração no período noturno. As únicas exceções a este comportamento ocorreram nas amostra 17/jun e 29/jul na qual a concentração no período diurno foi ligeiramente maior. É importante salientar que no dia 17 de setembro não houve coleta no período noturno e, por este motivo, na Figura 26 esta amostra não está representada, já que não haveria como comparar os períodos diurno e noturno.

Os perfis de 9-fluorenona e 9,10-antraquinona, por outro lado, não apresentaram uma clara predominância por período diurno ou noturno.

Figura 26. Perfis diurnos e noturnos dos oxi-HPAs – Araraquara

--●-- Diurno
--■-- Noturno

Os perfis dos oxi-HPAs se mostraram diferentes para os três compostos e também diferentes dos perfis dos HPAs. Os oxi-HPAs também não apresentaram clara associação com a queima da cana-de-açúcar, a exemplo, a amostra de 27/mai, noturna, não apresentou máxima concentração para nenhum dos três oxi-HPAs.

Estudos indicam que a benzantrona tem origem primária e ainda não se conhece um HPA que poderia ser eventualmente um precursor deste composto (KOJIMA et al., 2010b).

Já a 9-fluorenona e a 9,10-antraquinona, além de serem formadas diretamente da queima, também podem ser formadas a partir dos HPAs precursores, fluoreno e antraceno, respectivamente (KOJIMA et al., 2010b).

Os diferentes perfis obtidos para os oxi-HPAs podem indicar diferentes fontes de emissão e/ou mecanismos de formação.

Estudos em laboratório sobre material particulado emitido pela queima da palha da cana-de-açúcar, realizado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (DIAS, 2011) confirmam a emissão destes três compostos.

Na queima em laboratório, a razão entre os fatores de emissão de 9-fluorenona / fluorenona foi 49,5 e entre 9,10-antraquinona e antraceno foi 34,7, evidenciando que os oxi-HPAs são emitidos em maior quantidade do que seus HPAs precursores.

4.3.6. Oxi-HPAs - Safra x entressafra

No período de dezembro a fevereiro observou-se baixas concentrações de oxi-HPA, sendo que 9-fluorenona e benzantrona não foram detectados na maioria das amostras deste período. A Figura 27 mostra as médias de concentração de cada composto no período de safra e entressafra, exceto para 9-fluorenona (safra) e benzantrona (entressafra), que correspondem a um único valor (foram detectados em apenas uma amostra).

Figura 27. Concentrações médias dos oxi-HPAs nos períodos de safra e entressafra.

As concentrações médias dos oxi-HPAs foram maiores durante o período de safra para os três compostos. A 9-fluorenona apresentou concentração média três vezes maior no período de safra; ao passo que 9,10-antraquinona apresentou concentração duas vezes maior. Para a benzantrona, as médias de safra e entressafra foram próximas. As concentrações de 9-fluorenona e

9,10-antraquinona parecem ser mais influenciadas pela queima da cana do que a de benzantrona. É preciso considerar, entretanto, que a benzantrona foi detectada em apenas uma amostra de entressafra, fato que pode indicar baixa ocorrência do composto no período em questão.

4.3.7. Estudos de Correlação - Araraquara

Os resultados das amostras diurnas e noturnas foram analisados quanto às possíveis correlações. A Tabela 18 a seguir mostra os coeficientes de correlação obtidos de Pearson (r) para os HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs presentes na maioria das amostras.. Para estabelecer se a coeficiente de correlação de Pearson indica uma correlação significativa, calculou-se o valor de $t = r \cdot \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}}$ e o mesmo foi comparado ao valor tabelado para $n-2$ graus de liberdade. A correlação foi considerada significativa (valores em negrito) quando $|t|_{\text{calculado}} > |t|_{\text{tabelado}}$ para níveis de significância $\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,10$, duas caudas (TRIOLA, 2008).

Tabela 18. Matriz de correlação entre os HPA, nitro-HPA e oxi-HPA coletados entre maio e julho de 2010.

Os valores em negrito correspondem às correlações significativas obtidas ($\alpha = 0,05$; * $\alpha = 0,10$)

