Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública

Contribuições da Atividade Canavieira para as
Concentrações de Ozônio Troposférico em
Araraquara, SP

Ana Paula Francisco

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Saúde Pública da
Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção

São Paulo
2012

Contribuições da Atividade Canavieira para as Concentrações de Ozônio Troposférico em Araraquara, SP

Ana Paula Francisco

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Saúde Pública da
Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. João Vicente de
Assunção

São Paulo
2012

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da tese/dissertação.

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

À agência financiadora desta pesquisa, FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Ao orientador Prof. Dr. João Vicente de Assunção pela parceria.

Às Profas. Maria de Fátima Andrade e Luciana Gatti pela gentileza de disponibilizarem seus laboratórios para esta pesquisa.

À contribuição técnica-científica de Célia Regina Pesquero, Rosana Astolfo e Débora de Souza Alvim.

Ao apoio institucional para o trabalho de campo do Serviço Especial de Saúde de Araraquara (SESA) e do Departamento de Saúde Ambiental, ambos da Faculdade de Saúde Pública da USP.

Aos motoristas da FSP/USP, Wilson A. Sobrinho, Márcio A. Pereira e João A. Marcondes, que acompanharam e ajudaram no trabalho de campo.

À Agência da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) de Araraquara pelo suporte técnico dado na coleta junto à estação automática de poluição atmosférica dessa instituição.

À Secretaria de Meio-Ambiente (SMA) de Araraquara pela disponibilização de dados institucionais e apoio no trabalho de campo.

À Luiz G. Faccini, Raimundo P. Nóbrega, Moacir F. da Silva e Arthur A. Boorne por suas contribuições à dissertação.

Aos queridos amigos que de alguma forma participaram desta trajetória: Anderson Ariza, Clayton Garcia da Silva, Danilo Bezerra, Elídio Nhamona, Emanuel Meque Antônio, Fábila Mendes, João Apolinário, Maria do Carmo Dória, Mariana Aguilar, Miryam Palomino, Renilda Maria de Figueiredo Shimono, Sandra Regina M. Pinto, Silvia Margarita Baez, Thiago Veríssimo.

À minha família.

FRANCISCO, A. P. Contribuições da Atividade Canavieira para as Concentrações de Ozônio Troposférico em Araraquara, SP. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RESUMO

Objetivo: Avaliar a influência da atividade canavieira nas concentrações de ozônio troposférico em área urbana de Araraquara, SP. **Método:** Foram realizadas coletas passiva de ozônio e COV (Compostos Orgânicos Voláteis), na safra e entressafra de cana-de-açúcar 2011 – 2012, em 6 locais na área urbana, com exposição de 5 dias. Coleta ativa de COV foi realizada na área central durante 6 dias, não consecutivos, utilizando 24 coletores por dia com exposição de 1 hora cada um, totalizando 144 amostras. Coletas passivas de COV também foram realizadas em 3 situações: durante e após a queima de canavial e em área urbana, durante 1 hora cada, totalizando 9 amostras. A quali e quantificação dos COV foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando como pré-tratamento da amostra dessorvedor térmico e criogenia. A determinação de ozônio foi feita por cromatografia iônica com a quantificação de íons nitrato, produto da reação do ozônio com o absorvente químico. Além disso, foi realizada estimativa de emissões atmosféricas da atividade canavieira e urbanas para avaliar a participação dessas fontes de poluição na emissão de precursores de ozônio. **Resultados:** Concentrações médias de ozônio estiveram na faixa de $42,50 \pm 7,48$ a $66,62 \pm 10,07 \mu\text{g m}^{-3}$, com média de $52,93 \pm 12,39 \mu\text{g m}^{-3}$, durante a safra de cana, e de $26,51 \pm 2,53$ a $77,78 \pm 11,04 \mu\text{g m}^{-3}$, com média de $52,61 \pm 25,65 \mu\text{g m}^{-3}$, na entressafra. Os 11 COV identificados na atmosfera urbana de Araraquara estão associados à combustão de veículos automotores, com exceção do d-limoneno. Tolueno e d-limoneno foram os COV mais abundantes atingindo concentrações de 0,40 e 0,50 ppb, respectivamente. Detectaram-se diversos COV nas amostras coletadas nos canaviais durante a queima, destacando-se: eteno (51,59%), etano (11,14%), propeno (10,64%), butano (4,97%), tolueno (3,39%) e propano (2,21%). O eteno foi utilizado para caracterizar a emissão da queima de

cana, sendo encontrado na atmosfera urbana na proporção de 13,31%. Estimativa de emissão da agroindústria canavieira mostrou que a queima da palha contribuiu com cerca de 44% de HCNM (Hidrocarbonetos Não-Metânicos) e os veículos pesados, a queima do bagaço e da palha corresponderam a 27% da emissão de NO_x (óxidos de nitrogênio). As emissões da frota veicular de Araraquara em 2011 contribuíram com 52,85% e 65,55%, respectivamente, para emissões de HCNM e NO_x.

Conclusões: A variação temporal das concentrações de ozônio foi mais significativa que a variação espacial, sendo setembro o mês com maiores médias de ozônio no inverno e fevereiro no verão. A estimativa de emissão indicou que as fontes urbanas e da agroindústria sucroalcooleira são significativas para emissão de precursores de ozônio. A identificação dos COV na atmosfera urbana de Araraquara revelou influência de fontes veiculares, de indústria de citrossuco e da queima de canaviais. Este estudo mostrou que a atividade canavieira é fonte emissora importante de precursores de ozônio, e portanto contribui para a formação de ozônio na área urbana de Araraquara, SP.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, ozônio troposférico, COV, coletores passivos.

ABSTRACT

Objective: To assess the influence of the sugarcane industry on the concentrations of tropospheric ozone in an urban area of Araraquara, SP. **Method:** Passive collections of ozone and VOCs (Volatile Organic Compounds) were undertaken, both during the sugarcane harvest as also in the period between harvests in 2011 – 2012, at 6 sites in the urban area, with 5-day exposure. The active collections of VOCs were undertaken in a central area during 6 non-consecutive days, using 24 collectors each day with 1 hour's exposure each, thus yielding a total of 144 samples. Passive collections of VOCs were also made in 3 situations: during and after the burning of the cane plantations and in an urban area, each lasting one hour, and yielding a total of 9 samples. The assessment of the quality and quantity of the VOCs was made by gas chromatography, using as pre-treatment of the sample a thermal desorption and cryogenic concentration. The determination of the ozone was made by means of ion chromatography with the quantification of nitrate ions, a product of the reaction between the ozone and the chemical absorbent. Further, an estimate of the atmospheric emissions of the sugarcane industry's and urban activity was made to assess the participation of these sources of pollution in the emission of the precursors of ozone. **Results:** Average concentrations of ozone lay between 42.50 ± 7.48 and $66.62 \pm 10.07 \mu\text{g m}^{-3}$, with an average of $52.93 \pm 12.39 \mu\text{g m}^{-3}$, during the cane harvest, and between 26.51 ± 2.53 and $77.78 \pm 11.04 \mu\text{g m}^{-3}$, with an average of $52.61 \pm 25.65 \mu\text{g m}^{-3}$, in the period between harvests. The 11 VOCs identified in the urban atmosphere of Araraquara are all associated with the combustion of automotive vehicles, with the exception of d-limonene. Toluene and d-limonene were the most abundant VOCs, attaining maximum concentrations of 0.40 and 0.50 ppb, respectively. Various VOCs were detected in the samples collected in the cane plantations during the burning: ethene (51.59%), ethane (11.14%), propene (10.64%), butane (4.97%), toluene (3.39%) and propane (2.21%) being noteworthy. The ethene was used to characterize the emissions during the burning of the cane plantations, being found in the urban atmosphere in the proportion of

13.31%. An estimate of the emission from the sugarcane agro-industry showed that the burning of the straw contributed with about 44% of NMHC (Non-Methane HydroCarbons) and heavy vehicles, the burning of the bagasse and straw accounted for 27% of the emission of NO_x (nitrogen oxides). The emissions of the fleet of vehicles in Araraquara in 2011 contributed with 52.85% and 65.55%, respectively, to those of NMHC and NO_x. **Conclusions:** The temporal variation of the ozone concentrations was of greater significance than the spatial variation, September being the month with the highest ozone average in the winter and February in the summer. The estimate of the emissions showed that both the urban sources and the sugar/alcohol agro-industrial segment are significant for the emission of precursors of ozone. The identification of the VOCs in the urban atmosphere of Araraquara demonstrated the influence of automotive sources, of the citric juice industry and of the burning of the sugarcane plantations. This study showed that the sugarcane industry is an important source of the emission of the precursors of ozone, and that it therefore contributes to the production of ozone in the urban area of Araraquara, SP.

Key-words: sugarcane, tropospheric ozone, VOCs, passive collectors.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 OZÔNIO.....	26
1.1.1 Breve histórico.....	26
1.1.2 Considerações sobre o objeto de estudo.....	29
1.2 QUÍMICA E FOTOQUÍMICA DA TROPOSFERA.....	32
1.2.1 Perfil do ozônio na troposfera.....	35
1.3 CULTURA CANAVIEIRA E OZÔNIO.....	37
1.3.1 Caracterização da Área de Estudo.....	39
 2 OBJETIVOS.....	 44
2.1 GERAL.....	44
2.2 ESPECÍFICOS.....	44
 3 MÉTODO.....	 45
3.1 COLETA PASSIVA E ANÁLISE DE OZÔNIO.....	46
3.1.1 Coleta	46
3.1.2 Impregnação de Absorventes Químicos.....	49
3.1.3 Análise.....	50
3.2 COLETA PASSIVA E ANÁLISE DE COV.....	52
3.2.1 Coleta.....	52
3.2.2 Análise.....	55
3.3 PROCEDIMENTOS DE COLETAS PASSIVA EM CAMPO.....	59
3.4 COLETA DE COV COM <i>CANISTERS</i>	61
3.5 COLETA ATIVA DE COV.....	68
3.6 ESTIMATIVA DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	69
3.6.1 Emissões da Atividade Canavieira.....	71
3.6.1.1 <i>Veículos à Óleo Diesel</i>	71
3.6.1.2 <i>Queima de Biomassa Pré-colheita</i>	78
3.6.1.3 <i>Queima do bagaço de cana</i>	83
3.6.2 Emissões Urbanas.....	88
3.6.2.1 <i>Queimadas Urbanas</i>	89
3.7 FERRAMENTAS PARA TRATAMENTO DE DADOS	92

3.7.1	Análise de Componentes Principais (ACP)	92
3.7.2	Análise da Reatividade Fotoquímica dos COV	95
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1	CARACTERÍSTICAS METEOROLÓGICAS DE ARARAQUARA,SP (2011-2012)	101
4.2	DETERMINAÇÃO PASSIVA DE OZÔNIO	105
4.2.1	Impregnação dos Coletores	105
4.2.2	Ozônio em Araraquara	116
4.3	PANORAMA DO OZÔNIO EM ARARAQUARA	120
4.3.1	Retrospectiva das concentrações de ozônio (2008-2011)	127
4.4	AValiação DOS PRECURSORES DE OZÔNIO	131
4.4.1	Óxidos de Nitrogênio (NOx)	131
4.4.2	Panorama dos COV em Araraquara (2011 – 2012)	135
4.4.2.1	<i>Determinação dos COV da Coleta Passiva</i>	135
4.4.2.2	<i>Determinação dos COV da Coleta com Canister</i>	144
4.4.2.3	<i>Determinação dos COV da Coleta Ativa</i>	149
4.4.2.4	<i>Avaliação da Reatividade dos COV</i>	162
4.5	FONTES DE EMISSÃO	169
4.5.1	Emissões Atmosféricas em Araraquara (2012)	169
4.5.1.2	<i>Avaliação das incertezas de emissão</i>	174
4.5.2	Análise de Componentes Principais	178
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	183
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	188
ANEXOS		
ANEXO 1		199
ANEXO 2		203

CURRÍCULO LATTES

Prof. Dr. João Vicente de Assunção

Ana Paula Francisco

Lista de siglas

ACP – Análise de Componentes Principais

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

EBIR – Benefit Incremental Reactivity

EPA – *Environmental Protection Agency*

HCNM – Hidrocarbonetos Não-Metânicos

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MIR – *Maximum Incremental Reactivity*

MOIR – *Maximum Ozone Incremental Reactivity*

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

OMS – Organização Mundial de Saúde

PAN - Nitrato de Peroxi-Acetila

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

SESA – Serviço Especial de Saúde de Araraquara

UH – *Unburned Hydrocarbons*

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar

WHO – World Health Organization

Lista de Figuras

Figura 1	Esquema do coletor passivo para ozônio	47
Figura 2	Esquema do tubo Tenax-GR para coleta passiva de COV	53
Figura 3	Esquema do procedimento de injeção de padrão nos tubos Tenax-GR.	58
Figura 4	Pontos de coleta passiva em Araraquara, SP, safra 2011/2012.	60
Figura 5	Esquema de montagem do material para coleta passiva integrada com <i>canister</i>	63
Figura 6	Localização das amostras pela coleta com canister e focos de queimada.	66
Figura 7	Coletor sequencial para COV.	69
Figura 8	Esquema da cana-de-áçúcar plantada	80
Figura 9	Aspecto da cana após queima.	81
Figura 10	Esquema de caldeira para combustão de bagaço.	87
Figura 11	Caracterização da vegetação do Cerrado	91
Figura 12	Média e médias mínimas e máximas de Temperatura do ar em Araraquara, SP.	102
Figura 13	Média e médias mínimas e máximas da Umidade Relativa do ar em Araraquara, SP	102
Figura 14	Rosa dos ventos correspondendo ao período de safra da cana em Araraquara.	104
Figura 15	Rosa dos ventos correspondendo ao período de entressafra da cana em Araraquara.	104
Figura 16	Comparação entre concentrações de ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$) pela coleta ativa, Teste 1 e Teste 2 (n=2).	107

Figura 17	Cromatograma dos íons nitrito e nitrato.	108
Figura 18	Comparação das concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva.	110
Figura 19	Correlação entre concentração de ozônio pela coleta passiva e ativa, n=10, considerando taxa de coleta experimental na coleta passiva.	111
Figura 20	Correlação entre concentração de ozônio pela coleta passiva e ativa, n=10, considerando taxa de coleta experimental na coleta passiva.	112
Figura 21	Concentrações de ozônio troposférico pela coleta ativa e passiva, com taxa de coleta teórica e experimental.	114
Figura 22	Comparações entre concentrações de ozônio da coleta ativa e passiva, com taxa de coleta teórica e experimental.	116
Figura 23	Correlação entre concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva, utilizando taxa de coleta teórica.	117
Figura 24	Resultados da taxa de coleta experimental de ozônio, taxa média das seis coletas e taxa de coleta teórica.	118
Figura 25	Concentrações de ozônio nas campanhas realizadas em Araraquara entre 2011 e 2012.	121
Figura 26	Média das concentrações de ozônio por ponto de coleta.	122
Figura 27	Média das concentrações de ozônio por mês de coleta.	123
Figura 28	Variação temporal entre temperatura e concentrações de ozônio em Araraquara no período de 25 – 27/07/2011	125
Figura 29	Variação temporal entre umidade relativa do ar e concentrações de ozônio em Araraquara no período de 25 – 27/07/2011.	126

Figura 30	Médias mensais de concentrações de ozônio em Araraquara, entre 2008 – 2011.	128
Figura 31	Mínimas, médias e máximas de concentrações de ozônio em Araraquara durante 2009.	129
Figura 32	Mínimas, médias e máximas de concentrações de ozônio em Araraquara durante 2010.	130
Figura 33	Mínimas, médias e máximas de concentrações de ozônio em Araraquara, 2011.	130
Figura 34	Médias das concentrações mensais de NOx em Araraquara entre 2009 – 2011	133
Figura 35	Médias mensais de concentrações de NOx, números de focos de queimadas, precipitação mensal e temperatura máxima em Araraquara entre 2004 – 2005.	134
Figura 36	Massa dos COV em cada mês de coleta passiva em 6 locais de Araraquara entre 2011 – 2012.	136
Figura 37	Mapa contendo a cidade de Araraquara, limites municipais, rodovias principais, ruas, indústrias e usinas de açúcar e álcool.	137
Figura 38	Concentração média (n=8) dos COV identificados na coleta passiva na safra de cana 2011-12 em Araraquara, SP, com 5 dias de exposição dos coletores passivos.	140
Figura 39	Concentração média (n=8) de COV identificados na coleta passiva na entressafra de cana 2011-12 em Araraquara, SP, com 5 dias de exposição dos coletores passivos.	140
Figura 40	Concentração média de d-Limoneno identificados na coleta passiva na safra entressafra de cana 2011-12 em Araraquara, SP, com 5 dias de exposição dos coletores passivos.	142

Figura 41	Proporção percentual dos COV identificados na queima e pós-queima da cana-de-açúcar e em área urbana em Araraquara, SP.	147
Figura 42	Mapa da colheita da cana no estado de São Paulo destacando o município de Araraquara.	148
Figura 43	Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de julho.	153
Figura 44	Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de agosto.	154
Figura 45	(a) e (b) Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de setembro.	155
Figura 46	Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de dezembro.	156
Figura 47	Concentrações de COV em Araraquara, 2012, no mês de janeiro.	157
Figura 48	Concentrações de COV em Araraquara, 2012, no mês de fevereiro.	158
Figura 49	Concentrações de COV em Araraquara sem o composto tolueno, 2012, no mês de fevereiro.	159
Figura 50	Concentrações de d-Limoneno em Araraquara 2011 - 2012.	160
Figura 51	Localização das amostras com canisters em Araraquara e região com respectivos focos de queimada nos meses de coleta.	161
Figura 52	(A) e (B) Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara, em julho e agosto/2011 respectivamente, exceto d-Limoneno	164
Figura 53	(C) e (C') Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara no mês de setembro/2011.	165

Figura 54	(D) e (E) Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara, em dezembro/2011 e janeiro/2012 respectivamente.	166
Figura 55	(F) Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara, em fevereiro/2012.	167
Figura 56	Reatividade incremental do d-Limoneno identificado em Araraquara, de em julho, agosto, setembro e dezembro/2011 e janeiro e fevereiro/2012. (inverter eixos)	168
Figura 57	Área de queimadas urbanas por mês no ano de 2011 em Araraquara.	172
Figura 58	Proporção da participação das fontes de emissão em Araraquara (2012)	173
Figura 59	Concentrações de COV (ppb) na safra e entressafra de cana (2011/12) em Araraquara.	179
Figura 60	Variância proporcional das componentes principais na safra de cana (2011/12). e fatores principais com variância maior que 1%.	180
Figura 61	Variância proporcional das componentes principais na entressafra de cana (2011/12) e fatores principais com variância maior que 1%.	180

Lista de Tabelas

Tabela 1	Quantidade de reagentes para o preparo de soluções de impregnação de 50mL (CAMPOS et al., 2006).	49
Tabela 2	Velocidade média do vento na safra e entressafra de cana 2011-2012.	103
Tabela 3	Concentração de nitrato(ppm) de filtros para coleta de ozônio sem exposição na atmosfera para testes de limpeza.	106
Tabela 4	Concentrações de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ das quatro amostras (A1, A2, A3 e A4), em dez coletas passiva junto a estação IPEN/USP, com seus respectivos desvio-padrão.	109
Tabela 5	Média de ozônio pela coleta passiva (n=6) e ativa (CETESB/Qualar) e média dos parâmetros meteorológicos referentes aos períodos de coleta passiva.	124
Tabela 6	Frequência de ocorrência dos COV identificados nos 6 pontos de coleta passiva em Araraquara.	138
Tabela 7	Concentração total de COV identificada em amostras Durante-Queima, Pós-Queima, Urbana e em Usina de açúcar, em Araraquara na safra de cana-de-açúcar 2011-12 e área total Durante-Queima nos respectivos meses de coleta.	144
Tabela 8	Concentração de COV (ppbv) durante a queima de canaviais em Araraquara, SP, em julho, agosto e setembro de 2011, representando a safra de cana-de-açúcar 2011/12.	145
Tabela 9	Estimativa de emissão atmosférica de fontes da atividade canavieira e urbanas de Araraquara, SP, em 2012.	171

Tabela 10 Fator de emissão e quantidade de combustível na 172
atividade canavieira e queimadas urbanas em
Araraquara, SP em 2011.

Tabela 11 ACP dos 11 COV identificados em Araraquara pela coleta 181
ativa e 3 componentes principais mais significativas para
avaliação de fontes de poluição.

Lista de Quadros

Quadro 1	Condições de análise para mensuração de ânions em Cromatografia a Líquido com detector por condutividade elétrica.	51
Quadro 2	Coeficiente de difusão e Taxa de coleta ideal para COV identificados nessa pesquisa.	54
Quadro 3	Condições analíticas para mensuração de COV por meio de Cromatografia Gasosa associada à dessorção térmica.	56
Quadro 4	Período de exposição dos <i>canisters</i> em três episódios da safra de cana 2011/12 em Araraquara,SP.	64
Quadro 5	Condições analíticas para mensuração de COV por meio de Cromatografia Gasosa com detectores EM e DIC.	67
Quadro 6	Área de colheita, cultivo de cana-de-açúcar e de cana bisada em Araraquara na safra 2011/12.	73
Quadro 7	Consumo de óleo diesel no plantio de cana-de-açúcar	75
Quadro 8	Consumo de óleo diesel na manutenção da cana soca	76
Quadro 9	Consumo de óleo diesel na colheita mecanizada da cana	76
Quadro 10	Consumo de óleo diesel no transporte da cana do canavial à usina.	76
Quadro 11	Fatores de emissão ($g_{poluente}/g_{diesel}$) de HCNM e NOx para motores diesel por fase do Proconve.	77
Quadro 12	Quadro 12: Fatores de emissão da cana-de-açúcar para NOx e HCNM, segundo ANDREAE e MERLET (2001).	82

Quadro 13	Variáveis consideradas na estimativa de emissão atmosférica da palha queimada nos canaviais.	83
Quadro 14	Estimativa do bagaço queimado em caldeiras na safra 2011/12 em Araraquara, SP.	85
Quadro 15	Composição química elementar da madeira e bagaço.	86
Quadro 16	Fator de emissão para COV em três diferentes unidades de medida.	87
Quadro 17	Fatores de emissão de orgânicos e NOx emitidos pela queima de grama	91
Quadro 18	MIR (CARTER, 2009b) dos COV mensurados em Araraquara, SP.	99
Quadro 19	Resumo do tipo de coleta empregada na pesquisa, tipo de coletor, tempo de exposição e período de coleta.	101

1 INTRODUÇÃO

A relação entre concentrações de ozônio troposférico e a atividade canavieira é o tema abordado nesta pesquisa. De um lado, tem-se o ozônio, poluente atmosférico complexo e parâmetro de qualidade do ar que recebe atenção em função de frequentes episódios de ultrapassagens e áreas de saturação no Estado de São Paulo (CETESB, 2012). E de outro lado, a agroindústria canavieira, matriz energética de destaque no país e no mundo que se configura como relevante fonte de poluição atmosférica ao mesmo tempo em que recebe mérito de produzir “combustível limpo”.

O grande impulso para a ascensão do álcool como combustível foi a implantação do Proálcool (Programa Nacional do álcool), em 1970, que nasceu como estratégia do governo militar para diminuir a dependência do petróleo estrangeiro sob o *slogan*: “Quem tem, não depende de ninguém”. A primeira fase foi próspera em virtude da adição de etanol à gasolina e o aumento de veículos movidos à álcool. Entretanto, na década de 1990 a queda do preço do petróleo imobilizou o programa que ressurgiu apenas em 2003 com a consolidação desse biocombustível na matriz energética do país.

O aumento da área plantada de canaviais, principalmente no interior de São Paulo (UNIARTE et al., 2009) e o prolongamento da safra, antes de abril a outubro, estendendo-se até janeiro, são algumas das

alterações do intenso investimento econômico na agroindústria canavieira. Segundo a UNICA¹, no início de janeiro de 2011, 21 usinas estavam em operação na região Centro-Sul, sendo 11 unidades no estado de São Paulo.