	Nap	Acy	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BaP	9-Flu	9-Ant	Bzo
Diurno													
2-NNap	0,33	-0,14	-0,25	-	-0,03	0,03	-0,40	-0,21	-0,70*	0,64	0,18	-0,29	-0,10
9-NPhe	0,08	0,04	0,37	-	-0,13	-0,13	0,13	0,39	0,13	0,10	0,32	0,89	0,34
2-NFla	-0,78*	0,36	0,01	-	-0,06	0,26	-0,23	0,20	0,03	0,24	-0,57*	-0,18	-0,21
9-Flu	0,95	0,52	0,65	-	0,42	0,51	0,33	0,25	-0,20	-0,25	-	-	-
9-Ant	0,77	0,31	0,57	-	0,43	0,43	0,18	-0,04	-0,17	-0,07	-	-	-
Bzo	0,82	0,63	0,78	-	0,55*	0,64	0,33	0,12	-0,14	-0,06	-	-	-
Noturno													
2-NNap	-0,02	0,20	0,66 *	0,98	0,78	0,79	0,81	0,78	0,81	0,76	-0,42	-0,47	0,15
9-NAnt	-0,05	0,49	0,69	0,66	0,75	0,75	0,82	0,79	0,75	0,78	-0,36	0,01	0,01
9-NPhe	0,25	0,58	0,96	1,00	0,99	0,99	0,99	0,97	0,98	0,97	0,24	0,72 *	0,26
2-NFla	-0,12	0,01	0,30	0,38	0,51	0,51	0,96	0,65	0,58*	0,60	-0,10	-0,01	0,08
2-NPyr	-0,14	0,08	0,55	0,75	0,83	0,83	0,98	0,91	0,88	0,92	-0,08	0,16	0,15
7-NBaA	-0,23	0,02	0,06	-0,03	0,29	0,30	0,36	0,91	0,91	0,89	0,22	0,29	0,19
9-Flu	0,73	0,36	0,56	0,80	0,40	0,39	0,33	-0,06	0,13	0,01	-	-	-
9-Ant	0,46	0,45	0,65	0,81	0,50*	0,48	0,42	-0,03	0,16	0,09	-	-	-
Bzo	-0,14	-0,26	0,12	0,77	0,23	0,24	0,28	0,30	0,30	0,28	-	-	-

A alta correlação obtida entre compostos ($r > 0,50$) é um indicativo de fontes em comum (VASCONCELLOS et al., 1998).

As amostras diurnas apresentaram poucas correlações entre HPAs e nitro-HPAs: 2-nitronaftaleno está correlacionado com benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno ($r = -0,70$ e $0,64$ respectivamente); e naftaleno está correlacionado com 2-nitrofluoranteno ($r = -0,78$). Um maior número de correlações foi encontrado entre HPAs e oxi-HPAs para este período: tanto naftaleno quanto fenantreno estão correlacionados com os três oxi-HPAs estudados, ao passo que benzantrona apresentou correlação significativa com naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno e pireno. Apenas duas correlações foram observadas entre nitro- e oxi-HPA durante o dia: 9-fluorenona e 2-nitrofluoranteno ($r = -0,57$); e 9,10-antraquinona e 9-nitrofenantreno ($r = 0,89$).

No período noturno foram observadas altas correlações em um grande número de compostos, especialmente entre HPAs e nitro-HPAs: 2-nitronaftaleno, 9-nitroantraceno, 9-nitrofenantreno, 2-nitrofluoranteno, 2-nitropireno e 7-nitrobenzo(a)antraceno apresentaram, em geral, alta correlação com os HPAs de três ou mais anéis como fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno ($r = 0,59$ a $1,00$). Tanto o 9-nitroantraceno quanto o 7-nitrobenzo(a)antraceno são oriundos principalmente de emissões antrópicas diretas (DI FILIPPO et al., 2010), o que sugere a queima de biomassa como provável fonte destes dois compostos à noite.

Ainda no período noturno, houve correlações também entre HPAs e oxi-HPAs: 9-fluorenona apresentou correlação com naftaleno, fenantreno e antraceno ($r = 0,73$, $0,56$ e $0,80$ respectivamente). 9,10-antraquinona está correlacionada com fenantreno, antraceno e fluoranteno ($r = 0,65$, $0,81$ e $0,50$ respectivamente) e benzantrona apresentou correlação apenas com antraceno ($r = 0,77$). Conforme já mencionado, benzantrona, 9-fluorenona e 9,10-antraquinona foram identificados no material particulado coletado diretamente da queima da palha da cana de açúcar em laboratório (DIAS, 2011). Deste modo, as correlações indicam a queima da cana como principal origem destes oxi-HPA durante a noite.

Apenas uma correlação foi obtida entre nitro- e oxi-HPA no período noturno: 9,10-antraquinona e 9-nitrofenantreno ($r = 0,72$).

A correlação entre fenantreno e 9-fluorenona, tanto em amostras diurnas quanto noturnas, pode ser explicada pela formação de 9-fluorenona através de reações em fase gasosa envolvendo fenantreno, NO_x e radicais ·OH durante o dia ou radicais ·NO₃ durante o período noturno (AREY; ATKINSON, 2003; WANG; ATKINSON; AREY, 2007).

Reações entre fenantreno, NO_x e radicais ·OH também podem produzir 9-nitrofenantreno, entre outros compostos (LEE; LANE, 2010). Não foi observada correlação entre as concentrações destes dois compostos durante o dia, ao passo que alta correlação foi observada no período noturno ($r = 0,96$). Dado que os radicais ·OH são ausentes à noite, é provável que o 9-nitrofenantreno nestas amostras seja originado de emissões diretas, como proposto por VALLE-HERNÁNDEZ et al. (2010). Portanto, fenantreno e 9-nitrofenantreno provavelmente foram emitidos de uma fonte em comum.

Altas correlações foram encontradas entre 9-nitrofenantreno e 9,10-antraquinona, tanto no período diurno ($r = 0,89$) quanto no noturno ($r = 0,72$). Possíveis fontes destes compostos durante o dia são reações fotoquímicas envolvendo NO_x radicais ·OH (HELMIG; HARGER, 1994; LEE; LANE, 2010). No período noturno, entretanto, a fonte provável é a queima de biomassa, já que ambos os compostos podem ser emitidos diretamente (DIAS, 2011; VALLE-HERNÁNDEZ et al., 2010).

É importante notar que os oxi-HPAs apresentam maior tempo de vida na atmosfera que os HPAs e os nitro-HPAs. KALBERER et al. (2004) reportam tempos de vida de <0,5-3,3 h para HPA, ao passo que RAVINDRA, SOKHI e VANGRIEKEN (2008) mediram tempos de meia-vida de 0,2-21h para estes compostos, dependendo da presença de oxidantes. KAMEDA (2011) reportou tempos de vida na atmosfera de 0,5-22h para nitro-HPAs e 4,5-35h para oxi-HPAs. Os tempos de residência atmosférica maiores dos oxi-HPAs, comparados aos nitro-HPAs e HPAs poderia então reduzir a contribuição relativa de emissões mais recentes destes últimos, reduzindo, portanto, as correlações entre os oxi-HPAs e estas duas classes que apresentam menores tempos de vida.

4.3.8. Número de Partículas - Araraquara

A Figura 28 mostra a média de número de partículas por m^3 para as amostras diurnas e noturnas. A faixa de maior interesse é a mais fina, que corresponde às partículas entre 0,3 e 0,5 μm . Para esta faixa de tamanho observa-se que os maiores valores médios ocorreram no dia 17/jul noturno, seguido pelos dias 25/mai (diurno e noturno) e 27/mai diurno. Devido a problemas operacionais não foi possível obter os dados de número de partículas para a amostra de 27/mai noturno. A partir do dia 01/jul os valores médios de número de partículas foram consideravelmente mais baixos, sendo que as partículas de 1,0 a 3,0 μm foram observadas em maior número que as partículas mais finas, de 0,3 a 0,5 μm . A quantidade de partículas entre maio e junho, com predominância de partículas menores, pode ser um indicativo de emissão de partículas recém-formadas neste período, sendo a queima da cana uma fonte plausível.

Figura 28. Média do número de partículas (diurno e noturno) - Araraquara

4.3.9. Considerações parciais - Araraquara

A maior parte dos HPAs ocorreu em maiores concentrações no período noturno, provavelmente devido a eventos de queima da palha da cana.

Os nitro-HPAs estudados aparentemente indicam predominância dos compostos de formação secundária e pouca contribuição das emissões diretas, embora alguns compostos, detectados em menores quantidade, parecem ter como principal origem a emissão direta no período noturno.

Já os oxi-HPAs estudados parecem ter comportamento distinto. A benzantrona foi encontrada em maiores concentrações no período noturno, ao passo que a 9,10-antraquinona apresentou, na média, maiores concentrações no período diurno. Estas evidências, em conjunto com informações da literatura, podem sugerir predominantemente a origem primária para a benzantrona e secundária para a 9,10-antraquinona.

5. CONCLUSÕES

Foi observado que tanto em Ourinhos quanto em Araraquara os HPAs mais abundantes foram os mais comumente encontrados na literatura como sendo típicos de queima de gramíneas, vegetação da qual a palha da cana-de-açúcar faz parte. Além disso, esta classe de compostos apresentou maiores concentrações no período noturno (estudos em Araraquara) e também nas partículas menores (estudos em Ourinhos). Sabe-se que as queimadas nos canaviais são praticadas à noite e que as partículas recém-formadas durante o processo de combustão são menores. Estas constatações indicam, portanto, que as queimadas de cana-de-açúcar influenciam nos níveis de HPAs presentes no material particulado atmosférico das regiões estudadas.

Os nitro-HPAs foram detectados em poucas amostras em Ourinhos e também em Araraquara. Uma possível explicação seria a degradação por fotólise destes compostos, reconhecida como um dos principais mecanismos de remoção de nitro-HPAs da atmosfera. Esta classe de compostos apresentou concentrações mais elevadas nas partículas maiores (estudos em Ourinhos). As partículas maiores geralmente estão há mais tempo em suspensão na atmosfera, o que permite que elas cresçam através da deposição de compostos, entre outros mecanismos de crescimento. Assim, a predominância dos nitro-HPAs neste tipo de partícula corrobora com informações da literatura de que estes compostos podem ser formados *in situ* a partir dos HPAs precursores. A presença de compostos formados na atmosfera, 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno, em ambos os locais estudados, confirmam a ocorrência destas reações. Por outro lado, as correlações altas entre HPAs e nitro-HPAs (Araraquara) sugerem fontes similares, de modo que alguns nitro-HPAs podem também ser originários de emissões diretas, mais especificamente, da queima da cana-de-açúcar.

Dentre os oxi-HPAs estudados, a benzantrona apresentou maiores concentrações no material particulado mais fino (Ourinhos) e foi predominante no período noturno (Araraquara). Este comportamento corrobora com a literatura, a qual descreve que a benzantrona é proveniente da emissão direta na atmosfera e não da formação *in situ*.