Entretanto, a safra 2011/12 terminou 2 meses antes do previsto porque a produtividade da cana-de-açúcar, nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste, apresentou resultado inferior a safra anterior em virtude do baixo desenvolvimento dos canaviais cultivados em 2010. O clima foi o principal responsável pela queda dessa produção, segundo Companhia de Abastecimento Nacional (Conab, 2012).

As intervenções antrópicas alteram o cenário de regiões de plantação de cana-de-açúcar comprometendo a qualidade do ar. A safra coincide com o período de condições meteorológicas desfavoráveis para a dispersão e deposição dos poluentes atmosféricos e a queima pré-corte é a prática com maior evidência dos agravos no ambiente em virtude da fumaça, fuligem, (re)suspensão de material particulado visualizados na atmosfera.

A queima pré-corte nos canaviais é reconhecida como nociva para a saúde humana e o ambiente, por isso até 2031 será totalmente eliminada no estado de São Paulo, segundo Lei 11.241/02, e até 2017 a maioria das áreas de canaviais não serão queimadas em função do

---

¹ União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA). Informação disponível em <http://www.unica.com.br> (acesso 02/02/2011).

acordo firmado entre produtores por meio do Protocolo Agroambiental do Setor Sucoenergético².

A queima do bagaço nas caldeiras das usinas de açúcar e álcool é outra fonte de poluição atmosférica do setor sucroalcooleiro que está sob regulação. A Resolução CONAMA N^o 382 de 26/12/2006 estabelece limite de emissões para a queima do bagaço nas caldeiras. O licenciamento das usinas exige emissões máximas de 200 e 350 mg (Nm³)⁻¹ para MP (Material Particulado) e NOx, respectivamente, em caldeiras novas. E faixa de 1300 – 3250 mg (Nm³)⁻¹ para CO, dependendo da potência nominal da caldeira.

Além da queima de canaviais pré-colheita e da queima do bagaço nas caldeiras, reconheceu-se nesta pesquisa a emissão pela combustão de veículos pesados, que participam do processo de produção da cana e seus derivados, como importante fonte de poluentes atmosféricos com grande potencial na emissão de precursores de ozônio.

Portanto, considerando a mudança do cenário de emissões atmosféricas de região canavieira no Estado de São Paulo e seu potencial para a poluição atmosférica, procurou-se responder a seguinte questão: existe influência antrópica para os níveis de ozônio em região de cultivo e processamento de cana-de-açúcar?

A investigação sobre essa questão foi o ponto de partida desta

---

² Cerca de 155 usineiros do estado de São Paulo já assinaram Protocolo Agroambiental. (disponível em <http://www.unica.com.br> ; notícia do dia 01/05/2009 : “Cresce a mecanização na colheita de cana-de-açúcar”).

dissertação e abordou aspectos relevantes que conduziram a avaliação da hipótese proposta: a agroindústria canavieira contribui para a formação de ozônio troposférico. Por isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a participação das principais fontes de emissão atmosférica da atividade canavieira nas concentrações de ozônio antes e durante a safra de cana, tendo como palco a cidade de Araraquara, SP.

A motivação desta pesquisa esteve relacionada às implicações para a saúde pública que o ozônio como poluente pode provocar à saúde humana. Sabe-se que essa substância é componente natural da atmosfera, na estratosfera funciona como barreira contra os raios Ultra-Violeta (UV) garantindo as diversas formas de vida na Terra. Na troposfera, atua como oxidante de compostos presentes no ar, diminuindo o tempo de vida destes. Mas, a partir de determinadas concentrações, o ozônio troposférico pode causar injúrias à população. Efeitos danosos à saúde de crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias crônicas podem ocorrer a partir de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (CETESB, 2010).

Ampla referência bibliográfica sobre efeitos do ozônio na saúde humana está reunida no “Air Quality Guidelines” (WHO, 2006) e sintetizada em: (1) efeitos agudos no sistema pulmonar e cardiovascular, de morbidade e de mortalidade; (2) efeitos crônicos de redução da função pulmonar, desenvolvimento de doenças de obstrução arterial,

asma e diminuição da expectativa de vida.

Sintomas agudos são comumente observados em virtude do contato humano com ozônio, como inflamações no sistema respiratório, irritação ocular, detectados poucas horas depois da exposição. Efeitos crônicos causam significantes alterações reversíveis nas estruturas dos pulmões e fatores de risco como a pré-existência de doenças respiratórias, idade e genética aumentam a suscetibilidade às injúrias causadas pelo ozônio (WHO, 2006).

A maioria dos estudos sobre a relação da cultura canavieira e a saúde da população focaliza a queima de biomassa como principal fonte de poluição e o material particulado como o parâmetro mais associado aos danos à saúde humana. CANÇADO et al. (2006) avaliaram a influência de emissões da queima da cana no sistema respiratório de crianças (com idade menor que 13 anos) e idosos (com idade maior que 64 anos) em períodos de safra e entressafra. Concluíram que o aumento de $10,2 \mu\text{g m}^{-3}$ de $\text{PM}_{2,5}$ ³ e $42,9 \mu\text{g m}^{-3}$ de PM_{10} ⁴ provoca aumento de internações de 21,4 % de crianças e 31,0% de idosos nos períodos de queima de cana-de-açúcar. As fontes de emissão desse material particulado podem estar associadas, principalmente, à combustão veicular tanto urbana como rural, às queimas de bagaço e da palha da

---

3 Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5 \mu\text{m}$.

4 Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $10,0 \mu\text{m}$.

cana.

ARBEX et al. (2004) analisaram os efeitos da queima de biomassa na saúde humana destacando a prática da queimada de canaviais. Nessa revisão, alertaram que a fumaça pré-corte provoca exacerbações de sintomas em indivíduos com doenças obstrutivas das vias aéreas, aumentando o desconforto respiratório, tosse, etc. Mas pessoas saudáveis também podem apresentar irritação nas vias aéreas superiores com ardor no nariz e garganta.

Reconhecida a importância socioeconômica da agroindústria canavieira, seu potencial para poluição atmosférica e a lacuna sobre estudos associando ozônio troposférico, agroindústria canavieira e saúde da população, aproveitou-se a oportunidade para a realização desta pesquisa. Por isso, almejou-se ampliar o conhecimento sobre fontes de poluição da atividade sucroalcooleira, o perfil de ozônio nessas regiões e viabilizar a investigação sobre a saúde da população nesse contexto.

1.1 OZÔNIO

1.1.1 Breve histórico

O ozônio foi descoberto, em 1839, por Christian Schönbein quando este percebeu o odor acre dessa substância durante a eletrólise da água. Mas foi Jacques L. Soret, em 1864, quem o reconheceu quimicamente como o “dióxido do átomo de oxigênio” (O_3) (CRUTZEN e

RAMANATHAN, 2002). Em 1878, Alfred Cornu observou a ausência de comprimentos de onda menores que 310 nm na atmosfera e atribuiu esse fenômeno à presença de um gás. Posteriormente, Walter N. Hartley comprovou que esse gás era o ozônio.

Essas informações foram essenciais para explicar que a partir de 8 – 10 km acima da superfície da terra a temperatura não diminui com o aumento da altitude, de acordo com experimentos de Léon-Philippe Teissepenc de Bort em 1902. O ozônio presente nessa região absorve os raios UV(Ultra- Violeta), desta maneira foi definida a região chamada de estratosfera a partir da área de absorção dos raios UV e a camada abaixo denominada troposfera.

Sydney Chapman propôs em 1930 o mecanismo de formação do ozônio na estratosfera: essa molécula é produzida fotoquimicamente a partir do oxigênio molecular quando este é dissociado por comprimentos de onda menores que 240 nm e esses átomos reagem, na presença de moléculas de nitrogênio (N_2) ou oxigênio (O_2), com o oxigênio molecular (O_2). Esse fenômeno é conhecido como mecanismo de Chapman.

Arie Haagen-Smit, em 1950, identificou o ozônio como constituinte do *smog*⁵ fotoquímico e em 1952 propôs seu processo de formação na troposfera. Descreveu que a mistura do ar aliada a

---

5 O termo *smog* foi introduzido por Harold Antoine Des Voeux, em 1905, para descrever a combinação entre fumaça (*smoke*) e neblina (*fog*) visíveis na atmosfera de cidades da Grã-Bretanha (JACOBSON, 2002).

compostos da combustão veicular e os raios solares culminavam no *smog* fotoquímico, onde o ozônio é principal componente. Além disso, o pesquisador já havia relacionado a presença do poluente com danos em plantas e materiais, irritação nos olhos e injúrias no aparelho respiratório (JACOBSON, 2002).

Paul J. Crutzen, em 1972, apontou a própria troposfera como importante fonte de ozônio e as atividades humanas como principal contribuição para os níveis dessa substância, desmascarando a hipótese de que o ozônio troposférico era, principalmente, de origem estratosférica.

As fontes de poluição e o processo de formação do ozônio na troposfera estão consolidados em ampla literatura⁶. Essa substância ocupa importante espaço no cenário de controle da poluição atmosférica como um dos padrões da qualidade do ar recomendados pela OMS (Organização Mundial de Saúde). Apesar do detalhado conhecimento sobre a dinâmica desse poluente, o ozônio ainda suscita preocupação em virtude da ocorrência de altos níveis, majoritariamente, fruto das atividades antropogênicas. Por isso, é de importância inesgotável a investigação sobre o ozônio troposférico e suas fontes de poluição.

---

6 Alguns exemplos: FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000: p. 4-7; p. 196-201; JACOB, 1999: p. 207-212; p. 215-219; p. 231-242; SEINFELD e PANDIS, 2006: p. 52-55; p. 122-126; p. 128-131; p. 204-272; BRASSEUR et al., 1999: p. 465-486; JACOBSON, 2002: p. 87-112; BAIRD, 2002: p. 108-118; p. 152-171

1.1.2 Considerações sobre o objeto de estudo

A denominação *background* de ozônio é atribuída à fração de ozônio de determinada área desassociada de fontes antropogênicas locais. Esses níveis estão associados: ao transporte de ozônio estratosférico para a troposfera atingindo a superfície terrestre; a produção fotoquímica local entre NO_x ⁷, metano ou COV de origem natural e o transporte de fontes de poluição distantes (VINGARZAN, 2004).

O termo *background* de ozônio é muito apropriado para estudos de monitoramento ambiental, pois refere-se a níveis de poluentes sem a interferência humana local ao mesmo tempo que considera qualquer área sujeita à poluição antrópica externa. O conceito é dinâmico em virtude da própria formação secundária do ozônio.

A troposfera pode atingir concentrações de até 30 ppb de ozônio sem a intervenção humana (JACOB, 1999). São quantidades consideradas naturais e importantes para a dinâmica da atmosfera, pois garantem a decomposição de compostos com longo tempo de vida no ar.

Em atmosfera poluída, sob *smog* fotoquímico, os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e Compostos Orgânicos Voláteis, combinados com radiação solar, são as duas classes de compostos responsáveis pela acumulação de ozônio. Esses precursores podem ser transportados para regiões não poluídas aumentando o nível de

---

⁷ Fontes: solos; relâmpagos e transporte da estratosfera para a troposfera (VINGARZAN, 2004).

background dessa substância. Segundo VINGARZAN (2004), esse *background* foi elevado cerca de duas vezes de acordo com amostragens entre o final do século XX e início século XXI.

Os precursores de ozônio e suas fontes de emissões apresentam grande diversidade. Os NO_x representam o óxido de nitrogênio e o dióxido de nitrogênio, NO e NO₂ respectivamente. Os COV referem-se a ampla classe de compostos voláteis e semi-voláteis na atmosfera, que não devem ser confundidos com o termo Hidrocarbonetos Não-Metânicos (HCNM), e cada um desses compostos possui uma reatividade diferente para a formação de ozônio.

As emissões antrópicas de NO_x são, majoritariamente, resultado da combinação do nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) atmosféricos em alta temperatura. Essa condição é garantida pelos processos de combustão. Uma pequena parte dos NO_x tem origem a partir da composição do combustível queimado. Portanto, as fontes de NO_x, em geral, representam os processos de combustão: queima de combustível por veículos automotores, principalmente veículos à diesel, combustão industrial, caldeiras, fornos, queima de biomassa intencional, etc (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Fontes naturais de NO_x estão relacionadas à queima natural de biomassa, aos processos de nitrificação, desnitrificação e decomposição do nitrito (NO₂⁻) nos solos. E existe produção de NO pela oxidação da

amônia (NH_3) no processo fotoquímico nos oceanos e por algumas plantas terrestres (WILD et al., 1997 apud FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Os relâmpagos são fonte importante de NO_2 , cerca de 10 - 33 Tg ano^{-1} de NO_2 são produzidos por esse fenômeno (FINLAYSON-PITTS and PITTS, 2000). MARTIN et al. (2003) apud ZIEMKE et al. (2009) afirmaram que aproximadamente 40% do ozônio troposférico é produzido pelo NO_x dos relâmpagos. SOUVAGE et al. (2007) apud ZIEMKE et al. (2009) concluíram que os relâmpagos são aproximadamente 4-6 vezes mais eficientes na formação do ozônio do que a combinação de queima de biomassa, solos e combustíveis fósseis (ZIEMKE et al., 2009). Em escala global, os relâmpagos certamente são significativas fontes de ozônio troposférico. Entretanto, em escalas regional e local outras fontes de poluição desempenham crucial colaboração para os níveis desse poluente, como a queima de biomassa.

As fontes antrópicas de COV são representadas, simplificadaamente, pelos processos de combustão, produção, tratamento, armazenamento e distribuição de combustíveis fósseis, aplicação de solventes orgânicos voláteis e produtos contendo solventes, processos industriais. As fontes naturais de COV podem ser representadas pelos processos biológicos envolvendo a emissão destes pela vegetação, oceanos, plantações, etc (HEWITT, 1999).

1.2 A QUÍMICA E FOTOQUÍMICA DA TROPOSFERA

A troposfera possui cerca de 85% de toda massa atmosférica e está sujeita às emissões gasosas naturais e antrópicas. Caracteriza-se pelo potencial oxidante em virtude da presença de oxigênio (O_2) na proporção de 21% , ozônio (O_3) e radical hidroxila (OH), ambos em quantidades traço. Essas substâncias diminuem o tempo de residência de compostos na troposfera como o metano (CH_4), o monóxido de carbono (CO) e outros gases parcialmente oxidados, dando origem a produtos que podem entrar em cadeias de reações (JACOB, 1999).

O radical hidroxila inicia as oxidações e funciona como um catalizador nas reações com o ozônio e oxigênio. OH é formado na troposfera, principalmente, pelas seguintes reações (JACOB, 1999):

Onde, $h\nu$ é a energia dos raios solares; $O(^1D)$ =oxigênio atômico excitado; O =oxigênio atômico não-excitado; M =molécula que absorve energia, pode ser N_2 , O_2 , etc (BAIRD, 2002).

O suprimento natural de ozônio ocorre pelo transporte da estratosfera para troposfera e da reação fotoquímica a partir do dióxido de nitrogênio (NO_2):

As equações 4 e 5 são predominantes em relação ao transporte troposférico e participam da formação de 85% do ozônio troposférico (FISHMAN, 1985 apud MARINHO e KIRCHHOFF, 1991). Parte do ozônio é eliminada pela reação com óxido nítrico:

Portanto, a concentração de ozônio não aumenta significativamente enquanto a maioria do NO não for convertida para NO₂. Atmosferas com expressivas concentrações de CO, CH₄ e COV favorecem a formação do NO₂ por meio de reação com radicais livre peróxido gerados na oxidação daquelas substâncias. Como ilustração, analisemos o mecanismo de oxidação do CO:

A oxidação do CO pelo OH, equação 7, diminui a energia de ativação dessa reação, tornando possível as próximas etapas. O hidroperóxido (HO₂), equação 8, forma-se pela adição do oxigênio com o hidrogênio atômico e o destino mais frequente de radicais peróxidos é a

reação com óxido nítrico (NO), equação 9. Essa reação não é predominante sobre os oceanos e outras regiões com baixas concentrações de NO (BAIRD, 2002). Nesses locais a tendência é o consumo de ozônio (CRUTZEN, 1983 apud MARINHO e KIRCHHOFF, 1991):

Em regiões onde a concentração de NO é maior que 5-10 ppbv (parte por bilhão por volume) as reações de formação de ozônio prevalecem (CRUTZEN, 1983 apud MARINHO e KIRCHHOFF, 1991). Nesse caso, os produtos, CO_2 e O_3 , aumentam quanto maiores as concentrações de CO e NO_x . Portanto, cada molécula de CO dá origem a uma molécula de O_3 . A oxidação do CH_4 produz em média 3,5 moléculas de O_3 e o butano e pentano (classificados como COV), por exemplo, geram entre 10 e 14 moléculas de O_3 (MARINHO e KIRCHHOFF, 1991). De fato, a intervenção antrópica por meio de emissões de NO_x , CO, CH_4 e COV contribui para o acúmulo de ozônio na troposfera.

O excesso de precursores de ozônio aliado à intensa radiação solar dão origem ao *Smog* Fotoquímico. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez em Los Angeles em 1940 e passou a ser relacionado às

regiões industriais. Entretanto, em virtude do transporte de poluentes para longas distâncias, da queima de biomassa e de emissões gasosas naturais, as áreas rurais também podem apresentar altas concentrações de oxidantes fotoquímicos, cerca de 90 ppb de ozônio (BAIRD, 2002).

1.2.1 Perfil de ozônio na troposfera

O ozônio troposférico possui tendência sazonal apesar da intensa variabilidade das condições de sua formação. Concentrações desse composto na troposfera obedecem a dinâmica de formação; transporte, destruição e deposição (VINGARZAN, 2004). O clima exerce influência direta ou indireta sobre esses processos. A radiação solar, por exemplo, é fator determinante para a formação de ozônio e esse parâmetro é variável de acordo com a estação do ano e condições meteorológicas.

A umidade relacionada com a quantidade de vapor d'água na atmosfera também é outro fator que quando variável afeta a formação do ozônio. O radical hidroxila (OH) formado a partir da oxidação da água participa do ciclo fotoquímico daquela substância. O vapor d'água é uma das substâncias mais variáveis da atmosfera e suas concentrações acompanham as diferentes estações do ano.

VINGARZAN, 2004 aponta a existência de máxima produção de ozônio durante a primavera do Hemisfério Norte, *spring maximum*. Esse fenômeno apresenta picos no mês de maio em latitudes entre 10 – 60°,

aumentando a concentração na direção de sul a norte. Apesar de evidências de máximas de ozônio na primavera, não há consenso sobre a causalidade desse comportamento (VINGARZAN, 2004).

Algumas suposições são apontadas: a produção fotoquímica resultante do aumento da radiação solar na primavera aliada às concentrações de NO_x e Hidrocarbonetos urbanos acumulados no inverno em consequência da inversão térmica, aumentam os níveis de ozônio (DIBB et al, 2003 apud VINGARZAN, 2004). LIU et al (1987) apud VINGARZAN (2004), propuseram que o longo tempo de vida fotoquímico do ozônio no inverno, cerca de 200 dias, e a produção antrópica desse poluente acumulam e contribuem para máximas na primavera.

O transporte intercontinental de poluição também é apontado como hipótese para picos de ozônio na primavera. O mecanismo atmosférico envolvido é o mesmo que explica o transporte intercontinental da areia do deserto asiático durante a primavera (PARRISH et al., 1992; JAFFE et al., 1999; KOUCHENRUTHER et al., 2001 apud VINGARZAN, 2004).

No Hemisfério Sul, a queima de biomassa tem grande expressão para a composição do ozônio troposférico em relação ao Hemisfério Norte. ZIEMKE et al., 2009 encontraram associação entre a queima de biomassa e concentrações de ozônio em regiões tropicais (América do Sul; Oeste da África), com picos máximos entre setembro e outubro no

período de 2004 a 2008, equivalente a primavera no Hemisfério Sul. Os autores destacam que as emissões de queima de biomassa são importantes para a formação do ozônio, porém não majoritárias.

De fato, existe tendência sazonal de formação de ozônio em condições específicas : intensa radiação solar e chuvas escassas, em geral, coincidindo com período de primavera e fontes de poluição potencializam os níveis desse poluente.

1.3 CULTURA CANAVIEIRA E OZÔNIO

O período de safra de cana-de-açúcar, entre maio e dezembro no estado de São Paulo, é marcado pelo aumento de emissões atmosféricas provenientes, provavelmente, da queima de canaviais, da circulação de veículos automotores, da queima do bagaço nas caldeiras etc.

A queima de biomassa transfere à atmosfera substâncias precursoras de ozônio (CRUTZEN et al, 1977 apud KIRCHHOFF e MARINHO, 1994). Enquadram-se nesse cenário a queima da palha e do bagaço. LEME (2005) identificou que parte da palha é queimada para a geração de energia. Em virtude da progressiva mecanização da colheita da cana, a palha que antes era queimada nos canaviais tornou-se combustível para as caldeiras.

KIRCHHOFF e MARINHO(1994) monitoraram regiões de queima de biomassa na atmosfera do Cerrado e verificaram picos de ozônio de

até 122 ppbv em épocas de queimadas e intensa radiação solar. Estudos realizados por FISHMAN (1991) apud KIRCHHOFF e MARINHO (1994) também confirmaram a relação direta entre as concentrações de ozônio e queimadas de biomassa em regiões de Savana na África, onde ocorrem situações de queima como no Brasil.

Entre os diversos estudos realizados por KIRCHHOFF sobre a relação entre queimada de canaviais e concentrações de ozônio, destaca-se a pesquisa que avaliou os efeitos das queimadas de cana e do cerrado na troposfera (MARINHO e KIRCHHOFF, 1991). Nesse estudo, as concentrações de ozônio foram quantificadas no final da estação chuvosa (junho 1988) e estações secas (setembro de 1988 e 1989) por meio de vãos nas cidades de Jaboticabal, Jaú, SP, e Cuiabá, MS; e em trajetórias de Bauru, SP, a Cuiabá (ida) e de Cuiabá a Ribeirão Preto, SP, (volta), utilizando sensor de ozônio em diferentes altitudes. Foram constatados valores de até 80 ppbv de O_3 à 1,5 km de altura durante o período de queima da cana (setembro de 1989).

Emissões veiculares também são fontes de COV e NO_x (BAIRD, 2002). Em ambientes urbanos são as principais fontes de precursores de ozônio, mas, particularmente, em região próxima a elevado tráfego, a concentração de ozônio é baixíssima em virtude do consumo pelo óxido nítrico liberado pelos automóveis (ALBUQUERQUE, 2007). Na produção de cana e derivados, os veículos automotores, principalmente movidos à

diesel, são largamente utilizados. Para o transporte da cana, por exemplo, os veículos chamados de “treminhões”, tem intensa circulação entre o local de plantio e as destilarias e usinas (LEME, 2005).

A maioria dos estudos sobre emissões atmosféricas por causa da cultura canavieira estão atrelados, majoritariamente, a queima dos canaviais. Amplo estudo sobre a relação das diferentes fontes que culminam na baixa qualidade do ar raramente são abordadas. Portanto, é pertinente avaliar as concentrações de ozônio em relação à outras fontes de emissões atmosféricas além da queima de canaviais.

1.3.1 Caracterização da Área de Estudo

Araraquara, município paulista situado no centro do Estado distante cerca de 254 km da capital, altitude média de 646, variando de 600 a 715 m, possui população de aproximadamente 202 mil habitantes⁸ e economia diversificada e está situada em Unidade de Recurso Hídrico (UGRHI) classificada como unidade em industrialização (CETESB, 2011).

As principais fontes de emissões atmosféricas em Araraquara são: frota veicular, queima da palha da cana-de-açúcar, usinas de processamento de cana; e outras indústrias (total de 460), como a de sucocítrico no centro da cidade (CETESB, 2010).

Araraquara já foi palco de significativos estudos sobre poluição

---

⁸ Censo Demográfico 2000, disponível em: <http://www.ibge.gov.br>.

atmosférica. Entre 1995 e 1996, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) realizou em conjunto com a Universidade de Tübingen, Alemanha, pesquisa quantitativa de dibenzodioxinas policloradas (PCDDs), dibenzofuranos policlorados (PCDFs), vulgarmente chamados de dioxinas e furanos, respectivamente. Também foram avaliadas as concentrações de bifenilas policloradas (PCBs) e hidrocarbonetos aromáticos (PAHs) (CETESB, 2002). Foram analisados os compostos mencionados em amostras - do ar ambiente, de solo, de folhas e de plumas de fumaça e material de deposição - próximas aos locais de queima de canavial. Os resultados de concentrações na atmosfera foram comparados com dados mensurados em Cubatão e São Paulo e estão especificados em relatório da CETESB (CETESB, 2002).

PAHs, dioxinas e furanos também foram identificados em Araraquara em 2009 por Assunção et al. (2010). O monitoramento mensal durante junho a outubro em três localidades (centro e duas rurais) revelaram concentrações de dioxinas e furanos menores que aquelas detectadas em São Paulo, Cubatão e Araraquara em 1995 e 1996. Assunção et al. (2010) atribuíram esse comportamento às restrições legais da queimada de canaviais.

Em pesquisa protagonizada entre 1997 e 1998, a CETESB (2000) avaliou os efeitos da queimada da cana em Araraquara de acordo com alguns parâmetros regulamentados: Partícula Inalável (PI) ($<10\ \mu\text{m}$),

monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂) e outros considerados importantes para a avaliação da queimada de cana como material carbonáceo, sujidade e teor de potássio na poeira inalável. Os resultados mostraram que o ozônio foi o único parâmetro a ultrapassar o padrão com quatro violações (CETESB, 2000).

ZANCUL (1998) avaliou a qualidade do ar de Araraquara utilizando os parâmetros regulamentados⁹ no período de safra. Em 49 dias de amostragens, ocorreu inadequação do ar em cerca de 5 dias devido a ultrapassagem do padrão de concentrações de ozônio.

CARDOSO et al., (2009) acompanharam níveis de dióxido de nitrogênio em ambientes internos e externos de Araraquara. Em amostragem externa localizada próxima à Rodovia Washington Luiz km 270, avaliaram os períodos de safra e entre-safra da cana-de-açúcar entre 2000 e 2001. Os resultados mostraram variação diária, entre 8 e 20h, nos níveis de NO₂. O perfil dessa substância revela menores concentrações durante o dia (8 – 17h) e maiores à noite, com pico máximo às 18h. Essa tendência foi explicada pelo papel da remoção fotoquímica do NO₂ para a formação de ozônio troposférico. Na época do auge da atividade canavieira (julho – setembro), as quantidades de NO₂ foram maiores do que em períodos de entre-safra, provavelmente, em virtude de intensas

---

⁹ Os parâmetros regulamentados para a qualidade do ar, segundo Resolução CONAMA nº. 03 de 28/06/1990, são: Partículas Totais em Suspensão (PTS); Partículas Inaláveis (PI); Fumaça, Dióxido de Enxofre; Dióxido de Nitrogênio, Monóxido de Carbono e Ozônio.

queimadas (CARDOSO et al., 2009).

Em 2008 a CETESB iniciou monitoramento automático de poluentes atmosféricos em Araraquara, SP. Até então, ocorria a determinação de fumaça e dióxido de enxofre por amostragem passiva. Os padrões de qualidade do ar monitorados da nova estação são: Partículas Inaláveis, NO_2 e O_3 , além de NO_x (CETESB, 2011).

No relatório de qualidade do ar de 2008, os resultados de concentrações de ozônio não ultrapassaram o limite padrão ($160 \mu\text{g m}^{-3}$ – média de 1 hora) (CETESB, 2009). Porém, a CETESB alegou “falta de representatividade anual do monitoramento de todos os poluentes” da estação Araraquara, pois a amostragem, em 2008, estava em fase de implantação (CETESB, 2009).

No relatório de qualidade do ar do ano de 2009, também não ocorreram ultrapassagens do padrão de ozônio. Nesse período, os dados da estação de monitoramento foram representativos e os níveis de qualidade atmosférica melhoraram em relação a 2008, apesar desse último não ser representativo. O índice de qualidade do ar¹⁰ em 2008 apresentou 62,1% de avaliação REGULAR enquanto em 2009 esse índice foi de 21,4% (CETESB, 2010). A CETESB atribui tal fato à atuação das condições meteorológicas: ocorrência de nebulosidade e chuvas diurnas,

---

¹⁰ “O índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar. Desta função, que relaciona a concentração do poluente com o valor do índice, resulta em número adimensional referido a uma escala com base nos padrões de qualidade do ar” (CETESB, 2010). As variações dos índices são: Boa, Regular; Inadequada; Má e Péssima.

inibindo reações fotoquímicas.

Os relatórios da qualidade do ar de 2010 e 2011 também mostraram que as concentrações de ozônio não ultrapassaram o padrão de qualidade do ar (CETESB, 2010 e 2011). No entanto, foram identificadas máximas próximas ao padrão, $151 \mu\text{g m}^{-3}$, além disso, ficou nítido predomínio de maiores ocorrências de situação “REGULAR” a partir do mês de maio, coincidindo com a safra de cana-de-açúcar (Qualar/CETESB)¹¹.

A intenção desse estudo é ampliar o campo de conhecimento sobre os efeitos da cultura canavieira, não restringindo-os à queima de canaviais, pois as restrições legais das queimadas combinada com a mecanização da colheita estão mudando o cenário das emissões atmosféricas desses ambientes.

---

¹¹ Sistema de informações da qualidade do ar disponível no endereço:
http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_qualar.asp

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a participação da agroindústria canavieira nas concentrações de ozônio troposférico em Araraquara, SP.

2.2 ESPECÍFICOS

Avaliar as principais fontes de poluição atmosférica, fixas ou móveis, da cana-de-açúcar e outras atividades, potencialmente, emissoras de precursores de ozônio troposférico em Araraquara, SP.

Acompanhar o perfil das concentrações de ozônio troposférico na safra e entre-safra de cana-de-açúcar.

Determinar Compostos Orgânicos Voláteis, precursores de ozônio troposférico, na área de estudo para caracterização das principais fontes de poluição atmosférica de Araraquara, SP.

Avaliar variáveis meteorológicas que influenciam na formação de ozônio e no seu perfil sazonal.

Adaptar técnica de impregnação de filtros coletores de ozônio troposférico para emprego de coleta passiva.

3 MÉTODO

As seguintes estratégias foram efetuadas para atingir os objetivos desta pesquisa:

- Determinação de ozônio troposférico e COV, por coleta passiva, na safra e entresafra de cana-de-açúcar de 2011 - 2012 em área urbana de Araraquara, SP.
- Determinação de COV, por coleta com *canisters*, em três episódios: durante e pós-queima da palha de cana e em atmosfera urbana de Araraquara.
- Determinação de COV, por coleta ativa, no centro da cidade associada às coletas integradas com canisters, passivas de COV e ozônio.
- Avaliação de variáveis meteorológicas durante o período de coleta.
- Estimativa de emissões atmosféricas de fontes urbanas e da atividade canavieira em Araraquara, SP.
- Aplicação da ACP (Análise de Componentes Principais) no conjunto de dados de concentrações de COV pela coleta ativa.
- Avaliação da reatividade dos COV segundo classificação da escala MIR (CARTER, 2009).

Detalhes sobre esses procedimentos estão expostos a seguir.

3.1 COLETA PASSIVA E ANÁLISE DE OZÔNIO

3.1.1 Coleta

Os procedimentos de determinação de ozônio troposférico pela coleta passiva obedeceram ao “Protocol for ozone measurement using the ozone passive sampler badge” (OGAWA, 2001).

Esse protocolo utiliza absorvente químico (NaNO_2) para determinação do ozônio, com coletores Ogawa®. Os coletores passivos Ogawa são tubos cilíndricos contendo em cada extremidade pequenos filtros impregnados com solução de nitrito, chamados *pad*, Figura 1. O princípio do método é a difusão gasosa seguida de reação do ozônio com esse absorvente, que causa a oxidação do nitrito à nitrato. Os filtros usados em todas coletas foram impregnados localmente, em substituição aos *pads* importados já impregnados pela empresa Ogawa Co. USA.

- 1.Tampa
- 2.Tela de aço inoxidável
- 3.Pad
- 4.Anel interno
- 5.Base interna
- 6.Corpo do coletor

Figura 1: Esquema do coletor passivo para ozônio.

A difusão gasosa ocorre através do movimento das moléculas para o coletor em função de um gradiente de concentração entre o coletor e o ar exterior (CRUZ e CAMPOS, 2002). A difusão gasosa é descrita pela Primeira Lei de Fick (KRUPA e LEGGE, 2000):

$$F_i = - D_{ij} \frac{dC_i}{dz} \quad (11)$$

Onde,

F_i = fluxo do gás i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

D_{ij} = coeficiente de difusão do gás i no gás j ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_i = concentração do gás i no gás j (mol cm^{-3})

z = comprimento do percurso de difusão (cm).

Nesse processo não é possível controlar a passagem de ar pelo coletor que está suscetível às condições ambientais. Por isso, foi necessário determinar a taxa de coleta do ozônio para conhecer o volume do analito coletado. Essa taxa foi determinada de forma experimental e teórica.

A taxa teórica ou ideal do ozônio no ar é $21,8 \text{ mL min}^{-1}$ (OGAWA, 2001) e a experimental foi obtida pela equação 12, segundo KOUTRAKIS et al, 1993:

$$S_E = \frac{MV (MW_{O_3} / MW_{NO_3})}{C_{TRUE} t} \quad (12)$$

Onde,

S_E = taxa experimental de coleta do ozônio ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

M = concentração de NO^{-3} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

V = volume de extração (5 mL)

MW_i = peso molecular da substância i ($\mu\text{g } \mu\text{mol}^{-1}$)

C_{TRUE} = concentração de ozônio pela coleta ativa ($\mu\text{g cm}^{-3}$)

t = tempo de exposição (min).

Coletores Ogawa são reutilizáveis após limpeza, com exceção dos *pads*. As tampas e telas de aço inoxidável, alocadas dentro de um frasco, foram cobertas com água ultra-pura e submetidas à agitação mecânica por 15 minutos. O corpo do coletor foi limpo com toalha de papel umedecida. Esse material foi recoberto com papel e seco em temperatura ambiente (OGAWA,

2001).

3.1.2 Impregnação de Absorventes Químicos

A limpeza e a solução de impregnação dos absorventes foram feitas de acordo com CAMPOS et al (2006). Filtros de fibra de quartzo com 14 mm de diâmetro foram lavados três vezes com água ultra-pura e uma vez com álcool etílico durante 10 minutos em agitador mecânico e secos em estufa à 50 °C.

A aplicação da solução de impregnação ocorreu de duas maneiras: (1) adição direta de 200 µL da solução em cada filtro e (2) submersão dos filtros em béquer de 50 mL contendo a solução de impregnação sob agitação por 30 minutos. Em ambos os casos, os filtros foram secos à temperatura ambiente em dessecador por 48 horas e armazenados em frasco âmbar na geladeira.

A Tabela 1 apresenta as concentrações aplicadas na solução de impregnação, segundo CAMPOS et al. (2006).

Tabela 1: Quantidade de reagentes para o preparo de soluções de impregnação de 50mL (CAMPOS et al., 2006).

Reagentes	Concentração (mol L ⁻¹)	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Concentração	Quantidade p/ 50 mL de solução
Glicerol	1,00	92,09	73,67 mL L ⁻¹	3,68 mL
NaNO ₂	1,50 x 10 ⁻¹	69,01	10,35 g L ⁻¹	0,52 g
NaCO ₃	2,00 x 10 ⁻¹	105,99	21,20 g L ⁻¹	1,06 g

Para validação dos filtros impregnados foram realizados ensaios entre final de março e início de junho de 2011. Nesse período, foram feitas 10 coletas em quadruplicatas, com duas amostras em branco em cada coleta e tempo de exposição de 1 semana, em local próximo à estação automática de monitoramento do ar da CETESB no IPEN/USP.

3.1.3 Análise

A quantificação do ozônio foi realizada no Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG/USP.

Após exposição, os pares de filtros foram alocados em frasco contendo 5 mL de água ultra-pura e submetidos à agitação mecânica por 15 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada em membrana de 0,22 µm e injetada no Cromatógrafo Iônico (CI). As especificações e configurações analíticas desse equipamento estão apresentadas no Quadro 1.

A concentração de ozônio foi obtida, indiretamente, pela mensuração de ânions nitrato. O nitrito (NO^{2-}), contido nos *pads*, quando entra em contato com o ozônio, sofre oxidação produzindo nitrato (NO^{3-}):

Quadro 1: Condições de análise para mensuração de ânions em Cromatografia a Líquido com detector por condutividade elétrica.

Parâmetro ou equipamento	Configuração
Cromatógrafo Iônico	Metrohn Compact IC/ 761
Coluna	Metrosept ASUPP5
Concentração do eluente	Na ₂ CO ₃ = 3,2 mM NaHCO ₃ = 1,0 mM
Fluxo do eluente	0,7 mL min ⁻¹
Curva analítica	0,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 8,0 ppm de solução padrão de nitrato
Limite de Detecção ¹²	0,02 ppm NO ⁻³
Limite de Quantificação ¹³	0,08 ppm NO ⁻³

A determinação de íons nitrato, aliada a outros parâmetros, permite o cálculo da concentração de ozônio a partir da seguinte equação:

$$C_{O_3} = \frac{MVK}{t} \quad (14)$$

Onde,

C_{O_3} = concentração de ozônio pela coleta passiva (ppb)

M = concentração de NO⁻³ (µg mL⁻¹)

V = volume de extração = 5 (mL)

12 É a menor concentração de analito detectada, mas não quantificada, por determinado método analítico. Pode ser determinado por três métodos: visual, da relação sinal-ruído e baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani et al, 2004). Utilizou-se nessa pesquisa o método relação sinal-ruído e a proporção 2:1, ou seja, LD = 2 x sinal-ruído.

13 Menor concentração quantificada por determinado procedimento experimental. (Ribani et al, 2004). Utilizou-se o método relação sinal-ruído, e a proporção 10:1.

$K = \text{constante} = 18,9 (\mu\text{L L}^{-1})$

$t = \text{tempo de exposição (min)}$

3.2 COLETA PASSIVA E ANÁLISE DE COV

3.2.1 Coleta

Os procedimentos obedeceram aos métodos TO-17 (US EPA, 1999b), com instruções para coleta de COV, e TO-15 (US EPA, 1999c), que pressupõe condições para análise de COV por Cromatografia Gasosa.

Adotou-se tubos adsorventes Tenax-GR da Supelco®. Tenax-GR refere-se ao sólido adsorvente composto por Tenax (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno) com 23% de carbono grafitizado (CAO e HEWITT, 1993), esse material está empacotado em tubo de aço, conforme Figura 2. O princípio de coleta se baseia na difusão gasosa, nesse caso as substâncias orgânicas apolares são retidas no adsorvente numa faixa entre C_7 - C_{30} segundo especificação do fabricante, mas também alcançando compostos entre C_5 - C_6 de acordo com avaliação de CAO e HEWITT (1993) e GELENCSEÉR (1994), onde o benzeno poderá ser identificado.

1: Tela de aço inoxidável	5: Mola de retenção
2: Tampa de difusão	6: Tubo coletor
3: Telas de aço inoxidável	7: Tampa do coletor
4: Adsorvente Tenax-GR	8: Comprimento da difusão

Figura 2: Esquema do tubo Tenax-GR para coleta passiva de COV.

Fonte: Adaptação de Roche et al, 1999.

A taxas de coleta para os COV foi estimada a partir seguinte equação:

$$T_I = \frac{DA}{L} \quad (15)$$

Onde,

T_I = taxa de coleta ideal do COV ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

D = coeficiente de difusão do COV no ar ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

A = Área da seção transversal do coletor (cm^2)

L = comprimento da difusão do coletor (cm).

O Quadro 2 apresenta os coeficientes de difusão dos COV identificados

na coleta passiva, segundo literatura (LUGG, 1968 e CHO et al, 1992), e respectivas taxa de coleta ideal, calculadas de acordo com equação 15. A área da seção transversal e comprimento da difusão do coletor Tenax-GR são 0,181 cm² e 1,7 cm, respectivamente.

Quadro 2: Coeficiente de difusão e Taxa de coleta ideal para COV identificados nessa pesquisa.

Taxa de coleta ideal para COV		
Composto	Coeficiente de difusão	Taxa de coleta ideal
	cm ² s ⁻¹	cm ³ min ⁻¹
Benzeno	0,0932	0,60
Tolueno	0,0849	0,54
Etilbenzeno	0,0755	0,48
m,p – Xileno	0,0679	0,43
o-Xileno	0,0727	0,46
Estireno	0,0701	0,45
1,3,5 - Trimetilbenzeno	0,0669	0,43
1,2,4 - Trimentilbenzeno	0,0670	0,43
d-Limoneno	--	0,47*
p-Isopropiltolueno	--	--
1,4-Diclorobenzeno	--	--
Naftaleno	0,0611	0,39

*WALGRAEVE et al (2011b)

Os Tubos Tenax-GR foram reutilizados, após limpeza, pois o adsorvente possui tempo de vida útil de 100 ciclos térmicos (condicionamento térmico ou dessorção).

O equipamento Perkin Elmer modelo Turbo Matrix 350 foi utilizado tanto para dessorção quanto para limpeza dos coletores. Os tubos, cerca de 5 dias antes da coleta, foram submetidos à temperatura de 290 °C e fluxo de Hélio de 100 mL min⁻¹ durante 30 minutos, após esse processo foram fechados com tampas de aço inoxidável, envolvidos em papel alumínio, alocados em recipiente fechado contendo carvão ativado e armazenados em geladeira.

3.2.2 Análise

A determinação dos COV coletados em tubos adsorventes foi realizada no Laboratório de Qualidade de Ar e Ventilação (LQAV) da FSP/USP.

Na qualificação e quantificação dos COV, foi aplicada CG/EM com prévia dessorção térmica (Perkin Elmer modelo Turbo Matrix 350) para extração dos COV. Esse procedimento foi feito com base no método US.EPA TO-15 (US EPA, 1999c).

Os tubos amostrados foram retirados da geladeira e mantidos à temperatura ambiente antes da dessorção. A análise se iniciou no dessorvedor térmico com o tubo adsorvente submetido à temperatura de 250 °C durante 15 minutos com fluxo de 50 mL min⁻¹. Em seguida, os compostos foram direcionados ao tubo pré-concentrador (*trap*) sob temperatura de -30 °C, depois, aquecidos à 250°C por 5 minutos e enviados através do gás de arraste (Hélio) à coluna cromatográfica. As condições analíticas do cromatógrafo à gás

estão descritas no Quadro 3.

Quadro 3: Condições analíticas para mensuração de COV por meio de Cromatografia Gasosa associada à dessorção térmica.

Parâmetro ou equipamento	Configuração
Cromatógrafo Gasoso	6890N / Agilent
Coluna cromatográfica	Elite 624 (6% <i>Cyanopropyl</i> ; 94% <i>dimethyl polysiloxane</i>) – 60m x 0,25mm x 1,4 μm^*
Programação da temperatura no forno	Aquecimento de 25 °C a 35 °C por 5 min. Aumento da temperatura de 35 °C a 190 °C à 4 °C min^{-1} Temperatura de 190 °C por 6, 25 min
Gás de arraste	Hélio BIP ^{®14} (99,9999%)
Curva analítica	5, 10, 20, 40, 100 e 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a partir de soluções padrão contendo 56 compostos orgânicos ¹⁵ diluídas em metanol.
LD e LQ para 42 compostos	Anexo 1

* Os valores representam, respectivamente, comprimento da coluna; diâmetro interno da coluna e espessura do filme que reveste internamente a coluna.

A curva analítica foi construída a partir de 3 soluções padrão (5, 20, e 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$) injetadas em tubos Tenax-GR, previamente limpos, com auxílio de gás nitrogênio de acordo com esquema da Figura 3. Nesse procedimento, utilizou-se microseringas de vidro de 1 e 10 μL , mangueiras de *tygon* para as

14 BIP é uma tecnologia para cilindros de gás. Filtro de purificação está embutido nesses compartimentos e propiciam altos níveis de pureza para as aplicações laboratoriais mais exigentes (<http://www.airproducts.com.br/specialtygases/bip.htm>).

15 Três soluções padrão foram utilizadas: 54 COV (2 mg mL^{-1}), 2-Butatona (10 mg mL^{-1}) e d-Limoneno (1 mg mL^{-1}).

conexões e fluxímetro para controle do fluxo de nitrogênio ($\sim 20 \text{ mL min}^{-1}$).

No final do tubo 2, foi utilizado outro medidor de fluxo, antes da injeção da solução padrão, para calibração da vazão de nitrogênio que percorreu os tubos. O tubo 2 serviu como controle para possível perda do analito injetado, portanto foram utilizados 6 pares de tubos para construção da curva analítica. Dos 56 COV injetados na solução padrão, 42 deles foram identificados e quantificados no CG-EM e compuseram a lista dos COV investigados na atmosfera de Araraquara. A lista desses compostos está apresentada no Anexo 1 com seus respectivos LD, LQ, %RSD, Tempo de Retenção (TR) e íon detectado.

Foi necessário construir curva analítica para o d-Limoneno independente dos demais COV, pois a massa identificada desse composto ultrapassou o ponto máximo da curva (200 ng), por isso foram acrescentados mais dois pontos nessa curva analítica (500 e 1000 ng).

Concentrações de COV das amostras de Araraquara foram determinadas pela equação 17:

$$C_{\text{COV}} = \frac{(m_i - m_b)}{T t} \quad (16)$$

Onde,

C_{COV} = Concentração do COV (ppb)

m_i = massa do COV (ng)

m_b = massa da amostra “branco” (ng)

T = Taxa de coleta, experimental ou teórica (mL min^{-1})

t = tempo de exposição (min)

Figura 3: Esquema do procedimento de injeção de padrão nos tubos Tenax-GR.

3.3 PROCEDIMENTOS DE COLETAS PASSIVA EM CAMPO

O período de exposição dos coletores passivos correspondeu à safra e entresafra de cana-de-açúcar 2011 - 2012 na área urbana de Araraquara, SP. As campanhas foram realizadas em julho, agosto, setembro e dezembro de 2011, janeiro e fevereiro de 2012 em seis locais, conforme mostrado na Figura 4.

A lógica para a disposição dos pontos de coleta se baseou nas seguintes considerações:

(1) **Seleção de locais em área urbana relevantes em termos de exposição à poluição do ar pela população.** Espaços com esse perfil, em locais de relativa segurança, foram eleitos para a instalação dos coletores: escola (Norte), praças (Sul e Leste), residência (Oeste), estação automática da CETESB (CETESB) e Serviço Especial de Saúde de Araraquara (SESA) da USP.

(2) **Associação entre coletor passivo e ativo.** A estação automática de monitoramento da qualidade do ar da CETESB foi ponto de referência para coleta de ozônio e em “SESA” foi instalado coletor ativo para COV em datas pontuais. Nesses locais, os coletores passivos estavam em duplicatas.

Os coletores foram instalados a cerca de 2 m de altura em estruturas físicas dos locais escolhidos, como postes de energia, e ficaram expostos durante 4 dias, de segunda à sexta-feira. As amostras em branco foram abertas apenas no período de instalação e retirada dos coletores e foram submetidas às mesmas condições de armazenamento e transporte das amostras. Com

exceção do tempo de exposição, os coletores ficaram sob baixas temperaturas em caixas térmicas, durante o transporte, e em geladeira no armazenamento.

Figura 4: Pontos de coleta passiva em Araraquara, SP, safra 2011/2012.

3.4 COLETA DE COV COM *CANISTERS*

Os procedimentos de coleta e análise obedeceram ao método TO-15 (US EPA, 1999b), que pressupõe a utilização de *canister* para coleta de COV, tratamento preliminar da amostra com pré-concentração criogênica e análise utilizando CG associado a diversos detectores para COV. A limpeza e análise dos *canisters* foram realizadas no Laboratório de Química Atmosférica (LQA) do IPEN/USP.