Os compostos 9-fluorenona e 9,10-antraquinona, por outro lado, não apresentaram uma predominância nos períodos diurno ou noturno (Araraquara) e parecem estar associados predominantemente às partículas maiores (Ourinhos). Tais observações indicam que os compostos são provavelmente formados *in situ*, embora possam também ser emitidos diretamente durante o processo de queima. De fato, algumas correlações entre 9-fluorenona e HPAs durante o período noturno foram observadas. Os oxi-HPAs aparentam, entretanto, ser provenientes de outras fontes de emissão, além da queima da cana-de-açúcar.

Uma comparação entre os perfis de concentração nos períodos de safra e entressafra (Araraquara) mostrou uma predominância dos compostos HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs durante a safra, evidenciando que a queima da cana-de-açúcar contribuiu para os níveis de concentração dos compostos de interesse.

O número de partículas em Ourinhos foi maior nas partículas menores, (0,3 a 0,5 μm) para todas as amostras estudadas. Já em Araraquara observou-se um número maior de partículas menores apenas para as amostras coletadas em maio e junho. Este fato é um indicativo de que tais amostras de material particulado são provavelmente recém-formadas de processos de combustão.

Os resultados indicam que a queima da cana-de-açúcar influencia nos níveis dos HPAs e derivados nitrados e oxigenados estudados neste trabalho, porém mais estudos são necessários para confirmar tal hipótese. Neste sentido, sugere-se a identificação e quantificação dos HPAs e derivados em material particulado de diferentes tamanhos de partícula, em períodos diurnos e noturnos e em um maior número de amostras, além do monitoramento de espécies gasosas como NO_x e O_3 e sua correlação ou não com os HPAs e derivados, bem como o monitoramento de parâmetros meteorológicos como índice pluviométrico, temperatura e trajetória de massas de ar.

6. REFERÊNCIAS ¹

- ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. **Atmospheric Environment**, v.41, p. 4988-4999, 2007a.
- ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. **Science of the Total Environment**, v. 384, p. 280-292, 2007b.
- ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E.; JAFFREZO, J. L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 43-54, 2008a.
- ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E.; JAFFREZO, J. L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 2: Particle size distribution. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 55-64, 2008b.
- ALVES, C. Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.
- AMADOR-MUÑOZ, O.; VILLALOBOS-PIETRINI, R.; MIRANDA, J.; VERA-AVILA, L. E. Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 1453-1465, 2011.
- ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2913-2919, 2010.
- ARBEX, M. A.; MARTINS, L. C.; OLIVEIRA, R. C.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, F. F.; CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; BRAGA, A. L. F. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. **Journal of Epidemiol Community Health**, v. 61, p. 395-400, 2007
- AREY, J.; ATKINSON, R., Photochemical Reactions of PAH in Perspective. In: DOUBEN, P. E. T (Org.), **PAH: an Ecotoxicological Perspective**, Chichester, John Wiley & Sons, 2003, ISBN: 0-471-56024-3.
- BALLENTINE, D. C.; MACKO, S. A.; TUREKIAN, V. C.; GILHOOLY, W. P.; MARTINCIGH, B. Compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol: implications for biomass burning. **Organic Geochemistry**, v. 25, p. 97-104, 1996.
- CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, J. A.; ARBEX, M. A.; ZANOBETTI, A.; BRAGA, A. The

¹ As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002 preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- Impact of Sugar Cane–Burning on the Respiratory System of Children and the Elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114 , n. 5, p. 725-729, 2006.
- COELHO, C. H.; ALLEN, A. G.; FORNARO, A.; ORLANDO, E. A.; GRIGOLETTO, T. L. B.; CAMPOS, M. L. A. M. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 4260-4265, 2011.
- COLBECK, I.; LAZARIDIS, M. Aerosol and environmental pollution. **Naturwissenschaften**, v. 97, p. 1137-131, 2010.
- CRIMMINS, B. S.; BAKER, J. E. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6764-6779, 2006.
- CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCCOLO, G. J.; MARCHI, M., R., R. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. **Environmental Pollution**, v. 169, p. 210–216, 2012.
- DALL'OSTO, M.; CEBURNIS, D.; MARTUCCI, G.; BIALEK, J.; DUPUY, R.; JENNINGS, S. G.; BERRESHEIM, H.; WENGER, J.; HEALY, R.; FACCHINI, M. C.; RINALDI, M.; GIULIANELLI, L.; FINESSI, E.; WORSNOP, D.; EHN, M.; MIKKILÄ, J.; KULMALA, M.; O'DOWD, C. D. Aerosol properties associated with air masses arriving into the North East Atlantic during the 2008 Mace Head EUCAARI intensive observing period: an overview. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 8413-8435, 2010.
- DELHOMME, O.; MILLET, M.; HERCKES, P. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 703–10, 2008.
- DI FILIPPO, P.; RICCARDI, C.; POMATA, D.; GARIAZZO, C.; BUIARELLI, F. Seasonal Abundance of Particle-Phase Organic Pollutants in an Urban/Industrial Atmosphere. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 211, n. 1-4, p. 231–250, 2010.
- DIAS, E. R. **Estudo em laboratório da emissão direta de oxi-HPA e HPA na queima da palha de cana-de-açúcar**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- DING, J.; ZHONG, J.; YANG, Y.; LI, B.; SHEN, G.; SU, Y.; WANG, C.; LI, W.; SHEN, H.; WANG, B.; WANG, R.; HUANG, Y.; ZHANG, Y.; CAO, H.; ZHU, Y.; SIMONICH, S. L.M.; SHU TAO, S. Occurrence and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in a rural Chinese home through biomass fuelled cooking. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 169, p. 160–666, 2012.
- DOS SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. D. A.; DE AQUINO NETO, F. R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 18, p. 3009–3019, 2002.

- DUAN, J.; BI, X.; TAN, J.; GUOYIN, S.; FU, J.. The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 78, n. 3-4, p. 190–203, 2005.
- DURANT, J. L.; BUSBY JR, W. F.; LAFLEUR, A. L.; PENMAN, B. W.; CRESPI, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research**, v. 371, n. 3-4, p. 123–157, 1996.
- DVORSKÁ, A.; LAMMEL, G.; KLÁNOVÁ, J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 2, p. 420–427, 2011.
- ESEN, F.; TASDEMIR, Y.; VARDAR, N. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 88, n. 3-4, p. 243–255, 2008.
- ESTRELLAN, C. R.; IINO, F. Toxic emissions from open burning. **Chemosphere**, v. 80, n. 3, p. 193–207, 2010.
- FANG, G.; HUANG, J.; HUANG, Y. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pollutants in the Asian Atmosphere during 2001 to 2009. **Environmental Forensics**, v. 11, p. 207–215, 2010.
- FITZPATRICK, E. M.; ROSS, A. B.; BATES, J.; ANDREWS, G.; JONES, J. M.; PHYLAKTUO, H.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Emission of Oxygenated Species from the Combustion of Pine Wood and its Relation to Soot Formation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 430–440, 2007.
- FRANCO, A.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives and mutagenicity study in extracts of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. **Brazilian Journal of Toxicology**, v. 23, n. 1, p. 1–10, 2010.
- GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; VAECK, L. V.; GRIEKEN, R. V. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, p. 49–53, 2004.
- HALL, D.; WU, C.-Y.; HSU, Y.-M.; STORMER, J.; ENGLING, G.; CAPETO, K.; WANG, J.; BROWN, S.; LI, H.-W. PAHs, carbonyls, VOCs and PM_{2.5} emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 164–172, 2012.
- HAYS, M. D.; GERON, C. D.; LINNA, K. J.; SMITH, N. D. Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 11, p. 2281–95, 2002.
- HAYS, M. D.; FINE, P. M.; GERON, C. D.; KLEEMAN, M. J.; GULLETT, B. K., Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 36, p. 6747–6764, 2005.

- HELMIG, D.; HARGER, W. P. OH radical-initiated gas-phase reaction products of phenanthrene. **Science of The Total Environment**, v. 148, n. 1, p. 11–21, 1994.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. **Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide**. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 71, 1999.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. **Some Non-heterocyclic Polycyclic. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks for Humans**, vol 92, Lyon, France, 2010.
- IARC, International Agency for Research on Cancer. **Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths**, Press Release n. 221, 2013, disponível em <http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf> Acesso: dez.2014
- INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Divisão de Sensoriamento Remoto. **CANASAT: mapeamento da cana via imagens de satélite de observação da da terra**, 2014, disponível em <<http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/colheita.html>>. Acesso: ago.2014
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Bancos de Dados, Cidades**, 2014a, disponível em <<http://cod.ibge.gov.br/2378t>> Acesso: jul.2014.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Bancos de Dados, Cidades**, 2014b, disponível em <<http://cod.ibge.gov.br/233P8>>, Acesso: jul.2014.
- IPCC, Climate Change. In: **Climate Change 2007: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. TIGNOR AND H.L. MILLER (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- JOOS, E.; GUILLOSSOU, G. European regulation of ambient fine particles: Why the overall mass concentration is no longer the only right metric. **Environnement Risques & Santé**, v. 10, n. 5, p. 385–393, 2011.
- KALBERER, M.; HENNE, S.; PREVOT, A.S.H.; STEINBACHER, M. Vertical transport and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alpine Valley. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 37, p. 6447–6456, 2004.
- KAMEDA, T.; GOTO, T.; TORIBA, A.; TANG, N.; HAYAKAWA, K. Determination of airborne particle-associated benz[a]anthracene-7,12-quinone using high-performance liquid chromatography with in-line reduction and fluorescence detection. **Journal of chromatography. A**, v. 1216, n. 39, p. 6758–6761, 2009.
- KAMEDA, T. Atmospheric Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Related Compounds. **Journal of Health Science**, v. 57, n. 6, p. 504–511, 2011.
- KAUFMAN, Y. J.; TANRÉ, D.; BOUCHER, O. A Satellite view of aerosols in the climate system. **Nature**, v. 419, n. September, p. 215–223, 2002.