Canisters são recipientes de aço inoxidável apropriados para manter vácuo menor que 10 mTorr ou pressão menor que 40 psi. São impermeáveis e apresentam superfície inerte quando submetidos ao processo de limpeza. Coletas com esses recipientes podem ser do tipo ativa, passiva instantânea ou passiva integrada (TECHNICAL GUIDE, 2010).

Neste estudo, *canisters* de 6L foram empregados na coleta em 3 episódios da safra 2011/12 em Araraquara: durante e pós-queima da cana-de-açúcar no canavial e em atmosfera urbana depois da queima. O período de coletas correspondeu aos meses de julho, agosto e setembro de 2011, considerados como auge da produção de cana, totalizando 9 amostras.

A coleta com *canister* utilizou os seguintes componentes: 2 filtros para material particulado (7 e 2 μm), controlador de fluxo (Veriflo® SC423XL) e *canister* (B.R.C., *Rasmussen*, U.S.A). O controlador de fluxo possui orifício crítico que restringe a passagem de ar mantendo o fluxo constante, esse

procedimento é chamado de coleta integrada. Para a exposição dos *canisters* em Araraquara, o orifício foi ajustado para taxa de 100 mL min^{-1} , ou seja, coleta integrada de 1 hora. A Figura 5 apresenta o esquema de montagem dos componentes para coleta com *canister*.

A limpeza dos *canisters* foi efetuada pelo sistema automático *Xontech* U.S.A., onde os recipientes foram submetidos a ciclos alternados de vácuo e vapor d'água, ambos com aquecimento de 120°C , e ao final mantido em alto-vácuo.

Os *canisters* foram instalados aproximadamente a 1,5 m de altura apoiados em escada de metal. Esses recipientes estavam cerca de 5 m de distância dos canaviais durante e pós-queima. Foram posicionados no sentido da direção da fumaça nas queimas da cana, que duraram, em média, 20 min. Queimadas da cana ocorreram após às 20 h em função de restrição legislativa.

Os *canisters* também foram associados à coleta ativa de COV em Araraquara (no SESA), onde foi mantido cerca de 5 m de altura, em relação ao solo, junto ao coletor ativo. O período de exposição detalhado desses coletores está no Quadro 4.

- 1: Filtro tipo *frit*
- 2: Controlador de fluxo
- 3: Filtro tipo *in-line*
- 4: Válvula de abertura
- 5: *Canister*

Figura 5: Esquema de montagem do material para coleta passiva integrada com *canister*. Fonte: Adaptação RAS et al, 2009.

A localização dos pontos de coleta com *canister* está apresentada na Figura 6, onde “SESA” corresponde às 3 amostras coletadas na área urbana e as demais amostras (Julho, Agosto e Setembro) correspondem aos locais durante

e após a queima dos canaviais em cada mês de coleta, totalizando 9 amostras. O pontos coloridos referem-se aos focos de queimada no período de coleta com *canisters*. As coletas nos canaviais estavam localizadas a 55, 22 e 8 km do centro de Araraquara em julho, agosto e setembro de 2011, respectivamente.

Quadro 4: Período de exposição dos *canisters* em três episódios da safra de cana 2011/12 em Araraquara,SP.

Datas	Tempo de exposição	Episódios de coleta			Área queimada* (ha)
		Durante-queima	Pós-queima	Urbana	
25/07/11	20:40 – 21:40	X			4,75
26/07/11	04:55 – 05:55		X		
26/07/11	06:22 – 7:22			X	
22/08/11	20:40 – 21:40	X			14,97
23/08/11	06:32 – 07:32		X		
23/08/11	14:24 – 15:24			X	
19/09/11	21:33 – 22:33	X			4,50
20/09/11	05:55 – 06:55		X		
20/09/11	10:36 – 11:36			X	

*Informação fornecida pelo Eng. Agrônomo que acompanhou as coletas durante as queimadas (outubro/2011).

Uma coleta adicional foi realizada em agosto junto à uma Usina de açúcar localizada cerca de 22 km de Araraquara. Essa coleta ocorreu em 22/08/2011 no período de 19h:20min – 20h:20min.

A qualificação e quantificação dos COV foram realizadas pela associação de dois cromatógrafos gasosos: CG – EM e CG – DIC (Cromatógrafo Gasoso – Detector de Ionização de Chama). Por meio da combinação entre os detectores de espectrometria de massa e ionização de chama foi possível determinar COV >C4 e por detector de ionização de chama foram identificados os COV leves (C2 – C3).

O procedimento de análise seguiu o seguinte percurso: alíquotas de 200 mL foram injetadas no CG – EM e de 150 mL no CG – DIC, por meio de bomba à vácuo, submetidas à pré-concentração por criogenia sob temperatura de -180 °C. Depois as alíquotas foram aquecidas à 200 °C e enviadas às respectivas colunas cromatográficas com gás de arrete (Hélio 5.0). A configuração dos equipamentos e condições analíticas estão no Quadro 5.

Araraquara, locais de coleta e focos de queimadas

Figura 6: Localização das amostras pela coleta com canister e focos de queimada.

Quadro 5: Condições analíticas para mensuração de COV por meio de Cromatografia Gasosa com detectores EM e DIC.

Parâmetro ou equipamento	Configuração
CG – EM	VARIAN 3800/SATURN 2000
Coluna cromatográfica	Coluna apolar (60m x 0,32 mm x 1µm)
Programação da temperatura no forno	Aumento de temperatura de -50 a 200 °C à 6 °C min ⁻¹
CG – DIC	VARIAN 3800
Coluna cromatográfica	Coluna polar PLOT de sílica fundida (50m x 0,53 mm x 10 µm)
Programação da temperatura no forno	Aumento da temperatura de -50 a 180 °C à 6 °C min ⁻¹
Gás de arraste	Hélio 5.0
Gás para criogenia	Nitrogênio líquido
Gases para alimentação da chama do CG - DIC	Nitrogênio gasoso, Ar sintético 5.0 e Hidrogênio 5.0
Curva analítica	0,75; 1,00; 1,25; 1,5; 1,75 e 2,00 ppb a partir de padrão gasoso NPL - (National Physical Laboratory) Teddington Middlesex UK TW11 OLW), contendo 30 COV.

3.5 COLETA ATIVA DE COV

Coletor ativo foi instalado no centro de Araraquara para coleta pontual de COV e esteve associado às coletas passiva de ozônio e passiva de COV com tubos adsorventes e com *canisters*. As coletas ocorreram na safra e entresafra de cana 2011/12 durante os meses de julho, agosto, setembro e dezembro de 2011 e janeiro e fevereiro de 2012.

Os materiais empregados na coleta foram coletor automático *Sequential Tube Sampler* (STS) 25 Supelco®, bomba de amostragem de ar (SKC – Model 222-4), 26 tubos adsorventes (Tenax-GR da Supelco) por coleta e tampas com capilar para entrada do ar nos tubos. A montagem desse material está representado na Figura 7.

Cada tubo foi submetido, durante 1 hora, com exceção da coleta em setembro (2 h), ao fluxo médio de $46,76 \pm 2,29 \text{ mL min}^{-1}$ de ar atmosférico. Cada coleta ativa de COV teve 24 amostras e 2 “brancos”. Um dos “brancos” ficou fechado e outro sob às mesmas condições dos tubos de coleta, porém não foi amostrado. O fluxo do STS 25 foi calibrado antes e após a coleta dos COV por meio do calibrador digital (Gilibrator, Gilian USA).

Após a coleta, os tubos foram fechados, envolvidos em papel alumínio e mantidos sob refrigeração até a análise. A determinação dos COV seguiu o mesmo procedimento descrito para as coletas passivas de COV.

Figura 7: Coletor sequencial para COV.

3.6 ESTIMATIVA DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

A elaboração de estimativas de emissões atmosféricas em Araraquara teve como objetivo avaliar o potencial da agroindústria canavieira na emissão de precursores de ozônio. Fontes de poluição do ar da atividade canavieira e urbanas foram consideradas nesta estimativa.

As estimativas foram feitas pela equação geral de emissão, segundo US EPA (1995) adaptado:

$$E_i = F_i \times A_f \quad (17)$$

Onde,

E_i = emissão da substância i

F_i = fator de emissão da substância i

A_f = taxa da atividade da fonte

Talvez a informação com maior incerteza para estimativas ou inventários de emissões atmosféricas seja o fator de emissão (F_i), também chamado de emissão específica. Ele expressa a emissão em função de determinada substância da fonte, representando valores médios de dados coletados que podem ser baseados em amostragem de fontes, modelagem, balanço de massa etc, que possuem grande desvio-padrão e grau de exatidão variável (US EPA, 1995). Por isso, foi importante consultar fontes com relativa confiabilidade.

HCNM e NOx foram as substâncias consideradas na estimativa de emissão tanto da atividade canavieira quanto de fontes urbanas. Detalhes desse processo são descritos a seguir.

3.6.1 Emissões da Atividade Canavieira

As emissões atmosféricas do setor sucroalcooleiro foram estimadas considerando o ciclo de produção de etanol e açúcar, tanto da atividade agrícola quanto industrial. As seguintes fontes foram eleitas como, potencialmente, emissoras de precursores de ozônio: combustão de veículos à óleo diesel, queima de biomassa pré-colheita e queima do bagaço de cana.

Outras fontes de poluição atmosféricas da agroindústria canavieira foram desconsideradas não pela sua insignificância, mas pela própria limitação desta pesquisa, deixando lacunas para estudos futuros. Algumas dessas fontes são: perdas evaporativas por exaustão de veículos leves, compostos orgânicos não queimados em caldeiras, transporte dos produtos manufaturados da cana-de-açúcar, queima da palha nas caldeiras, etc. É preciso lembrar que a literatura sobre emissões de precursores de ozônio de fontes da agroindústria canavieira é escassa.

3.6.1.1 Veículos à Óleo Diesel

Foram identificadas 4 situações, na produção de cana-de-açúcar e seus produtos, como fontes de emissões atmosféricas com origem na combustão de veículos à óleo diesel, segundo MACEDO et al (2004):

Plantio: a cana-de-açúcar é plantada em 20% da área total dos canaviais, onde se utilizam caminhões, tratores agrícolas de porte médio e

grande.

Manutenção: no restante dos canaviais (80%), ocorre a manutenção da cana chamada soca empregando tratores agrícolas de porte médio e caminhões.

Colheita mecanizada: de acordo com a Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo, a área de colheita mecanizada na safra 2011/12 foi de 65,2%.

Transporte: considerou-se o percurso médio de 20 km, entre lavoura e usina, e a média ponderada da eficiência dos três tipos de veículos usados nesse trajeto.

Nos Quadros de 7 a 10, vê-se com detalhes os tipos de veículos empregados em cada situação e respectivos consumo de óleo diesel por hectare de cana, segundo MACEDO et al (2004). Para obtenção do consumo de diesel no transporte lavoura-usina considerou-se a produtividade de cana, pois a eficiência dos veículos é medida em $\text{mL t}^{-1} \text{km}^{-1}$. De acordo com CONAB (2011), a produtividade de cana no estado de São Paulo na safra 2011/12 foi de $70,50 \text{ t ha}^{-1}$.

Outras variáveis indispensáveis ao cálculo do consumo de óleo diesel são a área de colheita e cultivada. Essas informações, por município, foram adquiridas pelo banco de dados do CANASAT¹⁶. E para a estimativa da área total cultivada considerou-se a área de cana bisada, ou seja, a cana que sobrou

---

¹⁶ Mapeamento da cana via imagens de satélite de observação da Terra. Disponível em <http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/tabelas.html> (acesso em março/2012).

da safra anterior. Essas informações estão condensadas no Quadro 6.

Quadro 6: Área de colheita, cultivo de cana-de-açúcar e de cana bisada em Araraquara na safra 2011/12.

Área de cana-de-açúcar em Araraquara, SP			
	Área de colheita*	Área cultivada*	Área de cana bisada**
	ha	ha	ha
Safra 2011/12	44.361	48.494	4.44

*Rereferese-se ao município de Araraquara, SP.

Fonte: <http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/tabelas.html> (acesso em abril/2010).

**Refere-se ao Estado de São Paulo.

Fonte: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/resultadoSafras.php> (acesso em abril/2012).

A determinação do consumo de diesel por hectare de cana (C_{diesel}) para as situações de Plantio, Manutenção, Colheita Mecanizada e Transporte foi feita com base nos trabalhos de MACEDO et al. (2004) e PAULA et al. (2010). São apresentadas nos Quadros 7, 8, 9 e 10 informações sobre equipamento agrícola ou veículo automotor nas atividades de produção da cana-de-açúcar e respectivos consumo e diesel.

A determinação do volume do consumo total de óleo diesel foi calculada pela equação a seguir:

$$V_{\text{diesel}} = C_{\text{diesel}} \times A_{\text{cana}} \quad (18)$$

Onde,

$$V_{\text{diesel}} = \text{volume de diesel (L)}$$

C_{diesel} = consumo de diesel por hectare de cana (L ha^{-1})

A_{cana} = Área de cana cultivada ou de colheita (ha).

Na situação de transporte canavial-usina, foi necessário calcular o consumo de diesel por hectare de cana, determinado pela equação 19, considerando que a distância do percurso canavial-usina é de 20 km (MACEDO et al, 2004) e a eficiência ponderada dos três veículos utilizados nesse procedimento é de $20,4 \text{ mL t}^{-1} \text{ km}^{-1}$ (Quadro 10):

$$C_{\text{diesel/transporte}} = \frac{Ef \times Di}{10^3} \times P \quad (19)$$

Onde,

$C_{\text{diesel/transporte}}$ = consumo de diesel (L ha^{-1})

Ef = Eficiência média dos veículos ($\text{mL t}^{-1} \text{ km}^{-1}$)

Di = Distância média percorrida = 20 (km)

P = produtividade da cana (t ha^{-1})

Quadro 7: Consumo de óleo diesel no plantio de cana-de-açúcar

Trato cultural	Equipamento	ha h ⁻¹	L h ⁻¹	L ha ⁻¹
Aplicação de calcário	Trator 78 CV	1,61	6,00	3,73
Eliminação mecânica de soqueira	Trator 69 CV	2,50	4,00	1,60
Eliminação química de soqueira	Trator 143 CV	1,10	12,00	11,09
Gradagem* pesada I	Trator 165 CV	1,30	27,60	21,23
Subsolagem**	Trator 165 CV	1,00	26,00	26,00
Gradagem pesada II	Trator 165 CV	1,30	27,60	21,23
Sulcação e adubação	Trator 170 CV	1,10	15,00	13,64
Transporte de mudas	Caminhão 360 CV	0,546	9,50	17,40
Distribuição de mudas	Trator 69 CV	0,60	4,00	6,67
Fechamento do sulco e aplicação de inseticida	Trator 69 CV	1,80	4,80	2,67
Aplicação de herbicida	Trator 69 CV	2,50	4,00	1,60
Aplicação de torta de filtro	Caminhão 180 CV	2,50	12,80	9,60
Cultivo Mecânico	Trator 69 CV	1,30	8,00	6,15
Consumo de óleo diesel no plantio da cana (L ha⁻¹)				163,83

Fonte: Adaptada de MACEDO et al, 2004 apud PAULA et al, 2010.

*Refere-se etapa pós-aragem para uniformizar a superfície do solo, desfazendo torrões residuais.

**Refere-se ao processo de aragem de camada mais profunda do solo.

Quadro 8: Consumo de óleo diesel na manutenção da cana soca

Trato cultural	Equipamento	ha h ⁻¹	L h ⁻¹	L ha ⁻¹
Aleiramento da Palha	Trator 69 CV	1,50	4,00	2,67
Cultivo Mecânico	Trator 143 CV	1,30	9,20	7,08
Vinhaça (Transporte + Aplicação)	Caminhão 180 CV	2,50	61,74	7,41
Aplicação de herbicida	Trator 69 CV	2,50	4,00	1,60
Consumo de óleo diesel na manutenção da cana soca (L ha⁻¹)				18,75

Fonte: Adaptada de MACEDO et al, 2004 apud PAULA et al, 2010.

Quadro 9: Consumo de óleo diesel na colheita mecanizada da cana

Trato cultural	Equipamento	Produção t h ⁻¹	ha h ⁻¹	L h ⁻¹	L ha ⁻¹
Colheita de cana crua	Colheitadeira 330CV	40,00	0,5586	40,40	72,72
Transbordo	Trator 180 CV	35,00	0,4888	9,00	18,45
Consumo de óleo diesel na colheita mecanizada (L ha⁻¹)					91,17

Fonte: Adaptada de MACEDO et al, 2004 apud PAULA et al, 2010.

Quadro 10: Consumo de óleo diesel no transporte da cana do canavial à usina.

Equipamento	Capacidade t	Eficiência mL t ⁻¹ km ⁻¹
Truk	15	30,30
Romeu/Julieta	28	22,30
Treminhão	45	18,50
Média ponderada da eficiência (mL t⁻¹ km⁻¹)		20,4

Fonte: Adaptada de MACEDO et al, 2004 apud PAULA et al, 2010.

Os fatores de emissão dos veículos à óleo diesel para HCNM e NOx estão apresentados no Quadro 11, expressos em grama de poluente por grama de diesel ($g_{\text{poluente}}/g_{\text{diesel}}$). Eles estão classificados de acordo com as fases do Proconve¹⁷.

Quadro 11: Fatores de emissão ($g_{\text{poluente}}/g_{\text{diesel}}$) de HCNM e NOx para motores diesel por fase do Proconve.

Fase do Proconve	HCNM	NOx
Pré-proconve	3,02	47,56
P3	2,48	30,05
P4	1,38	29,33
P5	0,73	21,23
P7	0,76	8,57

Fonte: MMA, 2010

A frota veicular da agroindústria canavieira é composta, majoritariamente, por máquinas e caminhões à óleo diesel. A tecnologia das máquinas é enquadrada na fase Pré-Proconve, pois esses equipamentos não são considerados no Proconve. O controle da poluição do ar para máquinas se iniciará em 2015 em função da criação do PROCONVE-MAR (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – Máquinas Agrícolas e Rodoviárias) de acordo com Resolução CONAMA N° 433.

Os caminhões seguem a regulamentação do Proconve para veículos

---

¹⁷Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores.

pesados que, em janeiro de 2012, iniciou a fase P7. Supondo-se que os veículos utilizados no setor sucroalcooleiro sejam relativamente novos em função da própria exigência competitiva do setor, enquadraram-se esses veículos na fase P5 do PROCONVE.

Portanto, a equação que expressa a emissão de poluentes atmosféricos dos veículos à óleo diesel é:

$$E_i = \frac{V_{\text{diesel}} \cdot d_{\text{diesel}} \cdot F_i}{10^6} \quad (20)$$

Onde,

E_i = emissão do composto i (t)

V_{diesel} = volume de óleo diesel (L)

d_{diesel} = densidade do óleo diesel ($0,85 \text{ g mL}^{-1}$ à 20°C)

F_i = fator de emissão do composto i ($\text{g}_{\text{poluente}} \text{g}_{\text{diesel}}^{-1}$)

3.6.1.2 Queima de Biomassa Pré-colheita

A queima dos canaviais está sendo, paulatinamente, eliminada de acordo com Lei 11.241 de setembro de 2002, e terá prazos antecipados no estado de São Paulo em função do Protocolo Agroambiental assinado pela maioria dos produtores de cana. A biomassa não queimada será útil tanto para o solo nos canaviais quanto para gerar energia nas caldeiras. Por isso,

eliminada a queima nos canaviais, esse material continuará queimado, mas de maneira menos nociva para saúde da população.

A Figura 8 ilustra a cana-de-açúcar plantada e respectivas subdivisões do vegetal. Quando a cana é queimada antes da colheita tem-se a combustão parcial dessa biomassa, ou seja, a matéria seca é consumida majoritariamente. Verificou-se, a partir da observação da queima dos canaviais, que colmos e folhas verdes praticamente não sofrem combustão, como sugere a Figura 9.

As folhas secas são comumente denominadas de palha, assim verifica-se, muitas vezes, na literatura a expressão queima de palha de cana-de-açúcar. MACEDO et al (2004) consideram que a cada tonelada de cana se produz 140 kg de palha, ou seja, de biomassa seca.

Figura 8: Esquema da cana-de-áçúcar plantada. Fonte: Adaptação PAES e OLIVEIRA, 2005.

Figura 9: Aspecto da cana após queima.

FRANÇA et al (2010), determinaram experimentalmente fatores de emissão da palha de cana para NO_x e UHC (*Unburned Hidrocarbons*). No entanto, não foi possível utilizar esses fatores porque UHC não representou

apenas a emissão de COV, mas provavelmente a emissão de metano.

Por isso, reconhecendo que a literatura sobre os fatores de emissão da combustão da palha de cana são escassos, adotou-se os fatores de emissão para HCNM e NOx para biomassa seca (tipo savana/cerrado) segundo ANDREAE e MERLET (2001), Quadro 12.

Quadro 12: Fatores de emissão da cana-de-açúcar para NOx e HCNM, segundo ANDREAE e MERLET (2001).

Fatores de emissão de biomassa seca (g kg ⁻¹)		
Combustível	NOx	HCNM
Biomassa savana/cerrado	3,90±2,40	3,40±1,00

Portanto, estimou-se a emissão da biomassa seca queimada a partir dos fatores de emissão e do Quadro 13, onde apresentam-se informações para estimativa da palha queimada nos canaviais de Araraquara na safra 2011/12.

Quadro 13: Variáveis consideradas na estimativa de emissão atmosférica da palha queimada nos canaviais.

Safra	Produtividade ^a (t ha ⁻¹)	Área colhida ^b (ha)	Área queimada ^c (ha)	Palha produzida ^d (t palha / t cana)
2011/12	70,50	44.361	15.436	140

^a Refere-se a média no estado de São Paulo segundo Conab (2011)

^b Área colhida no município de Araraquara, segundo CANASAT

^c Correspondeu a 34,8% da área cultivada no estado de São Paulo segundo SMA,SP

^d MACEDO et al (2004)

3.6.1.3 Queima do bagaço de cana

O bagaço é subproduto da cana moída usado como combustível nas usinas de açúcar e álcool no processo chamado de co-geração de energia. Segundo MACEDO et al (2004,) são produzidos cerca de 280 kg de bagaço por tonelada de cana, com 50% de umidade. Grandes amontoados desse material são visivelmente vistos e característicos nas usinas de cana-de-açúcar. Sua composição, consistência e poder calorífico podem variar de acordo com clima, tipo de solo no cultivo da cana, variedade da cana, método de colheita e eficiência da moagem (US EPA, 1993).

Na Figura 10 observa-se o esquema de caldeira a vapor tipicamente usada na geração de energia de usinas de açúcar e álcool. A fornalha é onde ocorre a combustão do bagaço. O tipo de fornalha define a eficiência da combustão, isto é, uma caldeira mais eficiente produz maior quantidade de vapor queimando a mesma quantidade de combustível. As caldeiras são classificadas como novas quando a potência térmica nominal é maior que 75 MW, nesse caso Res. CONAMA N° 382 exige emissões mais restritivas para MP e CO. Não foi possível estimar a eficiência média das caldeiras das usinas, pois esse valor está incluído nos fatores de emissão.

MACEDO et al (2004) consideram perdas de 10% do bagaço nos processos de armazenamento e transporte. Por isso, estimou-se com base nessa informação a quantidade desse combustível produzida na safra 2011/12

em Araraquara, de acordo com Quadro 14.

Quadro 14: Estimativa do bagaço queimado em caldeiras na safra 2011/12 em Araraquara,SP.

Estimativa do bagaço produzido em Araraquara,SP, safra 2011/12				
Área colhida	Produtividade da cana	Bagaço total	Perdas (10%)	Bagaço para queima*
ha	t ha ⁻¹	t	t	t
44.356	70,50	3.127.137,75	312.713,78	2.814.423,98

*Considerou-se que todo o bagaço foi destinado à queima nas caldeiras.

Segundo a US EPA (1993), o fator de emissão médio de NO_x na combustão, sem sistema de tratamento de poluição atmosférica, é de 0,6 g kg⁻¹, considerando bagaço com 50% de umidade, não sendo apresentado fator de emissão para COV ou HCNM.