- KAWANAKA, Y. ; SAKAMOTO, K.; WANG, N.; YUN, S. Simple and sensitive method for determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particles by gas chromatography-negative ion chemical ionisation tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography. A**, v. 1163, n. 1-2, p. 312–317, 2007.
- KESHTKAR, H.; ASHBAUGH, L. L. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 13, p. 2729–2739, 2007.
- KING, L. C.; KOHAN, M. J.; BROOK, L.; NELSON, G. B.; ROSS, J. A.; ALLISON, J.; ADAMS, L. DESAI, D.; AMIN, S.; PADGETT, W.; LAMBERT, G. R. RICHARD, A. M.; NESNOW, S. An Evaluation of the Mutagenicity, Metabolism, and DNA Adduct Formation of 5-Nitrobenzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophene. **Chemical Research in Toxicology**, v. 14, n. 6, p. 661–671, 2001.
- KOJIMA, Y.; INAZU, K.; HISAMATSU, Y.; OKOCHI, H.; BABA. T.; NAGOYA, T. Comparison of PAHs, Nitro-PAHs and Oxy-PAHs Associated With Airborne Particulate Matter At Roadside and Urban Background Sites in Downtown Tokyo, Japan. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 30, n. 5, p. 321–333, 2010a.
- KOJIMA, Y.; INAZU, K.; HISAMATSU, Y.; OKOCHI, H.; BABA. T.; NAGOYA, T. Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 24, p. 2873–2880, 2010b.
- LARA, L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 26, p. 4627–4637, 2005.
- LEE, J.; LANE, D. A. Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 20, p. 2469–2477, 2010.
- LI, Z.; SJODIN, A.; PORTER, E. N.; PATTERSON JR, D. G.; NEEDHAM, L. L.; LEE, S.; RUSSEL, A. G.; MULHOLLAND, J. A. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 5, p. 1043–1050, 2009.
- LIPPMANN, M.; CHEN, L.-C. Health effects of concentrated ambient air particulate matter (CAPs) and its components. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 39, n. 10, p. 865–913, 2009.
- LUNDSTEDT, S.; WHITE, P. A.; LEMIEUX, C. L.; LYNES, K. D.; LAMBERT, I. B.; ÖBERG, L.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 36, n. 6, p. 475–485, 2007.
- MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Atmospheric Emission of Reactive Nitrogen during Biofuel Ethanol Production. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 2, p. 381–385, 2008.

- MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. D. C. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos como Traçadores da Queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 577–581, 2007.
- MALM, W. C. **Introduction to Visibility**. Cooperative Institute for Research in the Atmosphere, Colorado State University, 1999, ISSN: 0737-5352-40.
- MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Secretaria de Produção e Agroenergia. **Anuário Estatístico da Agroenergia 2012**, 2013
- MAUDERLY, J. L.; CHOW, J. C. Health Effects of Organic Aerosols. **Inhalation Toxicology**, v. 20, n. 3, p. 257-288, 2008.
- MAZZOLI-ROCHA, F.; MAGALHÃES, C. B.; MALM, O.; SALDIVA, P. H. N.; ZIN, W. A.; FAFTE, D. S. Comparative respiratory toxicity of particles produced by traffic and sugar cane burning. **Environmental Research**, v. 108, n. 1, p. 35–41, 2008.
- NOCUN, M. S.; SCHANTZ, M. M. Determination of selected oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) in diesel and air particulate matter standard reference materials (SRMs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 16, p. 5583–5593, 2013.
- OLIVEIRA, C.; MARTINS, N.; TAVARES, J.; PIO, C.; CERQUEIRA, M.; MATOS, M.; SILVA, H.; OLIVEIRA, CRISTINA; CAMÕES, F. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1588–96, 2011.
- PHOUSONGPHOUANG, P. T.; GROSOVSKY, A. J.; EASTMOND, D. A.; COVARRUBIAS, M.; AREY, J. The genotoxicity of 3-nitrobenzanthrone and the nitropyrene lactones in human lymphoblasts. **Mutation Research**, v. 472, n. 1-2, p. 93–103, 2000.
- QUAAS, J. The soot factor. **Nature**, v. 471, p. 6–7, 2011.
- RAJPUT, P.; SARIN, M. M.; SHARMA, D.; SINGH, D. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and isomer ratios as tracers of biomass burning emissions in Northern India. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 21, n. 8, p. 5724–5729, 2014.
- RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VANGRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.
- RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 16, p. 2839–2850, 2005.
- RIBANI, M.; BOTTOTI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. F.; MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.
- RINGUET, J.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E.; ALBINET, A. Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic

- hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 18, p. 8877–8887, 2012.
- RISSANEN, T.; HYÖTYLÄINEN, T.; KALLIO, M.; KRONHOLM, J.; KULMALA, M.; RIEKKOLA, M-L. Characterization of organic compounds in aerosol particles from a coniferous forest by GC-MS. **Chemosphere**, v. 64, n. 7, p. 1185–95, 2006.
- ROSENFELD, D.; LOHMANN, U.; RAGA, G. B.; O'DOWD, C. D.; KULMALA, M.; FUZZI, S.; REISSELL, A.; ANDREAE, M. O. Flood or drought: how do aerosols affect precipitation? **Science**, v. 321, p. 1309–1313, 2008.
- SCHMIDL, C.; BAUER, H.; DATTLER, A.; HITZENBERGER, R.; WEISSENBOECK, G.; MARR, I. L.; PUXBAUM, H. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 40, p. 9070–9079, 2008.
- SEINFELD, JOHN H., PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change**. 1. ed., John Wiley & Sons Ltd, 1998. ISBN: 978-0-471-72018-8.
- SHEN, G.; TAO, S.; YANG, Y.; DING, J.; XUE, M.; MIN, Y.; ZHU, C.; SHEN, H.; LI, W.; WANG, B.; WANG, R.; WANG, W.; WANG, X.; RUSSEL, A. G. Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor solid fuel combustion. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3459–65, 2011.
- SHEN, G.; TAO, S.; WEI, S.; ZHANG, Y.; WANG, R.; WANG, B.; WEI, L.; SHEN, H.; HUANG, Y.; CHEN, Y.; CHEN, H.; YANG, Y.; WANG, W.; WANG, X.; LIU, W.; SIMONICH, S. L. M. Emissions of parent, nitro, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from residential wood combustion in rural China. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 15, p. 8123–30, 2012.
- SHEN, H.; HUANG, Y.; WANG, R.; ZHU, D.; LI, W.; SHEN, G.; WANG, B.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; LU, Y.; CHEN, H.; LI, T.; SUN, K.; LI, B.; LIU, W.; LIU, J.; TAO, S. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 12, p. 6415–24, 2013a.
- SHEN, G.; TAO, S.; WEI, S.; CHEN, Y.; ZHANG, Y.; SHEN, H.; HUANG, Y.; ZHU, D.; YUAN, C.; WANG, H.; WANG, Y.; PEI, L.; LIAO, Y.; DUAN, Y.; WANG, B.; WANG, R.; LV, Y.; LI, W.; WANG, X.; ZHENG, X. Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 6, p. 2998–3005, 2013b.
- SIMONEIT, B. R. . Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 129–162, 2002.
- TEIXEIRA, E. C.; GARCIA, K. O.; MEINCKE, L.; LEAL, K. A. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. **Atmospheric Research**, v. 101, n. 3, p. 631–639, 2011.

- TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. ISBN: 978-85-216-1586-6.
- TSAKAS, M. P.; SITARAS, I. E.; SISKOS, P. A. Nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of Athens, Greece. **Chemistry and Ecology**, v. 26, n. 4, p. 251–261, 2010.
- UMBUZEIRO, G. A.; FRANCO, A.; MAGALHÃES, D.; CASTRO, F. J. V.; KUMMROW, F.; RECH, C. M.; CARVALHO, L. R. F.; VASCONCELLOS, P. C. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil. **Mutation Research**, v. 652, n. 1, p. 72–80, 2008.
- UMBUZEIRO, G. A.; KUMMROW, F.; MORALES, D. A.; ALVES, D. C. M.; LIM, H.; JARVIS, I. W. H.; BERGVALL, C.; WESTERHOLM, R.; STENIUS, U.; DREIJ, K. Sensitivity of Salmonella YG5161 for Detecting PAH-Associated Mutagenicity in Air Particulate Matter. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 55, N. 6, p.510-517, 2014.
- URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; CAETANO-SILVA, L.; QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F.P.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; CAMPOS, M. L.A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 562–569, 2012.
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). **Appendix A to 40 CFR**. Part 423-126 Priority Pollutants, 2003
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). **Integrated Science Assessment for Particulate Matter**. National Center of Environmental Assessment – RTP Division. Report EPA/600/R-08/139F, 2009.
- VALLE-HERNÁNDEZ, B. L.; MUGICA-ÁLVAREZ, V.; SALINAS-TALAVERA, E.; AMADOR-MUÑOZ, O.; MURILLO-TOVAR, M. A.; VILLALOBOS-PIETRINI, R.; DE VIZCAYA-RUIZ, A. Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City. **The Science of the Total Environment**, v. 408, n. 22, p. 5429–38, 2010.
- VASCONCELLOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIONI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera Amazônica. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 385–393, 1998.
- VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R.F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 21, p. 3009–3018, 2003.
- VASCONCELLOS, P. C.; SANCHES-CCOYLLO, O.; BALDUCCI, C.; MABILIBA, R.; CECINATO, A. Occurrence and Concentration Levels of Nitro-PAH in the Air of

- Three Brazilian Cities Experiencing Different Emission Impacts. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 190, p. 87–94, 2008.
- WALGRAEVE, C.; DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; ZIMMERMANN, R. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 15, p. 1831–1846, 2010.
- WANG, L.; ATKINSON, R.; AREY, J. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 10, p. 2025–2035, 2007.
- WANG, Z.; BI, X.; SHENG, G.; FU, F. Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: Broad-leaf trees and shrubs. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 19, p. 3096–3102, 2009.
- WANG, W.; JARIYASOPIT, N.; SCHARLAU, J.; JIA, Y.; TAO, S.; YU, T. DASHWOOD, R. H.; ZHANG, W.; WANG, X.; SIMONICH, S. L. M. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 16, p. 6887–95, 2011.
- WHO - World Health Organization. Air Quality Guidelines. **Global Update**. 2005

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Kely Ferreira de Souza

Data e Local de Nascimento: 08 de abril de 1981, Guarulhos - SP

ESCOLARIDADE

Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP 2005

Graduação: Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2007

Graduação: Licenciada em Química

Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2008

Mestrado em Físico-Química

OCUPAÇÃO

Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - Campus Suzano. Regime: Dedicação Exclusiva.

Início: 2013 até o presente.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Seminário Técnico de Cromatografia Líquida, 2009.

III Escola de Química Ambiental - Unicamp, 2008.

ISO 9001 - Interpretação e Implantação de Requisitos e Formação de Auditores Internos, 2008.

PUBLICAÇÕES

Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. Souza, K. F., Carvalho, L. R. F., Allen, A. G., Cardoso, A. A. *Atmospheric Environment*, 83, 193-201 (2014).

A theoretical and spectroscopical study of conformational structures of piroxicam. Souza, K. F., Martins, J. A., Pessine, F. B. T., Custodio, R. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (2), 901-907 (2010).

ARTIGO SUBMETIDO

On-Road Emissions of Carbonyls from Biofuel-Blends-Powered Vehicles in Traffic Tunnels in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. Nogueira, T., Souza, K. F., Fornaro, A., Andrade, M. F., Carvalho, L. R. F. *Atmospheric Environment*, submetido em Julho de 2014.

CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014.

XIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2014.

Urban Environmental Pollution, 2012.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012

16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011.

5º Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010.

1º Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, 2008.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

IV Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2006.

XIII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2005.

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005.

RESUMOS EM CONGRESSOS

Dias, E. R., Souza, K. F., Morales, D. A., Kummrow, F., Umbuzeiro, G. A., Carvalho, L. R. F. Emissões de material particulado proveniente da queima da cana-de-açúcar em laboratório: análises químicas e da mutagenicidade. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal - RN, 2014.

Morales, D. A., Souza, K.F., Kummrow, F., Carvalho, L. R. F., Umbuzeiro, G. A., Caracterização da mutagenicidade de amostras atmosféricas por combinações seletivas de linhagens *Salmonella typhimurium*. Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Guarapari - ES, 2014.

Souza, K. F., Carvalho, L. R. F. Measurements of PAH, nitro-PAH and oxy-PAH compounds in airborne particles from an urban area impacted by sugar cane burning emissions. Urban Environmental Pollution, Amsterdam, Holanda, 2012.

Souza, K. F., Carvalho, L. R. F. Medidas Diurnas e Noturnas de HPA, Nitro-HPA e Oxi-HPA no Material Particulado Atmosférico em Araraquara. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2012.

Souza, K. F., Carvalho, Nogueira, T., Magalhães, D., Andrade, M. A., Carvalho, L. R. F. Perfil Atual da Emissão Veicular de COVs em São Paulo: Estudos em Túneis. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2012.

Souza, K. F., Carvalho, L. R. F. Níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e derivados em partículas inaláveis de diferentes tamanhos. 16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão - SP, 2011.

Souza, K. F., Carvalho, L. R. F. Presença de 1,9-Benzo-10-antrona em material particulado urbano. 5º Encontro Nacional de Química Ambiental, Estância de São Pedro - SP, 2010.

Souza, K. F., Custodio, R. Estudo em TD-DFT do Piroxicam no vácuo e em presença de solvente. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2007

Souza, K. F., Pessine, F. B. T., Custodio, R. Estudo Conformacional e Espectroscópico do Piroxicam. IV Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, Salvador - BA, 2006.

Souza, K. F., Pessine, F. B. T., Custodio, R. Estudo espectroscópico e conformacional do Piroxicam em solventes com diferentes polaridades. XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas - MG, 2005.

OUTROS

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo como estagiária/bolsista na disciplina QFL2426 - Físico-Química XVII, sob a supervisão da Prof^a. Dr^a. Silvia Maria Leite Agostinho, no 2º semestre de 2010.

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo como estagiária/bolsista na disciplina QFL238 - Química Analítica Instrumental, sob a supervisão do Prof. Dr. Claudimir Lúcio do Lago, no 1º semestre de 2010.

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo como estagiária/bolsista na disciplina QFL230 - Química Analítica, sob a supervisão da Prof^a. Dr^a. Nina Coichev, no 2º semestre de 2009.

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE, da Universidade de São Paulo como estagiária/voluntária na disciplina QFL1603 - Química das Águas, sob a supervisão do Prof. Dr. Renato Sanches Freire, no 1º semestre de 2009.

ZAP Pré-Universitário, como Professora plantonista de química, 2º semestre de 2008.

Intercuf Indústria e Comércio Ltda., como Supervisora de Controle de Qualidade e Desenvolvimento, 1º semestre de 2008.