Por falta de dados na literatura sobre fator de emissão para COV na queima de bagaço, considerou-se o fator de emissão de COV da combustão de resíduos de madeira segundo US EPA (2001), onde encontra-se fatores de emissão tanto para COV quanto para especiação desses compostos. A semelhança na composição química do bagaço e madeira, são grandes como observa-se no Quadro 15.

Resíduos de madeira são usados como combustível em indústrias onde são subprodutos. Em geral, a madeira processada em indústrias de polpa, papel e materiais de construção possuem umidade de 50% e aquela produzida em indústrias de móveis possuem entre 10 e 15%, ainda assim, em qualquer

resíduo de madeira, a umidade pode variar entre 5 e 75% em função do armazenamento e operações (US EPA, 2001).

Quadro 15: Composição química elementar da madeira e bagaço.

	Composição química elementar (%)			
	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Nitrogênio
Madeira*	49,0 – 50,0	6,0	44,0	0,1 - 1
Bagaço**	45,0	6,0	43,0	0,5 - 1

*Análise com base na madeira de diversas espécies de coníferas e folhosas (KLOCK et al, 2005).

**HASSUANI et al, 2005 (p. 12).

Os fatores de emissão dos COV para madeira, segundo US EPA (2001) representam a quantidade em libra (lb) de poluente por milhão de Btu de combustível (MMBtu). Portanto, é preciso efetuar conversões para se obter a unidade de grama de poluente por kg de combustível. Esse procedimento está apoiado na equação a seguir (US EPA, 2001):

$$F_{\text{COV}} = F_{\text{lb/MMBtu}} * \text{HHV} * 2000 \quad (21)$$

Onde,

F_{cov} = fator de emissão para COV de resíduos de madeira (lb t^{-1})

$F_{\text{lb/MMBtu}}$ = fator de emissão para COV de resíduos de madeira na unidade de medida lb MMBtu^{-1}

HHV = calor específico do combustível (MMBtu lb⁻¹).

O calor específico do bagaço está entre 3000 e 4000 Btu lb⁻¹ (US EPA, 1993), no entanto, adotou-se 3280 Btu lb⁻¹, pois esse valor refere-se ao calor específico do tipo de cana do fator de emissão para o bagaço segundo US EPA (1993). Portanto, o Quadro 16 apresenta o resultado das conversões de unidade de medida do fator de emissão para COV pela combustão da madeira.

Quadro 16: Fator de emissão para COV em três diferentes unidades de medida.

Composto	Fator de Emissão médio		
	lb MMBtu ⁻¹	lb t ⁻¹	(g kg ⁻¹)*
COV	0,017	0,112	0,056

*Para converter lb t⁻¹ para kg Mg⁻¹ multiplicou-se 0,112 por 0,5 (US EPA, 2001).

1.Fornalha

2.Grelha

3.Alimentadores de bagaço

4.Parede de água

5.Feixe de convecção

6.Balão superior

7.Balão inferior

8.Superaquecedor

9.Aquecedor de ar

10.Economizador

11.Eixo convectivo ou duto vertical de gases

Figura 10: Esquema de caldeira para combustão de bagaço.

3.6.2 Emissões Urbanas

Considerou-se três fontes urbanas com relevância para a emissão de precursores de ozônio em Araraquara : veículos automotores, indústria de citrossuco e queimadas urbanas.

Os veículos podem representar a maior parcela de emissões atmosféricas em áreas urbanizadas, emitindo majoritariamente, CO, NO_x, SO₂, MP e HC (UEDA e TOMAZ, 2011). Araraquara possui frota veicular total correspondente a 137.900 unidades (2011), segundo Denatran (Departamento Nacional de Trânsito), e sofre influência de emissões veiculares de duas importantes rodovias: Washington Luis (SP 310) e Antônio Machado Sant´ana (SP 255). Por isso, é provável que essas fontes tenham relevância para emissão de precursores de ozônio em Araraquara.

O Relatório de Qualidade do Ar da CETESB (CETESB, 2012) foi utilizado como fonte das estimativas de emissões veiculares em Araraquara, onde também foi possível verificar a emissão atmosférica de fontes fixas, uma delas é a indústria de citrossuco. Destacamos que nessa publicação da CETESB (CETESB, 2012) as estimativas de emissão atmosférica por veículos automotores referem-se à frota de 2010 e esteve apoiada na metodologia de MMA (2010).

As queimadas urbanas apresentam significativa relevância para as emissões atmosféricas em Araraquara, e ocorrem com maior frequência nos

meses mais secos (Maio, Junho, Julho e Agosto). São proibidas pela Lei Federal de Crimes Ambientais (Art 54) e pelo Código de Posturas do município. A Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Araraquara (SMA) fiscaliza esse tipo de infração, registrando os focos de queimadas e a área de consumo de vegetação e aplica multa em função desse parâmetro.

O procedimento de cálculo das estimativas das emissões de queimadas urbanas são descritas a seguir.

3.6.2.1 Queimadas Urbanas

A maioria das queimadas urbanas em Araraquara ocorre em terrenos baldios por meio da queima da vegetação e eventualmente de resíduos. São mais intensas entre abril e agosto em virtude do clima seco, coincidindo com o período de safra da cana-de-açúcar, mas distinguem-se dessas porque podem ocorrer durante o dia, não são controladas, prejudicando áreas de preservação ambiental, e podem apresentar emissões de resíduos urbanos misturados à biomassa.

Considerou-se que a vegetação dos terrenos baldios de Araraquara possam ser classificadas como grama ou savana, conforme nomenclatura da literatura consultada (FEREK et al., 1998 e ANDREAE e MERLET, 2001). As queimadas em Araraquara também podem ocorrer em reservas florestais e Áreas de Preservação Permanente (APPs), nesses casos, a área queimada é

maior que a de terrenos baldios. Em 2010, por exemplo, houve registro de consumo de 100 ha de reserva florestal no município de Araraquara (Jornal Tribuna Impressa de Araraquara, 10/08/2010).

A queima de biomassa emite, sobretudo, CO₂, mas é importante fonte de hidrocarbonetos, principalmente, quando a combustão é pobre em oxigênio (FEREK et al., 1998). Também é fonte de NO_x, MP e fumaça, geralmente esses dois últimos causam imediato incômodo na população sob efeito das queimadas.

Para o cálculo das emissões da biomassa de terrenos baldios considerou-se os fatores de emissão avaliados e formatados por ANDREAE e MERLET, 2001. Aqueles utilizados nessa pesquisa estão expostos no Quadro 17. E considerou-se área média das queimadas urbanas em 2011 equivalente a 1.877.182,9 m², segundo informação fornecida pela SMA de Araraquara.

Quadro 17: Fatores de emissão de orgânicos e NO_x emitidos pela queima de grama

Espécie	Fator de emissão (g kg⁻¹ biomassa seca)
HCNM	3,4 ± 1,0
NO _x	3,9 ± 2,4

Fonte: ANDREAE e MERLET, 2001.

Foi preciso considerar a densidade da vegetação e sua eficiência na combustão, recorrendo à literatura para a estimativa dessas variáveis. Primeiro se considerou que o tipo de vegetação encontrada nos terrenos baldios de

Araraquara é do tipo savana, equivalente ao cerrado no Brasil. O cerrado brasileiro apresenta distintas gradações em relação à densidade de biomassa como verifica-se na Figura 11, por isso, usou-se a classificação “Campo limpo” como a forma que mais se aproxima da vegetação de terrenos baldios. Segundo WARD et al. (1992) a densidade dessa vegetação é $0,71 \text{ kg m}^{-2}$ com $0,31 \text{ kg m}^{-2}$ de umidade e fator de combustão (eficiência da combustão) igual a 1,00.

Portanto, a partir dessas informações foi possível fazer a estimativa das emissões atmosféricas de queimadas urbanas em Araraquara.

Figura 11: Caracterização da vegetação do Cerrado. Fonte: Adaptação de WARD et al., (1992).

3.7 FERRAMENTAS PARA TRATAMENTO DE DADOS

3.7.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

Análise de Componentes Principais é uma técnica estatística multivariada. Métodos multivariados consistem em análises de grandezas vetoriais, isto é, dados multidimensionais, ao contrário das análises univariadas onde os dados são uni-dimensionais ou escalares (WILKS, 2006).

A finalidade da ACP é reduzir a dimensão de um conjunto de variáveis, substituindo variáveis intercorrelacionadas por um conjunto mínimo de variáveis ortogonais que representam aquele conjunto (ANDRADE, 2006 apud THURSTON e SPENGER, 1985). Portanto, transforma um conjunto de dados correlacionados em outro com menor número de subgrupos de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes ou fatores principais.

Não existe, neste estudo, a intenção do detalhamento dessa ferramenta estatística, entretanto é inevitável a abordagem de determinados conceitos da ACP para subsidiar a avaliação dos resultados.

ACP representa as amostras num sistema de coordenadas N-dimensional, onde cada coordenada equivale à certa característica quantificada na amostragem, como um parâmetro meteorológico, a concentração de um elemento químico, etc (WILKS, 2006).

A princípio, as variáveis são agrupadas em eixos perpendiculares entre si representando componentes (vetores) das amostras. O objetivo primordial

da ACP é reorganizar o sistema de eixos perpendiculares em uma nova base ortogonal com novas coordenadas. Esse rearranjo ocorre em função do agrupamento das novas coordenadas.

O cálculo matricial é o procedimento responsável pela obtenção do sistema de eixos ortogonais. A matriz de dados é composta por “m” linhas, amostras e “n” colunas, variáveis de cada amostra. A equação 23 representa o cálculo matricial para obtenção do sistema de eixos ortogonais:

$$[T] = [X] [P] \quad (22)$$

Onde,

[T] = matriz das componentes principais

[X] = matriz de dados

[P] = matriz dos *loadings* ou de rotação.

O objetivo do cálculo matricial é encontrar a matriz de rotação. Os *loadings* são os autovalores da matriz, ou seja, as variâncias das componentes principais. A matriz de rotação organiza as componentes principais, em ordem decrescente, em função das variâncias ou comunalidades (WILKS, 2006).

Deve-se estabelecer requisitos anteriores à aplicação da ACP: primeiro encontrar o número de amostras estatisticamente válidas, utilizando a seguinte equação:

$$K > 30 + \frac{(N + 3)}{2} \quad (23)$$

Onde,

K = número de amostras

N = número de variáveis.

Depois é necessário normalizar as variáveis, isto é, torná-las adimensionais, isso quer dizer que cada dado, inicialmente, tem o mesmo “peso”, mesma variância, ou ainda, média zero e variância igual a 1 (ANDRADE, 1993).

O conjunto de dados dessa pesquisa foi composto por: concentrações dos 11 COV identificados na atmosfera urbana de Araraquara. Esses dados estão reunidos em amostras horárias, representando o perfil de seis dias de coleta. O Anexo 2 apresenta esse conjunto de dados completo.

R Development Core Team (2011), comumente designado por *R*, foi o *software* utilizado para o tratamento estatístico do conjunto de amostras. *R*¹⁸ é duplamente funcional: ao mesmo tempo é uma linguagem de programação e um ambiente para computação estatística e gráfica.

---

18 “R” teve origem na linguagem de programação “S” desenvolvida por John Chambers e colaboradores no Laboratório Bell (anteriormente AT&T, agora Lucent Technologies). “R” é um software livre, ou seja, possui distribuição gratuita e código de fonte aberto. Está disponível de acordo com a Fundação Software Livre *GNU General Public License*. Ele funciona nas plataformas Windows, MacOS, UNIX e similares, FreeBSD e Linux. Fonte: <http://www.r-project.org>, acesso em 22/01/2012.

3.7.2 Análise da Reatividade Fotoquímica dos COV

CARTER (1994) desenvolveu a escala MIR (*Maximum Incremental Reactivity*) para medir a reatividade dos COV em relação à formação de ozônio e considerou 39 cenários de atmosferas urbanas dos EUA para representarem uma distribuição realística das condições ambientais. Essa representação é feita pelo mecanismo químico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center), criado pelo mesmo autor, utilizando o modelo de cálculo tipo “caixa”.

MIR, segundo CARTER (2009a), é a escala de reatividade dos COV que representa a situação onde a emissão desses compostos tem grande efeito na formação de ozônio, e a concentração de NO_x é relativamente alta. Tal cenário pode ser interpretado como a condição em que o controle de NO_x não tem relevante papel na estratégia de controle de ozônio, mas o controle da emissão de COV tem significativo efeito na diminuição desse poluente.

É importante lembrar que “MIR” não reflete a máxima formação de ozônio e sim a máxima reatividade dos COV diante de determinado cenário, ou seja, revela a maior mudança na concentração de ozônio em virtude da adição, mesmo que pequena, de algum COV. Portanto, representa a razão entre a quantidade de ozônio formada (em massa) por cada grama de COV introduzida no sistema (CARTER, 1994).

CARTER (1994) criou outras escalas de reatividade: MOIR (Maximum Ozone Incremental Reactivity), onde baixos níveis de NO_x são favoráveis para

formação de ozônio, e EBIR (Benefit Incremental Reactivity), onde NO_x e COV tem o mesmo efeito no controle desse poluente. Ainda assim, MIR é mais largamente usada porque reflete cenário de altas concentrações de NO_x, característico de áreas urbanas próximas a essas fontes, onde o controle de COV é mais efetivo que a situação em que NO_x limita a formação de ozônio (CARTER, 2009a).

Portanto, a IR (Incremental Reactivity), para determinado COV, é resultado da seguinte equação:

$$IR = \frac{MM \times P}{T \times R \times C_{COV} \times 1000 \times MIR} \quad (24)$$

Onde,

IR = reatividade incremental do COV (O₃ g⁻¹ COV⁻¹)

MM = massa molar do COV (g)

P = pressão atmosférica = 101.350 (Pa)

T = temperatura ambiente = 298 (K)

R = constante universal dos gases perfeitos = 8,314 (J K⁻¹mol⁻¹)

C_{COV} = concentração do COV (ppbv)

MIR = máximo incremento de reatividade (O₃ g COV g⁻¹)

No Quadro 18 está a lista dos COV detectados em Araraquara, SP, e respectivos CAS (*Chemical Abstracts Service*) e MIR.

CARTER (2009a) alerta que a escala desenvolvida para condições e aplicações regulatórias nos EUA não deve ser apropriada para outros países como o Brasil. Certamente, as particularidades no perfil das fontes, geografia, parâmetros meteorológicos, etc, limitam a aplicação dos cenários estadunidenses às cidades brasileiras para estratégias de controle de poluição.

MIR foi utilizada nessa pesquisa para estimar a importância dos COV, mensurados na atmosfera de Araraquara, na formação de ozônio. ALVIM et al. (2011) também utilizaram a escala MIR para determinar a contribuição de cada espécie de COV detectada na atmosfera de São Paulo, na formação de ozônio troposférico em cenário de poluição atmosférica adotado por CARTER (1994).

A intenção de se utilizar a escala de máximo incremento de reatividade, de acordo com CARTER (1994), foi simular o comportamento dos COV mensurados em Araraquara. Utilizando os cenários urbanos estadunidenses em Araraquara, o mais importante foi considerar a ordem de reatividade dos COV envolvidos na reação e menos os cenários, que são demasiadamente importantes quando trata-se de estratégias de controle da poluição atmosférica.

Quadro 18: MIR (CARTER, 2009b) dos COV mensurados em Araraquara, SP.

Composto	CAS	MIR (g O₃ g⁻¹ COV)
Benzeno	71-43-2	0,72
Tolueno	108-88-3	4,00
Etilbenzeno	100-41-4	3,04
m-Xileno	108-38-3	9,75
o-Xileno	97-47-6	7,64
p-Xileno	106-42-3	5,84
Estireno	100-42-5	1,73
Isopropilbenzeno	98-82-8	2,52
n-Propilbenzeno	103-65-1	2,03
1,3,5 - Trimetilbenzeno	108-67-8	11,76
1,2,4- Trimetilbenzeno	95-63-6	8,87
d-Limoneno	5989-27-5	4,55
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	0,18
Naftaleno	91-20-3	3,34

Nesse sentido, FINLAYSON-PITTS e PITTS (2000) consideram que a reatividade dos COV obedecem determinada ordem, independente da escala considerada: [alcenos com ligações duplas internas] > [di e trimetil aromáticos, alcenos terminais] > etileno > [metil aromáticos] > [C5 e alcanos maiores] > [alcanos C2-C5].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Quadro 19 apresenta as características das coletas realizadas em Araraquara, SP, entre 2011 e 2012, e respectivos tipo de coletor, tempo de exposição e período de coleta, representando os dados experimentais obtidos por esta pesquisa.

Quadro 19: Resumo do tipo de coleta empregada na pesquisa, tipo de coletor, tempo de exposição e período de coleta.

Coleta/Analito	Coletor	Tempo de exposição	Período de coleta		Total de amostras
			Safra*	Entressafra**	
Passiva/Ozônio	Absorventes Químicos	4 a 5 dias	Jul: 25 a 29 Ago: 22 a 26 Set: 19 a 23	Dez: 12 a 16 Jan: 09 a 13 Fev: 06 a 10	60
Passiva/COV	Tubos Adsorventes	4 a 5 dias			54
Integrada/COV	<i>Canisters</i>	1 hora	Jul: 25 e 26 Ago: 22 e 23 Set: 19 e 20	Sem coleta	9
Ativa/COV	Tubos Adsorventes	1 a 2 horas	Jul: 26 a 27 Ago: 23 a 24 Set: 20 a 22	Dez: 12 a 13 Jan: 10 a 11 Fev: 06 a 07	156

* Correspondeu aos meses de julho, agosto e setembro de 2011

**Correspondeu aos meses de dezembro/2011, janeiro e fevereiro/2012.

Este capítulo está organizado da seguinte forma: na seção 4.1 apresentou-se as características meteorológicas de Araraquara na safra e entressafra da cana 2011-12. A avaliação da coleta passiva de ozônio foi

descrita na seção 4.2. Concentrações de ozônio, pela coleta passiva e ativa, foram apresentadas na seção 4.3. Na seção 4.4, encontram-se resultados de concentrações de COV obtidos por esta pesquisa e concentrações de NO_x obtidos pela CETESB/Qualar, representando os precursores de ozônio. Na última seção, são apresentadas as estimativas de emissões de HCNM e NO_x de fontes urbana e da agroindústria canavieira na safra de cana-de-açúcar 2011/12 e a Análise de Componentes Principais aplicada ao conjunto de COV determinados na coleta ativa.

4.1 CARACTERÍSTICAS METEOROLÓGICAS DE ARARAQUARA, SP (2011-2012)

O clima em Araraquara é típico ao tropical de altitude, ou seja, verão chuvoso e inverno seco. A temperatura média anual é de 21,7°C (CETESB, 2010). Observa-se na Figura 12 a temperatura na safra e entressafra de cana 2011-12, onde constatou-se que as temperaturas foram menores entre maio e julho e ligeiramente maiores em dezembro e fevereiro, de acordo com médias dos meses analisados.

Em relação à temperatura, os períodos de safra e entressafra não são substancialmente diferentes, mas quando observa-se a umidade relativa do ar, Figura 13, percebe-se nítida variação mensal desse parâmetro, sendo o período de maio a setembro de baixa umidade, e em janeiro de máxima umidade.

Em relação à velocidade do vento verifica-se que não houve diferenças entre safra e entressafra da cana 2011-12 em Araraquara, de acordo com médias apresentadas na Tabela 2, onde predomina ventos de 2,3 e 2,4 m s⁻¹ em média.

O binômio inverno-seco e verão-chuvoso em Araraquara coincidem com safra e entressafra da cana, respectivamente. Apesar das maiores temperaturas no verão indicarem maior a possibilidade de formação de ozônio, a nebulosidade e umidade desfavorecem a reatividade fotóquímica da atmosfera.

Figura 12: Média e médias mínimas e máximas de Temperatura do ar em Araraquara, SP.

Figura 13: Média e médias mínimas e máximas da Umidade Relativa do ar em Araraquara, SP

Tabela 2: Velocidade média do vento na safra e entressafra de cana 2011-2012.

Velocidade do Vento*	Safra (m/s)	Entressafra (m/s)
Mínima	1,0±0,2	1,0±0,2
Média	2,4±0,3	2,3±0,2
Máxima	4,0±0,5	4,0±0,4

*Representam médias mensais do período de maio a outubro/2011 (safra) e novembro/2011 a abril/2012 (entressafra). Fonte: CETESB/Qualar.

As rosas dos ventos apresentadas nas Figuras 14 e 15 indicam a frequência horária da velocidade do vento em Araraquara na safra e entressafra 2011-12, onde há predominância de ventos classe B e C. Tanto na safra quanto na entressafra, a direção do vento foi proveniente, majoritariamente, de Nordeste, Leste e Sudeste.

Essa configuração pode apontar a dinâmica em que ocorreram a veiculação dos poluentes nessa região que está cercada por plantações de cana-de-açúcar e usinas de açúcar e álcool, além de fontes fixas e veiculares.

Mapas com fontes de emissão urbana e da agroindústria canavieira serão apresentadas adiante levando em consideração as rosas dos ventos mostradas nessa seção.

Figura 14: Rosa dos ventos correspondendo ao período de safra da cana em Araraquara.

Figura 15: Rosa dos ventos correspondendo ao período de entressafra da cana em Araraquara.

4.2 DETERMINAÇÃO PASSIVA DE OZÔNIO

4.2.1 Impregnação dos Coletores

Ensaio com limpeza de filtros para impregnação de coletores de ozônio produziram os resultados da Tabela 3, onde observam-se as concentrações de nitrato residual dos *pads* limpos da Ogawa® e dos *pads* reproduzidos por esta pesquisa. É nítida a diferença entre ambos os tipos, mas sensível quando comparam-se os *pads* impregnados localmente, limpos e não-limpos. Destaca-se que foram observadas deteriorações dos filtros quando submetidos à limpeza.

Em função dessa deterioração e da pequena diferença entre as concentrações de nitrato dos processos de limpeza e não-limpeza dos filtros desta pesquisa, descartou-se o pré-tratamento dos filtros e empregou-se amostras “branco” para controle do nitrato residual. Ainda assim, considera-se importante rever outros procedimentos de limpeza com maior eficiência e menor degradação do material.

Tabela 3: Concentração de nitrato(ppm) de filtros para coleta de ozônio sem exposição na atmosfera para testes de limpeza.

Concentração de Nitrato (ppm)			
Amostra	Filtros impregnados sem exposição		
	Impregnados nesta pesquisa	Ogawa®	
	Limpos	Não-limpos	Limpos
1	0,14	0,17	0,07
2	0,16	0,17	0,06
3	0,12	0,24	0,06
4	0,23	0,24	0,08
5	0,21	0,25	0,06
6	0,13	0,25	0,06
7	0,22	0,26	0,08
Média	0,17	0,21	0,07
Desvio-padrão	0,05	0,04	0,01

Os resultados de concentração de ozônio dos *pads* submetidos aos Testes 1 e 2 de impregnação¹⁹ e expostos junto ao coletor ativo da estação da CETESB/IPEN/USP estão na Figura 16. Encontrou-se sensível diferença nas concentrações de ozônio entre o Teste 1 e Teste 2 e em ambos os casos o resíduo de nitrito, Figura 17, foi suficiente para declarar que as concentrações depositadas no filtro foram suficientes para consumo na reação com o ozônio.

¹⁹ **Teste 1** correspondeu ao experimento de adicionar, com micropipeta, 200 µL de solução de impregnação em cada filtro e **Teste 2** aos procedimentos de mergulhar os filtros em béquer de 50 mL, contendo solução de impregnação, submetendo-o à agitação mecânica de 20 a 30 min. Em ambos os testes, os filtros foram secos à temperatura ambiente em dessecador contendo sílica em gel durante 48h e armazenados em frasco âmbar em geladeira.

Figura 16: Comparação entre concentrações de ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$) pela coleta ativa, Teste 1 e Teste 2 (n=2).

As diferenças de concentrações entre coleta ativa e passiva desses testes são relativamente pequenas com exceção da coleta número 3. A avaliação entre ambas será conduzida adiante. Contudo, optou-se pelo procedimento Teste 1, pois os filtros mantem melhor integridade física nesse ensaio.

Figura 17: Cromatograma dos íons nitrito e nitrato.

Os resultados de concentração de ozônio da exposição de 4 coletores em 10 campanhas para avaliação dos filtros impregnados estão na Tabela 4. A média das 10 campanhas variaram entre 20,08 a 50,39 ppm de ozônio com desvios-padrão entre 0,63 a 4,18. Considerou-se o número de testes e seus resultados relevantes para validar a impregnação dos filtros para coleta de ozônio.

Tabela 4: Concentrações de ozônio em $\mu\text{g m}^{-3}$ das quatro amostras (A1, A2, A3 e A4), em dez coletas passiva junto a estação IPEN/USP, com seus respectivos desvio-padrão.

Campanha	A1	A2	A3	A4	Média	Desvio-padrão
1	32,62	30,54	30,43	27,75	30,34	2,00
2	42,64	46,65	40,63	42,98	43,23	2,51
3	53,13	49,51	49,73	49,19	50,39	1,84
4	41,25	40,48	38,23	38,15	39,53	1,58
5	19,52	20,06	20,96	19,77	20,08	0,63
6	36,60	36,35	29,92	31,07	33,49	3,49
7	32,14	32,45	28,26	27,86	30,18	2,45
8	26,25	25,52	27,33	28,25	26,84	1,20
9	28,32	19,44	27,93	23,55	24,81	4,18
10	29,40	28,96	29,25	30,40	29,50	0,63

A comparação entre concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva está na Figura 18, onde observa-se que o coletor passivo reproduziu concentrações menores que o coletor ativo, principalmente na coleta 3.

Figura 18: Comparação das concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva.

A correlação entre os dois tipos de coleta resultou numa função linear, onde R^2 é igual a 0,88 (Figura 19). Esse resultado revela correlação entre as coletas passiva e ativa, apesar de significativas diferenças entre ambas.

Provavelmente, um dos fatores responsáveis pela subestimação das concentrações de ozônio na coleta passiva pode estar relacionado à difusão dessa substância no ar. Na atmosfera, o ozônio se difunde a uma taxa (ideal)

de $21,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (GIBSON, et al, 2009), constante que foi utilizada no cálculo das concentrações de ozônio segundo OGAWA (2001), mas que em condições reais da atmosfera sofre alterações. A determinação da taxa experimental de ozônio, de acordo com equação 12, mostrou diferenças em relação à taxa teórica, como observa-se na Figura 20. Em todos os casos a taxa experimental está abaixo da teórica, isso quer dizer que realmente as concentrações de ozônio foram subestimadas na coleta passiva em função dessa variável.

Figura 19: Correlação entre concentração de ozônio pela coleta passiva e ativa, $n=10$, considerando taxa de coleta experimental na coleta passiva.

KOUTRAKIS et al (1993), em ensaio com coletores passivos de ozônio,

encontraram média da taxa de coleta experimental igual $18,1 \pm 1,9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e coeficiente de variação de $\pm 9,8\%$ entre concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva. GIBSON et al (2009) reproduziram coleta passiva de ozônio, de acordo com KOUTRAKIS et al (1993), e encontraram forte correlação entre concentrações da coleta ativa e passiva, com valores de R^2 , de três ensaios, iguais a 0,95; 0,82 e 0,95.

Figura 20: Taxa de coleta experimental de dez coletas passiva de ozônio associadas à estação Ipen/USP e respectiva média e taxa teórica de ozônio.

KOUTRAKIS et al (1993) verificaram efeitos na velocidade facial do vento no coletor passivo de até 10% de aumento na taxa de coleta em relação a orientação de 0°, efeitos que são atenuados com cobertura para proteção do coletor de ozônio. E testes com a umidade relativa do ar variando entre 10 – 80% e temperatura entre 0 – 40 °C não revelaram significativas mudanças nas taxas de coleta, resultando em médias de $20,9 \pm 0,4$ e $19,5 \pm 0,85 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (KOUTRAKIS et al, 1993).

Quando substituiu-se a taxa de coleta teórica pela experimental no cálculo de concentração de ozônio pela coleta passiva, equação 14, encontrou-se novas concentrações dessa substância como ilustra a Figura 21. Por um lado, as novas concentrações foram maiores que aquelas das coletas ativa e passiva usando taxa de $21,8 \text{ cm}^3 \text{ mL}^{-1}$, por outro, a correlação entre elas aumentou, R^2 igual a 1.

KRUPA e LEGGE (2000) avaliaram diversos coletores passivos, inclusive os da Ogawa®, e afirmaram que dependendo da análise, como às ambientais, a variação estatística de 15 - 20% entre coleta ativa e passiva é aceitável. Ainda apontaram duas interferências significativas para a coleta passiva: co-poluentes competindo pelo absorvente e efeitos de turbulência e calmaria do vento, nesse último caso, a absorção pode ser nula.

Figura 21: Concentrações de ozônio troposférico pela coleta ativa e passiva, com taxa de coleta teórica e experimental.

PAN (Nitrato de Peroxi-Acetila) é um oxidante forte presente na atmosfera que como o ozônio promove a oxidação do nitrito a nitrato, mas dois fatores segundo KOUTRAKIS et al (1993) minimizam essa interferência: no ambiente, PAN ocorre em concentrações de 10 – 20 vezes menores que o ozônio e tem coeficiente de difusão no ar 1,6 vezes menor que esse poluente.

A turbulência do vento pode ser evitada com a cobertura de proteção do coletor (KOUTRAKIS et al., 1993). Entretanto, a calmaria em amostras

ambientais é inevitável, por isso pode ser um dos fatores que explique concentrações de ozônio subestimadas.

4.2.2 Ozônio em Araraquara

As concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva estão sintetizadas na Figura 22, representando a média de 4 dias de exposição durante a safra e entressafra de cana-de-açúcar no período de 2011 – 2012. Essa comparação mostra que as diferenças entre a concentração da coleta ativa e passiva são relativamente pequenas exceto no mês de setembro.

Figura 22: Comparações entre concentrações de ozônio da coleta ativa e passiva, com taxa de coleta teórica e experimental.

No cálculo da concentração de ozônio pela coleta passiva utilizou-se a

taxa teórica do analito ($21,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), e foi possível observar (Figura 23) significativa correlação entre esses dois tipos de coleta, onde o coeficiente de determinação (R^2) é igual a 0,90.

Figura 23: Correlação entre concentrações de ozônio pela coleta ativa e passiva, utilizando taxa de coleta teórica.

Quando utilizou-se a taxa de coleta experimental para o cálculo das concentrações de ozônio percebeu-se significativa melhora na correlação entre coleta passiva e ativa (Figura 22). Esses são resultados similares àqueles da validação da impregnação dos filtros de coleta.

Observa-se na Figura 22 que as concentrações da coleta passiva estão

ligeiramente superestimadas em relação à coleta ativa, principalmente quando utiliza-se a taxa de coleta teórica, exceto em janeiro. Por sua vez, a média das concentrações da coleta ativa possuem grande variação em virtude da própria natureza da formação do ozônio .

Na Figura 24 apresentam-se a taxa de coleta experimental individual, a média com desvio-padrão de 3,51 e taxa de coleta teórica. Nota-se que as taxas experimentais foram, em média, maiores que a taxa teórica. Por isso, de fato, o uso da taxa de coleta teórica provocou concentrações de ozônio superestimadas em relação à coleta ativa.

Figura 24: Resultados da taxa de coleta experimental de ozônio, taxa média das seis coletas e taxa de coleta teórica.

A coleta passiva de ozônio desenvolvida por KOUTRAKIS et al (1993) e comercializada pela *Ogawa & Co. USA, Inc.* tem se mostrado eficiente. Uma de suas vantagens é a utilização da água como solvente, minimizando a geração de resíduos químicos, entretanto, a análise química é mais custosa em relação aos métodos colorimétricos. A importância da coleta passiva poderá ser reforçada em virtude da mudança de referência da recomendação para o nível de ozônio com relação a saúde, antes de 1 hora, para média de 8 horas de exposição (WHO, 2006).

4.3 PANORAMA DO OZÔNIO EM ARARAQUARA

A síntese das concentrações de ozônio (coleta passiva) na safra e entressafra (2011/12) de cana-de-açúcar em Araraquara está apresentada na Figura 25, representando 6 meses de coleta entre julho de 2011 e fevereiro de 2012 em 6 locais da cidade. Os três primeiros meses representaram o período de safra da cana-de-açúcar, considerados de maior intensidade da atividade canavieira, e os demais representam a entressafra. A vantagem de se utilizar a coleta passiva foi produzir um panorama do ozônio maior que uma coleta ativa poderia proporcionar.

Esses resultados representam a exposição dos coletores durante 4 dias no período da semana de segunda a sexta-feira, uma vez que a atividade canavieira tem menor intensidade aos sábados, domingos e feriados em virtude da suspensão de queimadas e outras atividades. Observa-se que na coleta em julho não foi possível determinar a concentração de ozônio em “OESTE”, pois o coletor foi furtado.

Figura 25: Concentrações de ozônio nas campanhas realizadas em Araraquara entre 2011 e 2012.

Verifica-se, na Figura 25, que as maiores concentrações de ozônio ocorreram nos meses de setembro/2011 e fevereiro/2012. Antes de lançar qualquer hipótese sobre esse comportamento, como, por exemplo, o típico aumento do ozônio na primavera e verão, foram agregadas maiores informações para avaliar a ocorrência dessa substância na atmosfera, sob influência da atividade canavieira.

Quando se agrupa as concentrações de ozônio por local de coleta, Figura 26, verificam-se diferenças menos intensas que aquelas da Figura 25,

apesar da relativa variação do desvio-padrão (12,88 a 21,52). Ou seja, a distribuição espacial do ozônio em Araraquara não apresenta desigualdade substancial.

Figura 26: Média das concentrações de ozônio por ponto de coleta.

A variação das concentrações de ozônio é mais nítida em relação aos diferentes meses de coleta, como observa-se na Figura 27, com variação do desvio-padrão de $\pm 2,53$ a $\pm 11,04$. Isso encaminha a análise para a seguinte perspectiva: espacialmente, as condições de formação de ozônio afetam Araraquara de maneira similar, ao contrário da perspectiva sazonal que contribui para significativa variação da concentração de ozônio troposférico.

Figura 27: Média das concentrações de ozônio por mês de coleta.

Durante os períodos de coleta passiva de ozônio em Araraquara foi possível verificar os parâmetros meteorológicos disponíveis na estação da CETESB/Araraquara, essa síntese está na Tabela 5. Nesse caso, menor média de concentrações de ozônio ocorreu na situação onde a umidade relativa (UR) era maior e a temperatura menor, 93,85% e 20,42 °C, respectivamente. E a maior média de ozônio ocorreu em UR média de 46,62% e temperatura média de 29,12 °C, maior média de temperatura registrada entre as 6 coletas. Essa relação entre ozônio, temperatura e umidade relativa do ar é evidente, como mostram as Figuras 28 e 29. Na coleta do mês de janeiro as concentrações de

ozônio foram as menores em função da intensa chuva durante a exposição dos coletores.

Tabela 5: Média de ozônio pela coleta passiva (n=6) e ativa (CETESB/Qualar) e média dos parâmetros meteorológicos referentes aos períodos de coleta passiva.

Período de Coleta	Ozônio ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	UR (%)	Velocidade do Vento (m s^{-1})
	Coleta Passiva	Coleta Ativa			
25 – 29/07/2011	42,50 $\pm$ 7,48	30,43	21,16	52,29	2,43
23 – 26/08/2011	49,66 $\pm$ 5,58	42,70	22,75	58,73	2,26
19 – 23/09/2011	66,62 $\pm$ 10,07	59,02	25,00	37,88	2,54
12 – 16/12/2011	53,54 $\pm$ 6,13	50,84	25,03	49,51	2,60
09 – 13/01/2012	26,51 $\pm$ 2,53	31,75	20,42	93,85	2,65
06 – 10/02/2012	77,78 $\pm$ 11,04	76,14	29,12	46,62	1,75

Existe relação entre concentrações de ozônio e sazonalidade, mas ainda assim não há consenso sobre a razão das máximas de ozônio na primavera ou verão (VIRGANZAN, 2004). Essa relação pode se tornar ainda mais complexa quando atribui-se o papel das fontes de poluição antrópicas, como a safra de cana-de-açúcar que coincide com período da primavera, por exemplo. Nesse aspecto a sazonalidade pode funcionar como uma variável de confusão. Por isso, além da avaliação das concentrações de ozônio buscou-se avaliar os

precursores de ozônio (NOx e COV) em Araraquara.

Portanto, apresenta-se a seguir série histórica das concentrações de ozônio, NOx de acordo com CETESB (Qualar) e concentrações de COV mensurados nesta pesquisa.

Figura 28: Variação temporal entre temperatura e concentrações de ozônio em Araraquara no período de 25 – 27/07/2011. Fonte: CETESB/Qualar.

Figura 29: Variação temporal entre umidade relativa do ar e concentrações de ozônio em Araraquara no período de 25 – 27/07/2011. Fonte: CETESB/Qualar.

4.3.1 Retrospectiva das concentrações de ozônio (2008-2011)

A partir de 11/07/2008, a estação automática de poluição atmosférica da CETESB iniciou operação em Araraquara. Nesse mesmo ano, os resultados não foram representativos em virtude da amostragem de apenas 5 meses, ainda assim considerou-se esses dados para avaliação da sazonalidade do ozônio nesse município.

Na Figura 30 é apresentada a média mensal das concentrações de ozônio de 2008 a 2011, onde observa-se, com regularidade, médias máximas do composto no período de agosto a novembro. Esse perfil revela que as máximas de ozônio em Araraquara ocorrem em concordância ao fenômeno das máximas de primavera (VIRGANZAN, 2004).

Essa característica fica mais evidente quando observa-se as médias máximas mensais de ozônio em 2009, 2010 e 2011, por meio das Figuras 31, 32 e 33, respectivamente, onde há diferenças na ocorrência do pico desse poluente. Em 2009, por exemplo, a média máxima de ozônio ocorreu com maior intensidade em outubro, enquanto em 2010 ocorreu a partir de agosto. Nesses casos, é preciso salientar que 2009 foi ano atípico em relação à precipitação no inverno, caracterizado como chuvoso, o que ocasionou melhora da qualidade do ar nesse período em relação a registros anteriores. Em 2010, ocorreu o contrário: no período de maio a agosto as precipitações foram abaixo das consideradas normais o que ocasionou maiores

concentrações de ozônio em todo estado de São Paulo, principalmente em agosto (CETESB, 2011).

Figura 30: Médias mensais de concentrações de ozônio em Araraquara, entre 2008 – 2011.
Fonte: CETESB/Qualar.

Outro fator que explica o perfil de ozônio ilustrado na Figura 30 é a alta nebulosidade nos meses de janeiro a março, pois apesar desses meses serem os mais quentes do ano, propícios à formação do ozônio, a ocorrência desse poluente não é maior, mas sim na transição entre período seco e chuvoso na região sudeste (CETESB, 2012).

Por um lado, é inegável o papel da meteorologia na influência das concentrações de ozônio troposférico, mas por outro também é indispensável reconhecer o papel das fontes de poluição de seus precursores, visto que as concentrações máximas desse poluente não são se limitam às concentrações consideradas naturais, 5 – 30 ppb (JACOB, 1999).

Figura 31: Média das mínimas, médias e médias das máximas de concentrações de ozônio em Araraquara durante 2009.

Figura 32: Média das mínimas, médias e médias das máximas de concentrações de ozônio em Araraquara durante 2010.

Figura 33: Média das mínimas, médias e médias das máximas de concentrações de ozônio em Araraquara durante 2011.

4.4 AVALIAÇÃO DOS PRECURSORES DE OZÔNIO

4.4.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Pode-se observar o perfil anual de NO₂ e NO na Figura 34, representando médias mensais de ambas substâncias em 2009, 2010 e 2011. Essa configuração demonstra que as maiores concentrações encontradas entre maio e agosto (inverno seco). Tal fato é típico do período de estabilidade atmosférica, ocasionado pela condição de má dispersão dos poluentes e consequente aumento dessas concentrações na troposfera (CETESB, 2011).

Segundo CETESB (2012), as concentrações de NO₂ no estado de São Paulo não ultrapassam o padrão anual de qualidade do ar (100 µg m⁻³) há mais de uma década. Araraquara apresentou ao longo do monitoramento automático (2008 – 2011), médias anuais muito abaixo do padrão (CETESB, 2009, 2010, 2011, 2012). Entretanto, em 2011, esse município exibiu uma das maiores médias horárias do interior paulista, 185 µg m⁻³ (CETESB, 2012), mas, em geral, as médias mensais não ultrapassaram 35 µg m⁻³ nesse ano (Figura 34).

É interessante notar que o pico de dióxido de nitrogênio não é constante entre maio e agosto (Figura 34), pois em julho há significativa queda dessas concentrações. Provavelmente, pode-se atribuir tal fato ao período de férias, onde, salvo regiões de turismo e constante tráfego, a queda das emissões veiculares pode ser expressiva.

Nota-se que em 2010 houve máxima do NO₂ em agosto o que não ocorreu nos dois anos anteriores, Figura 34. Duas questões devem ser consideradas nesse caso: as precipitações de maio a agosto de 2010 foram abaixo das normais climatológicas, e o mês de agosto, em particular, foi extremamente seco no Estado de São Paulo, onde não foi observado nenhum registro de precipitação (CETESB, 2011). Outra questão foi o fato da queima da cana no estado de São Paulo apresentar aumento em relação aos anos anteriores, onde apresentavam queda, segundo Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo²⁰. A área de queima subiu de 1,91 para 2,10 o que representou aumento de 0,19 milhão de hectares queimados no estado em 2010.

Estudo empreendido por MACHADO (2007) revelou variações sazonais de NO₂ e NO na atmosfera de Araraquara no período de junho de 2004 a maio 2005. A autora encontrou forte correlação entre NO_x, precipitação mensal e focos de queimada como observa-se na Figura 35. MACHADO (2007) reconheceu que em agosto de 2004, onde ocorreram as maiores concentrações de NO_x, as condições meteorológicas foram bastantes desfavoráveis para a dispersão de poluentes atmosféricos, ainda assim sugeriu que o aumento de NO_x na estação seca foi fruto da queima de biomassa.

---

20 Disponível em :<http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/resultadoSafras.php> .Acesso em 19/03/2012

Figura 34: Médias das concentrações mensais de NO_x em Araraquara entre 2009 – 2011.

Consoante a essa hipótese, CARDOSO et al. (2009) apontaram, com base em mensurações de NO₂ em Araraquara durante 2000 e 2001, as queimadas de cana-de-açúcar como um dos fatores responsáveis pelo aumento do NO₂ no período de safra. Diante dessas perspectivas, buscou-se evidências que possam reforçar ou refutar a hipótese de que a atividade canavieira tem forte influência na reatividade fotoquímica da atmosfera de Araraquara.

Figura 35: Médias mensais de concentrações de NOx, números de focos de queimadas, precipitação mensal e temperatura máxima em Araraquara entre 2004 – 2005. Fonte: MACHADO, 2007.

4.4.2 Panorama dos COV em Araraquara (2011 – 2012)

4.4.2.1 Determinação dos COV da Coleta Passiva

A distribuição espacial dos COV, em massa, pode ser identificada na Figura 36. Esses resultados representam a exposição de 4 dias dos coletores passivos de COV durante a safra e entressafra de cana 2011-2012.

Nota-se que em “Sul” foi encontrada a maior quantidade desses compostos. Uma forte evidência dessa configuração é a proximidade de duas rodovias principais, de usinas de açúcar e álcool e de indústria de citrossuco, como observa-se na Figura 37.

Em “Sul” foi possível observar a ocorrência do d-Limoneno em todas coletas de COV. A evidência da indústria de citrossuco pode ser observada na Tabela 6, onde em “Sul” o d-Limoneno foi frequente nas seis coletas, enquanto foi identificada 1 vez em “Norte”, “Leste” e “Oeste” e 2 vezes em “SESA” e “CETESB”. Essa evidência mostra também que nos períodos de coleta dessa pesquisa a dispersão da pluma contendo d-Limoneno atingiu, predominantemente, o Sul de Araraquara. Tolueno, Etilbenzeno, 1,2,4 – Trimetilbenzeno e Naftaleno foram as substâncias mais frequentes na coleta passiva, tendo sido identificadas em todas as campanhas (Tabela 6).

Araraquara, Massa total de COVs

Figura 36: Massa dos COV em cada mês de coleta passiva em 6 locais de Araraquara entre 2011 – 2012.

Araraquara, Fontes fixas de poluição

Figura 37: Mapa contendo a cidade de Araraquara, limites municipais, rodovias principais, ruas, indústrias e usinas de açúcar e álcool.

Tabela 6: Frequência de ocorrência dos COV identificados nos 6 pontos de coleta passiva em Araraquara.

Frequência de ocorrência de COV nos 6 pontos de coleta passiva						
Compostos	Norte	Sul	Leste	Oeste	SESA	CETESB
Benzeno	3X	1X	2X	2X	3X	2X
Tolueno	6X	6X	6X	6X	6X	6X
Etilbenzeno	6X	6X	6X	6X	6X	5X
m,p-Xileno	4X	2X	4X	2X	4 X	3X
o-Xileno	5X	5X	5X	4X	5X	4X
Estireno	1X		1X	2X	1X	1X
Isopropilbenzeno						
n-Propilbenzeno						
1,3,5 TMB						
1,2,4 TMB	6X	6X	6X	6X	6X	6X
d-Limoneno	1X	6X	1X	1X	2X	2X
p-Isopropilbenzeno		1X				
1,4 Diclorobenzeno	3X	3X	3X	4X	3X	3X
Naftaleno	6X	6X	6X	6X	6X	6X

É importante destacar que as usinas apresentam-se como fontes fixas, principalmente, pela emissão atmosférica das caldeiras, mas recebem grandes quantidades de cana por meio de veículos automotores, onde há, provavelmente, intensa emissão pela combustão de veículos à óleo diesel.

Se de um lado em “Sul” há maior concentração de COV, por outro, há a menor média de concentração de ozônio (Figura 26). Tal fato pode indicar

relevante contribuição de fontes de emissão de NO nessa área em razão da proximidade de duas rodovias importantes (SP 310 e 255), onde o tráfego de veículos automotores é intenso.

A configuração dos COV na Figura 36 também denuncia uma ligeira diferença entre a quantidade de COV na safra e entressafra de cana, quando desconsidera-se “Sul” nessa avaliação. Nesse caso, o período de dezembro/2011 a fevereiro/2012 apresenta maior quantidade de COV que o de julho a agosto/2011.

Essa representação pode sugerir uma atmosfera menos reativa na entressafra coincidente com período chuvoso, onde as concentrações de ozônio são menores de acordo com observação do perfil anual de ozônio em Araraquara entre 2008 – 2011 (Figura 30), essa substância apresentou mínimas no período de entressafra da cana-de-açúcar (2011 – 2012).

A concentração média dos COV da coleta passiva na safra e entressafra de cana (2011-12) pode ser observada nas Figuras 38 e 39, respectivamente. Nota-se que Agosto e Setembro, meses de auge da safra de cana, apresentaram baixa quantidade de compostos em relação aos demais meses de coleta. Na análise instrumental os compostos não-identificados estavam em quantidades muito baixas, menores que o LQ (Limite de Quantificação).

Figura 38: Concentração média (n=8) dos COV identificados na coleta passiva na safra de cana 2011-12 em Araraquara, SP, com 5 dias de exposição dos coletores passivos.

Figura 39: Concentração média (n=8) de COV identificados na coleta passiva na entressafra de cana 2011-12 em Araraquara, SP, com 5 dias de exposição dos coletores passivos.

O d-Limoneno merece ser avaliado em particular (Figura 40), porque foi o composto com maior concentração em relação aos demais COV. Enquanto as concentrações máximas de d-Limoneno, predominantes em “Sul”, chegaram a 0,300 ppb; o tolueno, que apresentou as maiores concentrações, foi de 0,025 ppb.

O d-Limoneno é um monoterpene emitido naturalmente pela vegetação em significativas quantidades e possui significativa reatividade fotoquímica na atmosfera (KANSAL, 2009). Na quantidade em que foi encontrado na atmosfera de Araraquara, provavelmente, foi fruto da emissão da indústria de citrosuco que processa laranja, substância rica em d-Limoneno, e que está instalada próxima ao local em que ocorreu a coleta passiva de COV.

O conjunto de COV identificados em Araraquara, exceto d-Limoneno, são comumente atribuídos à combustão de veículos automotores. OLSON et al (2009), em estudo que mediu as concentrações de COV a diversas distâncias (13 a 92 m) da rodovia em Raleigh, NC, USA encontraram maiores concentrações de COV à distância mais próxima da rodovia, onde o tolueno está entre os compostos mais abundantes. E alguns dos compostos mais correlacionados com o aumento do tráfego foram: o-xileno, 1,2,4 trimetilbenzeno e tolueno.

Figura 40: Concentração média de d-Limoneno identificada na coleta passiva na safra entressafra de cana 2011-12 em Araraquara, SP, com 5 dias de exposição dos coletores passivos.

KANSAL (2009) apontou os veículos automotores como os maiores responsáveis pela emissão de COV em áreas urbanas e, em geral, os veículos à gasolina contribuem cerca de 4 vezes mais que os veículos à diesel.

Fontes industriais e outras atividades que emitem COV proporcionam cenários específicos na atmosfera onde atuam, como por exemplo, a

agroindústria canavieira no interior de São Paulo. Nesses casos, é preciso avaliar a dinâmica dessas fontes e sua contribuição para as emissões de precursores de ozônio.

Por isso, uma das estratégias desta pesquisa foi a criação da estimativa das fontes de poluição atmosférica da atividade canavieira e urbana que pudessem subsidiar a avaliação da contribuição dessas emissões para os precursores de ozônio. Esses resultados serão discutidos na seção 4.5.

4.4.2.2 Determinação dos COV da Coleta com *Canister*

Observa-se na Tabela 7 a concentração total dos COV nos seus respectivos episódios de coleta. Verificam-se maiores concentrações durante a queima dos canaviais do que em pós-queima, proporcionais ao tamanho da área queimada. Entretanto, na amostra de Pós-Queima, em julho, essa variação não foi tão significativa quanto nos demais meses, onde Durante-Queima a concentração total de COV foi de 45,29 ppbv e em Pós-Queima 30,14 ppbv, não sendo encontrada evidência que explique tal situação.

Tabela 7: Concentração total de COV identificada em amostras Durante-Queima, Pós-Queima, Urbana e em Usina de açúcar, em Araraquara na safra de cana-de-açúcar 2011-12 e área total Durante-Queima nos respectivos meses de coleta.

	Durante-Queima	Pós-Queima	Urbana	Usina	Área Queimada
	Total COV (ppbv)				ha
JULHO	45,29	30,14	15,56		4,75
AGOSTO	228,09	7,89	8,18	43,64	14,97
SETEMBRO	22,89	0,69	32,84		4,50

Na Tabela 8 são apresentados os COV identificados durante a queima de canavial nas coletas de julho, agosto e setembro. Destacou-se, em negrito, os compostos que estavam presentes nas três amostras, sendo os mais representativos em relação à proporção percentual: eteno (51,59%), etano (11,14%), propeno (10,64%), butano (4,97%), tolueno (3,39%) e propano

(2,21%).

Tabela 8: Concentração de COV (ppbv) **durante a queima** de canaviais em Araraquara, SP, em julho, agosto e setembro de 2011, representando a safra de cana-de-açúcar 2011/12.

Compostos	Julho	Agosto	Setembro	Soma	%
Eteno	6,93	135,75	10,26	152,85	51,59
Etano	0,42	30,72	1,87	33,01	11,14
Propeno	1,68	27,63	2,16	31,47	10,64
Butano	3,49	10,72	0,51	14,72	4,97
Tolueno	6,22	3,39	0,44	10,05	3,39
Propano	1,10	4,15	1,28	6,54	2,21
1,2,4-Trimetilbenzeno	3,72	2,48		6,20	2,09
Estireno	1,99	2,36	1,64	5,99	2,02
p,m-Xileno	2,59	1,90	1,48	5,97	2,02
Etilbenzeno	1,96	1,54	1,23	4,73	1,60
o-Xileno	1,94	1,64		3,59	1,21
Isopreno	3,05	0,22		3,27	1,10
Benzeno	2,35		0,46	2,81	0,95
1,2,3-Trimetilbenzeno	2,62			2,62	0,89
1-Propenilbenzeno		2,52		2,52	0,85
1,3,5-trimetilbenzeno	2,45			2,45	0,83
Buteno		0,44	1,66	2,10	0,71
Hexano	1,65			1,65	0,56
Feniletino		1,53		1,53	0,52
trans-Buteno	0,59			0,59	0,20
cis-Penteno	0,16	0,25		0,41	0,14
2-Metil-penteno		0,35		0,35	0,12
Isobutano	0,26	0,08		0,34	0,12
Pententino		0,22		0,22	0,07
Hepteno		0,17		0,17	0,06
Heptano	0,11			0,11	0,04
SOMA	45,29	228,09	22,89	296,26	100,00

Na Figura 41 observa-se a diversidade dos COV encontrados nos três episódios de coleta (queima, pós-queima e urbano). O eteno foi o composto característico da queima de canaviais, pois em todas as amostras foi identificado em maiores concentrações, representando pouco mais da metade do total de COV. O etano e propeno, por exemplo foram expressivos, mas em função apenas da amostra de agosto .

Os COV mais abundantes em “Pós-Queima” foram tolueno (15,87) , 1,2,4-trimetilbenzeno (15,26) e p,m-xileno (10,35%), em função principalmente, das amostras de julho e agosto, e em “Urbano” destacam-se o eteno (13,31%), isopentano (8,46%) e buteno (8,29%).

O principal objetivo da comparação das amostras nos três episódios da coleta com *canisters* foi relacionar os COV da queima e da área urbana. Nesse caso, pode-se apontar o eteno como o composto indicador de que a área urbana de Araraquara é influenciada pela emissão das queimadas da cana.

Essa afirmação pode ser sustentada pela evidência que mostra a cidade de Araraquara cercada por plantações de cana que foram colhidas crua e com queima na safra 2011/12, Figura 42.

Em ambiente urbano, o eteno foi identificado na atmosfera da cidade de São Paulo, em área de intensa emissão veicular, com concentração média, de 36 amostras, de $5,61 \pm 0,15$ ppbv (Alvim et al, 2011). Em Araraquara, encontrou-se concentrações de eteno em ambiente urbano de 0,70; 1.37 e 5,46

ppbv.

Colón et al (2001), por sua vez, em pesquisa amparada por CETESB e EPA, identificaram COV em 7 locais da área urbana de São Paulo. Total de 34 amostras, coletadas em *canisters*, revelaram ampla quantidade de COV, sendo etanol o mais abundante e entre os alcenos identificados, buteno e pentano apresentaram maiores concentrações, não sendo encontrado eteno.

Figura 41: Proporção percentual dos COV identificados na queima e pós-queima da cana-de-açúcar e em área urbana em Araraquara, SP.

MAPA DA COLHEITA DA CANA -2011

Figura 42: Mapa da colheita da cana no estado de São Paulo destacando o município de Araraquara. Fonte: Adaptação CANASAT (<http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/colheita.html>, consulta em julho/2012)

4.4.2.3 Determinação dos COV da Coleta Ativa

Na coleta ativa de COV foi possível observar o perfil da concentração, em 24 horas, desses compostos em 6 coletas, distribuídas no período de julho – setembro de 2011 (safra da cana) e dezembro de 2011 a fevereiro de 2012 (entressafra da cana). O coletor ativo estava localizado em área com intensa influência de veículos automotores (região central da cidade) e não esteve livre da contribuição das queimadas de cana-de-açúcar, pois nos períodos de safra observou-se fuligem no chão do local de coleta, sendo esse material típico dos períodos de queima.

As Figuras 42 a 50 apresentam o perfil horário dos COV em Araraquara. Pela natureza da coleta foi possível detectar concentrações, majoritariamente, na ordem de ppt (partes por trilhão). Comumente, os COV alcançam concentrações na atmosfera entre ppb (partes por bilhão) e ppt, com significativas quantidades em oceanos remotos, áreas rurais e ambientes urbanos (KANSAL, 2009).

As amostras do período de julho – setembro/2011 apresentam picos bem definidos nos horários das 17 – 20:00 h, enquanto na coleta de entressafra os picos de COV estão mais dispersos. Esse efeito pode estar diretamente relacionado à estabilidade da atmosfera, por isso no inverno observou-se uma definição maior dos picos que se iniciam ainda durante o dia, evidenciando uma camada limite mais baixa. Além disso, em janeiro (2012) ocorreu chuva durante todo o período de coleta.

Em setembro (2011), Figura 45, o perfil de COV foi de 48 h, onde os

tubos foram submetidos a 2 h de coleta ativa. Observa-se no gráfico “SETEMBRO b” que as concentrações são muito baixas no final da coleta. Esse fato foi provocado pela baixa carga na bomba de amostragem, pois no final do processo de coleta estava desconectada do carregador de baterias. Por isso, essas medidas devem ser desconsideradas.

O tolueno apresentou altas concentrações na coleta de fevereiro (2012), tanto que uma das amostras ultrapassou a concentração máxima da curva analítica (200 ng), por isso criou-se o gráfico “FEVEREIRO b” sem as concentrações de tolueno e encontrou-se o mesmo perfil desse composto, ou seja, a fonte de emissão tanto do tolueno como dos outros compostos, provavelmente, estavam associadas.

Em janeiro (2012), Figura 47, nota-se descontinuidade no perfil dos COV das 17 – 19 h, seguida de diminuição da concentração desses compostos. Atribui-se tal fato ao início da chuva que predominou até o final da coleta.

A coleta de agosto (2011) merece ser destacada porque o perfil de COV nesse ensaio apresentou além do pico das 17 – 20:00 h, dois outros durante a noite e madrugada: às 20 – 0:00 h e outro às 1:30 – 5:30 h. Essa configuração pode estar relacionada às queimadas da cana, autorizadas apenas depois das 20 h, ocorrendo durante toda a madrugada no período de segunda à sexta-feira.

A Figura 51 auxilia a visualização dessa dinâmica, pois representa as queimadas que ocorreram próximas e no município de Araraquara, SP,

durante os meses de coleta desta pesquisa. Observa-se que os focos de queimadas estavam próximos à cidade. Aqueles focos que ocorreram na área urbana, em setembro e dezembro/2011, provavelmente são queimadas de terrenos baldios e não de cana, como discutiremos mais adiante. Observou-se, ainda, que em janeiro e fevereiro (2012) não foram registrados focos dessa natureza, pois no período de entressafra da cana as queimadas são raras.

O d-limoneno foi identificado na maioria das amostras da coleta ativa, mas em horários pontuais. Esse composto foi analisado em particular porque apresentou concentrações, em ordem de grandeza, cerca de 1000 vezes maiores que os demais compostos, e esteve relacionado à fonte industrial de Araraquara.

Apesar da descontinuidade das concentrações do d-limoneno, observou-se frequência desse composto no período noturno. Esse efeito pode estar associado a diversos fatores, destacamos os mais pertinentes: maior emissão no período noturno, mudança na direção do vento e menor dispersão da pluma em função da estabilidade atmosférica noturna.

A avaliação da coleta passiva revelou o predomínio desse composto na região sul da cidade, caracterizando essa região com maior influência das emissões pela indústria de citrosuco. E a análise da direção do vento em Araraquara em 2011 -2012 (Figura 14) mostrou predominância das classes B e C e direções do vento originárias, majoritariamente, em Leste e Nordeste, respectivamente. Portanto, essa configuração esclarece a

predominância dos COV em “SUL” e apenas determinações pontuais do d-Limoneno na coleta ativa, localizada no área central do município.

Em resumo, as amostras de COV pela coleta ativa variaram entre 0,50 ppb a 0,05 ppt com predominínio de tolueno, apresentaram maior abundância em d-limoneno, em função da fonte da indústria de citrosuco, e a maioria dos COV identificados foram aqueles comumente encontrados em fontes de combustão de veículos automotores.

JULHO

Figura 43: Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de julho.

AGOSTO

Figura 44: Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de agosto.

Figura 45: (a) e (b) Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de setembro.

DEZEMBRO

Figura 46: Concentrações de COV em Araraquara, 2011, no mês de dezembro.

JANEIRO

Figura 47: Concentrações de COV em Araraquara, 2012, no mês de janeiro.

FEVEREIRO

Figura 48: Concentrações de COV em Araraquara, 2012, no mês de fevereiro.

FEVEREIRO

Figura 49: Concentrações de COV em Araraquara sem o composto tolueno, 2012, no mês de fevereiro.

Figura 50: Concentrações de d-Limoneno em Araraquara 2011 - 2012.

Araraquara, Locais de amostra e focos de queimadas

Figura 51: Localização das amostras com canisters em Araraquara e região com respectivos focos de queimada nos meses de coleta.

4.4.2.4 Avaliação da Reatividade dos COV

Nas Figuras de 52 a 56 observa-se a reatividade incremental dos COV, segundo CARTER (2009), identificados nesta pesquisa pela coleta ativa. Esses gráficos representam a contribuição, por hora, dos COV para a formação do ozônio nos períodos de maior intensidade fotoquímica da atmosfera.

Nessa classificação, de acordo com CARTER (2009), foi possível observar nítida separação entre os compostos mais e menos reativos e também a importância que algumas substâncias, em baixas concentrações, assumem em termos de reatividade. O 1,2,4-Trimetilbenzeno, por exemplo, está entre as substâncias com menores concentrações, mas, em relação à reatividade, está entre os principais COV.

De acordo com a equação 25, as variáveis que afetam a reatividade incremental são concentração do COV e sua reatividade. Por isso, o etilbenzeno apresentou alta contribuição para a formação de ozônio em “D”, mas nas demais amostras teve pouca representatividade, o contrário ocorreu com o tolueno.

O d-Limoneno é uma das substâncias mais reativas do conjunto de COV identificados em Araraquara. Foi analisado em particular devido à sua grande disparidade em termos de concentração diante dos outros compostos. Ele está na classe de reatividade 5, com tempo de vida na atmosfera menor que 15 minutos (KANSAL, 2009) e apresenta MIR igual a 4,55 (Quadro 18). Entretanto,

essa substância foi identificada em horários de baixa atividade fotoquímica da atmosfera (período noturno).

Os COV, identificados em Araraquara, com maior importância em termos de reatividade foram: d-limoneno, tolueno, 1,2,4-trimetilbenzeno e xilenos.

É possível que existam outras espécies igualmente ou mais relevantes para a formação de ozônio nessa cidade. Entretanto, em função da limitação dessa pesquisa não foi possível identificar grande variedade de COV.

Figura 52:(A) e (B) Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara, em julho e agosto/2011 respectivamente, exceto d-Limoneno

Figura 53:(C) e (C') Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara no mês de setembro/2011.

Figura 54:(D) e (E) Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara, em dezembro/2011 e janeiro/2012 respectivamente.

F

Figura 55:(F) Reatividade incremental dos COV identificados em Araraquara, em fevereiro/2012.

Figura 56: Reatividade incremental do d-Limoneno identificado em Araraquara, de em julho, agosto, setembro e dezembro/2011 e janeiro e fevereiro/2012. (inverter eixos)

4.5 FONTES DE EMISSÃO

4.5.1 Emissões Atmosféricas em Araraquara (2012)

As estimativas de emissão de HCNM e NOx em Araraquara estão sintetizadas na Tabela 9. Esses resultados representam as principais fontes de emissão urbana e da atividade canavieira em 2011 e durante a safra de cana-de-açúcar (2011/12), respectivamente.

As estimativas de emissões de HCNM e NOx da atividade canavieira se mostraram coerentes em comparação aos dados de inventários de poluição atmosférica da CETESB (CETESB, 2012), onde HCNM tem contribuição menor do que NOx.

A combustão da palha apresentou a maior contribuição para as emissões de NOx em relação às fontes da cana-de-açúcar. Esse processo é significativo na queima dos canaviais, porém está sob controle, no estado de São Paulo segundo Lei 11.241/02, onde, até 2031, toda queima em canaviais será eliminada.

As queimadas urbanas apresentaram as menores emissões de HCNM e NOx, fato que está diretamente relacionado ao pequeno volume desse combustível em relação aos demais, segundo Tabela 10.

Em Araraquara, as queimadas urbanas predominaram em 2011 nos meses de junho, agosto e setembro, com máximas em agosto, como pode-se observar na Figura 57. E espacialmente, elas ocorreram com maior frequência nas periferias da cidade e foram mais intensas na região norte. As máximas de ozônio, por sua vez, ocorreram em 2011 no mês de

setembro com maiores concentrações no Norte do município.

As emissões atmosféricas urbanas superaram as emissões da atividade canavieira onde a frota veicular apresentou a maior contribuição para as emissões de precursores de ozônio, sendo ligeiramente maiores para as emissões de HCNM. Porém, em termos de proporção, a atividade canavieira mostrou-se com grande potencial para as emissões dessas substâncias.

Essa afirmação está mais evidente na Figura 58 onde observa-se, em relação às emissões de HCNM, que a estimativa tanto da combustão da palha quanto das emissões urbanas são equivalentes. Essa configuração é distinta quando trata-se das emissões de NO_x, onde as emissões de veículos pesados, da indústria de sucocítrico e da queima do bagaço e da palha apresentam contribuição significativa para as emissões de NO_x.

Tabela 9: Estimativa de emissão atmosférica de fontes da atividade canavieira e urbanas de Araraquara, SP, em 2012.

Fonte de Emissão		Emissão 1000 t safra ⁻¹ (2011- 2012)	
Emissões da atividade canavieira	Combustão:	HCNM	NOx
	Veículos pesados*	0,020	0,317
	Bagaço	0,011	0,473
	Palha	0,466	0,535
Subtotal		0,497	1,325
Emissões Urbanas	Emissão 1000 t ano⁻¹ (2011)		
		HCNM	NOx
	Queimadas urbana	0,003	0,003
	Frota veicular **	0,560	3,220
	Sucocitrico Cutrale Ltda***	<0,01	0,365
Subtotal		0,563	3,588
TOTAL		1,060	4,913

*Correspondem aos veículos à óleo diesel utilizados na agroindústria canavieira

**Segundo CETESB (2012)

**Corresponde a média das estimativas dos relatórios de qualidade do ar da CETESB de 2008 e 2009 (CETESB, 2008, 2009). Nos relatórios de 2010 e 2011 essa estimativa está agregada às cinco fontes fixas da cidade, portanto não foi possível conhecer sua participação individual.

Figura 57: Área de queimadas urbanas por mês no ano de 2011 em Araraquara.

Tabela 10: Fator de emissão e quantidade de combustível na atividade canavieira e queimadas urbanas em Araraquara, SP em 2011.

Fontes de emissão	Quantidade de Combustível 10 ⁶ kg	Fator de Emissão (g kg ⁻¹)	
		HCNM	NOx
Óleo diesel	5,30	0,73 – 3,02	21,23 – 47,56
Bagaço	788	0,60	0,06
Palha	137	3,40	1,50
Queimadas urbanas	1,33	3,40	3,90

Figura 58: Proporção da participação das fontes de emissão em Araraquara (2012)

4.5.1.2 Avaliação das incertezas de emissão

Incertezas são intrínsecas à estimativa de emissão e devem ser minimizadas para garantir credibilidade dos resultados. Por isso, identificou-se como principais fontes de incertezas na estimativa apresentada anteriormente: fatores de emissão, frota de veículos e mudança de metodologia do inventário da CETESB. Como não foi possível atenuar as imprecisões da estimativa de emissões desta pesquisa, recomenda-se a minimização dessas incertezas em possível reprodução dessa estimativa.

Fatores de emissão: os fatores de emissão publicados pela US EPA, *AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, não apresentam intervalo de incerteza ou desvio-padrão, mas são avaliados de acordo com sua qualidade e representatividade da fonte (US EPA, 1995). A avaliação da qualidade está relacionada com a confiabilidade dos dados básicos de emissão que compõem o fator e a avaliação da representatividade da fonte com a reprodução do fator com base na qualidade de testes ou informação da fonte e na qualidade do fator em representar a fonte de emissão (US EPA, 1995). A classificação das avaliações dos fatores de emissão da AP-42 são apresentadas a seguir:

Avaliação da qualidade dos dados:

A: suficientes para validação

B: deficientes para validação

C: deficientes na quantidade de informação prévia

D: problemas com a ordem de grandeza da emissão da fonte

Avaliação da representatividade da fonte dos dados:

A: excelente

B: acima da média

C: médio

D: abaixo da média

E: “pobre”

Os fatores de emissão utilizados nesta pesquisa segundo AP-42 foram avaliados em função da representatividade da fonte, o fator de emissão do NO_x na queima do bagaço é “C” e o fator de emissão da madeira, para estimativa de emissão dos COV da queima do bagaço, é “D”.

Os demais fatores de emissão foram utilizados segundo ANDREAE e MERLET (2001) e MMA (2010).

ANDREAE e MERLET (2001) apresentaram fatores de emissão para larga variedade de espécies químicas emitidas por meio da queima de biomassa com base na análise de 130 publicações. Os fatores de emissão foram estimados considerando a média de três ou mais valores, de referências distintas, e calculando seu desvio-padrão. Para valores com apenas uma mensuração, assumiram que a incerteza não é menor que um fator de 3 (ANDREAE e MERLET, 2001).

A estimativa de emissão da queima da palha da cana e vegetação urbana foram estimados segundo ANDREAE e MERLET (2001), onde HCNM e NO_x apresentam fatores de emissão com desvios-padrão relativo de 29,4% e 61,5% respectivamente.

Fatores de emissão, segundo MMA(2010,) foram utilizados para estimativa de emissão de veículos à óleo diesel. Esses fatores foram determinados em ensaios de homologação segundo os ciclos estabelecidos nas normas técnicas ABNT - NBR 14489 e ABNT - NBR 15634 e estão publicados no relatório de qualidade do ar da CETESB em 2009 (CETESB, 2010). Segundo MMA (2010), consideraram-se as seguintes condicionantes para geração dos fatores de emissão: porte e tipo de veículo, tecnologia e equipamentos de controle de emissão empregados e tipo e características do combustível utilizado. Porém, apontam alguns pontos importantes para melhoria da qualidade dos fatores que não são considerados na formulação desses dados: condições de operação e condução, de manutenção, climáticas e meteorológicas, ou seja, as condições de determinação dos fatores devem considerar condições reais de uso.

Frota de veículos: a estimativa de emissão da frota veicular de Araraquara tem como referência o relatório de qualidade do ar da CETESB 2011 (CETESB, 2012), segundo metodologia de MMA (2010), utilizando a frota veicular de 2010 como referência. Essa frota foi estimada com base em curvas de sucateamento teóricas considerando informações da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e do Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores (SINDIPEÇAS) em substituição ao registro da frota informada pelo Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), considerada superestimada em virtude do não cancelamento do registro de veículos

que deixaram de circular. MMA (2010) também apontam limitação das curvas de sucateamento na estimativa da frota circulante, pois consideram ideal a comparação entre a frota registrada e novos veículos licenciados pelo DENATRAN, mas descartam essa possibilidade em função da defasagem das informações da frota registrada por essa instituição. Portanto, se antes a estimativa da frota veicular estava superestimada agora, provavelmente, deve estar subestimada.

Mudança de metodologia do inventário da CETESB: a nova metodologia provocou a subestimação do inventário de emissão atmosférica em relação às publicações anteriores. Por exemplo, em 2008 e 2009 as estimativas de fontes móveis em Araraquara foram de 4,68 e 4,70 1000t/ano para HC e de 6,22 e 6,05 1000 t/ano para NOx; respectivamente. Nas publicações de 2010 e 2011, as estimativas foram de 0,56 1000 t/ano para HC e 3,22 1000 t/ano para NOx. A diminuição da estimativa de emissão alcançou cerca de 8 vezes para os HC e de 2 vezes para os NOx. Provavelmente, essa diferença deve estar relacionada à estimativa da frota veicular, pois as informações do registro de frota de veículos do DENATRAN foram substituídas por curvas de sucateamento teóricas baseadas em informações da ANFAVEA e SINDIPEÇAS.

Certamente ainda há outros pontos para diminuição das incertezas das emissões, apontamos apenas os mais relevantes e reforçamos a importância de aprimorar os dados para geração de estimativas.

4.5.2 Análise de Componentes Principais (ACP)

Selecionou-se 11 COV mais frequentes nas amostras da coleta ativa em Araraquara para a ACP. Na Figura 59, observa-se a média das concentrações desses compostos na safra e entressafra de cana-de-açúcar (2011-2012). As concentrações de COV foram variáveis nesses períodos em virtude do alto desvio-padrão, especialmente para o período de entressafra e para os compostos d-Limoneno e Tolueno (Figura 59). Essa variação foi avaliada na seção 4.4.2.1.

A aplicação da ACP nesse conjunto de dados revelou variância proporcional dos fatores principais apresentada nas Figuras 60 e 61, onde observa-se que as 3 primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3), em ambos os períodos (de safra e entressafra da cana), podem representar, praticamente, todo o conjunto de dados em função da variância proporcional.

Na Tabela 11 é apresentado o conjunto de autovetores (PC1, PC2 e PC3) mais representativos do conjunto de amostras. Nesse caso, considerou-se apenas os autovalores dos fatores principais maiores ou iguais a $\pm 0,30$, pois menor do que esse valor considera-se fraco coeficiente de correlação.

Em geral, os autovalores não apresentaram boa correlação entre os 11 compostos identificados, pois a maioria está abaixo de $\pm 0,50$, provavelmente porque seria necessário maior número de amostras. Ainda assim, foram feitas algumas considerações.

Figura 59: Concentrações de COV (ppb) na safra e entressafra de cana (2011/12) em Araraquara.

Figura 60: Variância proporcional das componentes principais na safra de cana (2011/12), e fatores principais com variância maior que 1%.

Figura 61: Variância proporcional das componentes principais na entressafra de cana (2011/12) e fatores principais com variância maior que 1%.

Tabela 11: ACP dos 11 COV identificados em Araraquara pela coleta ativa e 3 componentes principais mais significativas para avaliação de fontes de poluição.

	PC1		PC2		PC3	
	Safra	Entress.	Safra	Entress.	Safra	Entress.
Benzeno	0,32	0,37				
Tolueno	-0,35		0,35	0,62		
Etilbenzeno			-0,51		0,40	0,81
m,p-Xileno			0,35		0,76	
o-Xileno			0,41	-0,49		
Estireno			-0,39	-0,55		
1,3,5-TMB		0,49			-0,36	
1,2,4-TMB		0,60				
d-Limoneno	0,53	-0,40				
1,4-DicloroB						-0,39
Naftaleno	0,41					
VARIÂNCIA (%)	56,22	57,44	16,05	14,93	10,04	9,30

Na PC1/Safra (Tabela 11), o autovalor com maior variância é do d-Limoneno (0,53), e em segundo lugar do 1,4-Diclorobenzeno (0,41), onde pode-se apontar a indústria de citrosuco como fonte de poluição dessa componente principal, em função do conhecimento prévio de que as concentrações de d-Limoneno em Araraquara estavam associadas a essa fonte de poluição.

Na PC1/entressafra, a variância do d-Limoneno está correlacionada

negativamente com os demais compostos e não foi possível constatar relação com a fonte de emissão da indústria de citrosuco.

Na PC2/Safra, há correlação positiva entre tolueno (0,35), m,p-Xileno (0,35) e o-Xileno (0,41). Esses compostos podem estar relacionados à exaustão de veículos automotores. OLSON et al (2009) encontraram forte correlação entre o aumento do tráfego e os seguintes COV: 3-metil-hexano, o-xileno, acetileno, p-etiltolueno, n-hepteno, 1-butano, 2,3-dimetilbutano, 1,2,4-trimetilbenzeno e tolueno. Entretanto, estatisticamente, demarcaram a fonte de combustão de veículos com os compostos benzeno, tolueno e n-hexano.

GENG et al (2009), utilizando ACP, encontraram em ambiente urbano fator principal relacionado à fonte de exaustão veículos, onde os COV com maior variância ($>0,70$) foram propeno, propano, 2-metilpentano e n-hexano.

Por isso, considerando que a exaustão de veículos automotores tem forte contribuição, tanto da emissão urbana quanto da atividade canavieira (seção 4.5.1), sugere-se que a PC2/safra pode demarcar esse tipo de fonte. As demais componentes principais não forneceram correlações suficientes para sugerir uma determinada fonte de emissão.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A utilização dos coletores passivos de ozônio, com impregnação local, contribuiu para a investigação espacial, relativamente ampla, das concentrações de ozônio em Araraquara e sua validação possibilitou a substituição dos filtros importados.

Essa ferramenta mostrou-se eficiente para os objetivos desta pesquisa e recomenda-se seu uso em função do fácil manuseio, da baixa produção de resíduos químicos, do amplo alcance espacial dos coletores com baixo custo e pela possibilidade de comparação do resultado de exposição de 8 h dos coletores com referências internacionais, como WHO (2006) e US EPA (2007).

A coleta passiva de COV, utilizando tubos adsorventes, deve ser utilizada com cautela em virtude das dificuldades encontradas neste estudo na determinação das taxas de coleta, tanto teóricas quanto experimentais, podendo provocar comprometimento da definição das concentrações dos COV.

Identificaram-se 11 compostos orgânicos na área urbana de Araraquara, onde destaca-se o d-Limoneno detectado em abundância, com concentrações que alcançaram 0,5 ppb. Há forte evidência de que esse composto é resultado da emissão de indústria de citrossuco instalada na área urbana de Araraquara.

O d-Limoneno apresenta, segundo literatura (CARTER, 2009b; KANSAL, 2009), significativa reatividade na formação de ozônio.

Os demais COV identificados na atmosfera urbana de Araraquara foram aqueles comumente encontrados em fontes de combustão de veículos automotores, como 1,2,4 – trimetilbenzeno, o-xileno, etc, com destaque para o tolueno que atingiu concentração máxima de 0,40 ppb e foi o composto mais frequente nas amostras.

Encontrou-se variedade de COV na queima de cana-de-açúcar, onde destacam-se eteno, etano, propeno e butano, representando cerca de 65% do total dos COV. No entanto, apenas o eteno, com cerca de 52%, pode ser utilizado como traçador da poluição pela queima de canaviais, pois foi o composto que apresentou maiores concentrações nas três amostras da queima de cana, e também significativa quantidade na área urbana.

A estimativa de emissão atmosférica em Araraquara foi valiosa para o esclarecimento sobre o potencial da atividade canavieira na contribuição de precursores de ozônio em relação às fontes consideradas nesta pesquisa, apesar de não ter sido calculada as incertezas dessas estimativas.

Verificou-se que a queima dos canaviais pré-colheita, na emissão de HCNM, tem importância equivalente às emissões da frota veicular de

Araraquara, fonte que apresentou maior contribuição de precursores de ozônio. A prática da queima da palha será eliminada completamente até 2031, segundo Lei 11.241, e até 2017 grande parte da queima nos canaviais já estará eliminada em função do acordo firmado entre a maioria dos produtores de cana do estado de São Paulo por meio do Protocolo Agroambiental.

Por essa razão a nova configuração das fontes de poluição da agroindústria sucroalcooleira mudará o cenário das emissões atmosféricas desse setor. Portanto, recomenda-se a contínua investigação das emissões de poluentes da atividade canavieira.

A contribuição de fontes do setor canavieiro na emissão de NO_x na safra 2011/12 foi significativa quando comparada às emissões veiculares em Araraquara, que apresentaram a maior proporção nas estimativas dessa substância. A indústria de citrosuco também apresentou relevante contribuição nas emissões de NO_x, mas menores do que o conjunto da queima de bagaço e da palha e da combustão de veículos à óleo diesel na agroindústria canavieira.

A sazonalidade mostrou grande influência na variação das concentrações de ozônio, com maiores máximas mensais no período de setembro a outubro, em Araraquara, de acordo com CETESB (2010, 2011 e

2012). Verificou-se, com base nas coletas desta pesquisa, maior média de ozônio em fevereiro e, em segundo lugar, setembro. Esse perfil revelou concordância com as médias mensais de ozônio segundo a CETESB (2012), nesse caso setembro é o mês com maiores médias no inverno e fevereiro no verão.

No período de maio a agosto, as atividades da agroindústria são intensas em relação à emissão de precursores de ozônio pelos veículos automotores, pela queima da palha e do bagaço, porém as condições meteorológicas, como radiação solar, umidade relativa do ar, temperatura, não são favoráveis à formação de ozônio nesse período.

Em setembro e outubro as médias máximas de ozônio são maiores em relação aos demais meses do ano em Araraquara, período conhecido como *spring maximum*, onde as condições meteorológicas são favoráveis à formação de ozônio. Em setembro a agroindústria canavieira ainda apresenta intensa emissão de poluentes atmosféricos, mas a partir de outubro as atividades da safra da cana diminuem acompanhadas pelo período chuvoso. A safra 2011/12, em particular, encerrou-se no final de outubro por causa da baixa produtividade da cana.

Portanto, a emissão de poluentes pela atividade canavieira pode ser

considerada um fator que, aliado às condições meteorológicas, aumentam as concentrações de ozônio em Araraquara, sobretudo, em setembro.

A distinção entre as fontes de emissão atmosférica que mais contribuem para a formação de ozônio exige estudo mais profundo sobre o inventário de fontes de poluição do ar da atividade canavieira, maior número de amostras e maior especificação dos COV para o tratamento estatístico utilizando ACP e aplicação de modelagem atmosférica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE E. L. de. **Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo**. 2007. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ALVES, C.; PIO C. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera, **Química Nova**, v. 29, p. 477-488, 2006.

ALVIM, D. S.; GATTI, L.V.; et al. Estudos do compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental** , v.16, n.2, p. 189-196 , 2011.

ANDRADE, M. F. **Caracterização das fontes de material particulado e ozônio troposféricos na região metropolitana de São Paulo**. 2006. Tese (Livre Docência). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANDRADE, M. F. **Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo**. 1993. Tese (Doutorado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANDREAE, M. O.; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning . **Global Biogeochemical Cycles**, v. 15, n. 4, p.955 – 966, 2001.

ARBEX, M.A.; CANÇADO, J.E.D.; et al. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 30, n.2, p. 158-175, 2004.

ASSUNÇÃO, J. V. De; RIBEIRO, H.; et al. . Dioxins and furans in the air of a medium-size Brazilian city affected by sugarcane pre-harvesting burning. In: 30th International symposium on halogenated persistent organic pollutants - Dioxin2010, 2010, San Antonio. **Symposium Proceedings**. Austin, Texas : Tox Strategies, 2010. v. Único.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL G. S. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. Oxford University Press, Inc., 1999.

CAMPOS, V. P.; CRUZ, L. P. S.; et al Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.872-875, 2006 .

CANÇADO, J.E.D.; SALDIVA, P.H.N.; et al. The Impact of Sugar Cane–Burning Emissions on the Respiratory System of Children and the Elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n.5, 2006 .

CAO X.-L.; HEWITT C. N. Evaluation of Tenax-GR adsorbents for the passive sampling of Volatile Organic Compounds at low concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 27A, n. 12, p. 1865 - 1872, 1993.

CARDOSO, A. A.; UGUCIONE C.; MACHADO, C. de M. D. Avaliação de NO₂ na atmosfera de ambientes externos e internos na cidade de Araraquara. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n. 7, p. 1829-1833, 2009.

CARTER, W. P. L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 44, January, p. 881-899,1994.

CARTER, W. P. L. Research on Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity. **Internacional Meeting: VOC reactivity and strategies for Ozone control**, São Paulo, Setembro, 2009a.

CARTER, W. P. L. “Development of the SARPRC-07 Chemical Mechanism and Update Ozone Reactivity Scales”, **Final report to the California Air Resources Board Contract N. 03-318**. June 22.

Available at www.cert.ucr.edu/~carter/SARPRC, 2009b.

CETESB - Companhia Ambiental do estado de São Paulo. **Monitoramento da Qualidade do Ar no município de Araraquara – SP**: Comparação entre os períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar: relatório técnico. São Paulo: CETESB, 2000.

_____ **Avaliação dos compostos orgânicos provenientes da queima da palha de cana-de-açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão**: relatório técnico. São Paulo: CETESB 2002.

_____ **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo (2008)**: relatório técnico. São Paulo: CETESB, 2009.

_____ **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo (2009)**: relatório técnico, São Paulo: CETESB, 2010.

_____ **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo (2010):**
relatório técnico, São Paulo: CETESB, 2011.

_____ **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo (2011):**
relatório técnico, São Paulo: CETESB, 2012.

CHO, K.; IRVINE, T. F. Jr.; KARNIS, J. Measurement of the diffusion coefficient of naphthalene into air . **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 35, n. 4. p. 951-966, 1992 .

COLÓN, M., PLEIL, J.D.; et al. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment** vol. 35, 4017–4031, 2001.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira : cana-de-açúcar, terceiro levantamento:** relatório técnico, Brasília: Conab, 2011.

CRUTZEN, P. J.; V. RAMANATHAN, 2002:The Ascent of Atmospheric Sciences. In: Amato, I (Coord.). **Science, Pathways of Discovery**. New York: John Wiley & Sons, p. 175-188, 2002.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P.; Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, v. 25, n. 03, p. 406-411, 2002.

FEREK, R.J.; REID, J. S.; et al. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, n. D24, p. 107-118, 1998 .

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. Jr. **Atmospheric Chemistry**: fundamentals and experimental techniques. Wiley Interscience, 2000.

FRANÇA, D. A.; LONGO, K. M.; et al. Determinação em laboratório de fatores de emissão de queima da palha de cana-de-açúcar para a estimativa de emissões. In: 16º Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2010, Belém. **Anais do 16º Congresso Brasileiro de Meteorologia**, 2010. v. 16.

GELENCSÉR, A.; KISS, GY.; et al. The evaluation of a Tenax GR difussive sampler for the determination of benzene and other Volatile Aromatics in outdoor air. **Talanta**, v. 41, n.7, p. 1095-1100, 1994 .

GENG, F.; CAI, C.; et al. Analysis of VOC emissions using PCA/APCS receptor model at city of Shanghai, China , **Journal Atmospheric Chemistry**, v. 62, p.229–247, 2009.

HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. de C. **Biomass power generation** : Sugar cane bagasse and trash. Piracicaba: PNUD-CTC , 2005.

HEWITT C. N. **Reactive Hydrocarbons in the atmosphere**. Academic Press, 1999.

JACOB, D.J. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. New Jersey: Princeton; 1999.

JACOBSON, M.Z. **Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation**. New York: Cambridge, 2002.

KANSAL, A.. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 17–26, 2009.

KIRCHHOFF, V. W. J. H.; MARINHO, E. V. A.; e tal. Enhancements of CO and O₃ from burning in sugar cane fields. **Journal Atmospheric Chemistry** , v. 12, n. 1, p. 87 – 102, 1991.

KIRCHHOFF, V. W. J. H.; MARINHO, E. V. A. Layer enhancements of Tropospheric Ozone in regions of biomass burning. **Atmospheric Environmental**, v. 28, p. 69 -74, 1994.

KLOCK, U; MUÑIZ, G. I. B. de, et al. **Química da Madeira** (manual didático), 3ª edição, Universidade Federal do Paraná - Setor de Ciências Agrárias - Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba, 2005.

KOUTRAKIS, P.; WOLFSON, J. M.; et al. Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 3, p. 209-214, 1993.

KRUPA, S.V.; LEGGE, A.H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective . **Environmental Pollution**, v. 107, p. 31 – 45 , 2000.

LEME, R.M. **Estimativa das emissões de poluentes atmosféricos e uso de água na produção de eletricidade com biomassa de cana-de-açúcar**. 2005. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LUGG, G.A. Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air. **Analytical Chemistry**, v. 40, 1072—1077, 1968.

MACEDO, I. de C.; LEAL, M. R. L. V.; SILVA, J. E. A. R. da. **Balanço das emissões dos gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2004.

MACHADO, C. de M. D. **Compostos nitrogenados reativos e ozônio na atmosfera de uma região produtora de álcool combustível na região central do Estado de São Paulo**. 2007. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

MARINHO, E.V.A.; KIRCHHOFF, V.W.J.H. Projeto Fogo: um experimento para avaliar efeitos das queimadas de cana-de-açúcar na baixa atmosfera. **Revista Brasileira de Geofísica**, v 9, n.2, 107-119, 1991.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Primeiro inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários** - Relatório Final: relatório técnico. Distrito Federal: Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental, 2011.

MARTIN, N. A.; LEMING, E. J.; et al. Verification of diffusive and pumped samplers for volatile organic compounds using a controlled atmosphere test facility. **Atmospheric Environment**, v.44, p.3378 -3385, 2010.

OGAWA. Protocol for Ozone Measurement Using the Ozone Passive Sampler Badge, Third Revision. **Ogawa Company**, USA, 2001.

OLSON, D. A.; HAMMOND, D. M.; et al. Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways . **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 5647–5653, 2009.

PAES, L. A. D.; OLIVEIRA, M. A. de . Potential trash biomass of the sugar cane plant In: HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. de C. **Biomass power generation : Sugar cane bagasse and trash** . Piracicaba: PNUD-CTC , 2005.

PATE, B.; JAYANTY; R. K. M.; et al.. Temporal Stability of Polar Organic Compounds in Stainless Steel Canisters, **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 42, n.4, p. 460-462 , 1992.

PAULA, M. de; PEREIRA, F. A. R.; et al. Fixação de carbono e a emissão dos gases de efeito estufa na exploração da cana-de-açúcar. **Ciências agrotecnológicas**, v. 34, p. 633-640, Lavras, 2010.

R Development Core Team (2011). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

RAS, M. R.; BORRULL, F.; MARCE, R. M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 347- 361, 2009 .

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos . **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO H. Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória. **Revista de Saúde Pública**, v. 42, p.370-76, 2008.

RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO J.V. de. Efeitos das queimadas na saúde humana. **Revista de Estudos Avançados**, v. 16, n. 44, p. 125-148, 2002.

ROCHE, A.; THEVENET, R.; et al. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1905 – 1912 , 1999.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., USA, 2006.

TECHNICAL GUIDE. **A Guide to Whole Air Canister Sampling** : Equipment Needed and Practical Techniques for Collecting Air Samples. Restek Corporation, U.S.A., 2010.

UCHIYAMA, S.; ASAI, M.; HASEGAWA, S. A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1913-1920, 1999.

UEDA, A. C.; TOMAZ, E. Inventário de emissão de fontes veiculares da Região Metropolitana de Campinas, São Paulo. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1496-1500, 2011.

URIARTE, M.; YACKULIC, C. B.; et al. Expansion of sugarcane production in Sao Paulo, Brazil: Implications for fire occurrence and respiratory health. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.132, p. 48–56, 2009.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Compendium Method TO-15: Determination of Volatile Organic Compounds in Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. EPA, 1999a.

_____. **Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes**. Center for Environmental Research Information Office of Research and

Development U.S. EPA, 1999b.

_____. **Emission Factor Documentation For AP-42**, 5th Edition, Section 1.6, Wood Residue Combustion In Boilers , Office of Air Quality Planning and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, July 2001.

_____. **Emission Factor Documentation For AP-42**, 5th Edition, Introduction , Office of Air Quality Planning and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, January 1995.

_____. **Emission Factor Documentation For AP-42**, Section 1.8, Bagasse combustion in sugar mills , Office of Air Quality Planning and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, April 1993.

_____. **Review of the National Ambient Air Quality - Standards for Ozone: Policy Assessment of Scientific and Technical Information** , EPA-452/R-07-007 , July 2007 .

VINGARZAN, R. A review of surface ozone background levels and trends. **Journal Atmospheric Environmen**, v. 38, p. 3431–3442, 2004.

WALGRAEVE, C.; DEMEESTERE, K.; et al. Uptake rate behavior of tube-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p.5872-5879, 2011a.

WALGRAEVE, C.; DEMEESTERE, K.; et al. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 32, p. 5828-5836, 2011b.

WARD, E.; SUSOTT, R.; et al. Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B Experiment, **Journal Geophysical Research**, v. 97, n. D13, p.14601–14619,1992.

WILKS, D. **Statistical methods in the atmospheric sciences**, 2nd ed. Burlington, MA: Academic Press. London, 2006.

WHO - World Health Organization. **Air Quality Guidelines** : Global Update 2005 , WHO Regional Office for Europe, 2006.

ZANCUL, A. **O efeito da queimada de cana-de-açúcar na qualidade do ar da região de Araraquara**. 1998. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ZIEMKE, J. R.; CHANDRA, S.; et al. Recent biomass burning in the tropics and related changes in tropospheric ozone. **Geophysical Research Letters**, v. 36, p. 1-5, 2009.

ANEXO 1

Compostos		LD ²¹ (ng)	LQ ²² (ng)	RSD ²³ (%)	TR ²⁴ (min)	Íon Primário
1	2-Butanona	0,70	3,50	62,22	13,109	72
2	1,1-Dicloropropeno	0,66	3,30	26,22	14,676	75
3	Benzeno	0,46	2,30	23,20	15,249	78
4	Tricloroeteno	0,74	3,70	8,32	17,113	95
5	1,2-Dicloropropano	0,60	3,00	18,65	17,958	63
6	Bromodiclorometano	1,06	5,30	27,71	18,769	83
7	cis-1,3-Dicloropropeno	0,46	2,30	5,57	20,130	75
8	Tolueno	0,48	2,40	8,43	20,953	92
9	trans-1,3-Dicloropropeno	0,76	3,80	8,33	21,959	75
10	1,1,2-Tricloroetano	0,70	3,50	2,38	22,526	83
11	Tetracloroeteno	0,42	2,10	5,15	22,541	164
12	1,3-Dicloropropano	0,40	2,00	3,82	23,076	76
13	Dibromoclorometano	0,44	2,20	12,69	23,676	129
14	1,2-Dibromoetano	0,48	2,40	5,39	24,059	107

---

21 Limite de Detecção

22 Limite de Quantificação

23 Desvio-Padrão Relativo

24 Tempo de Retenção

	Compostos	LD ²⁵ (ng)	LQ ²⁶ (ng)	RSD ²⁷ (%)	TR ²⁸ (min)	Íon Primário
15	Clorobenzeno	0,40	2,00	3,17	25,554	112
16	Etilbenzeno	0,30	1,50	5,23	25,820	91
17	1,1,1,2-Tetracloroetano	0,52	2,60	6,59	25,884	131
18	m,p-Xileno	0,34	1,70	5,37	26,242	106
19	o-Xileno	0,38	1,90	3,24	27,585	106
20	Estireno	0,60	3,00	4,47	27,695	104
21	Bromofórmio	0,28	1,40	15,16	28,417	173
22	Isopropilbenzeno	0,28	1,40	2,44	28,804	105
23	Bromobenzeno	0,76	3,80	3,79	29,977	156
24	n-Propilbenzeno	0,32	1,60	2,18	30,258	91
25	1,2,3-Tricloropropano	0,60	3,00	2,60	30,394	75
26	2-Clorotolueno	0,36	1,80	2,66	30,637	91
27	1,3,5-Trimetilbenzeno	0,68	3,40	2,45	30,923	105
28	4-Clorotolueno	0,36	1,80	3,14	31,061	91

25 Limite de Detecção

26 Limite de Quantificação

27 Desvio-Padrão Relativo

28 Tempo de Retenção

	Compostos	LD ²⁹ (ng)	LQ ³⁰ (ng)	RSD ³¹ (%)	TR ³² (min)	Íon Primário
29	terc-Butilbenzeno	0,32	1,60	1,95	31,997	119
30	1,2,4-Trimetilbenzeno	0,26	1,30	8,69	32,246	105
31	sec-Butilbenzeno	0,24	1,20	2,21	32,787	105
32	d-Limoneno	0,48	2,40	9,83	33,00	68
33	1,3-Diclorobenzeno	0,32	1,60	2,12	33,304	146
34	p-Isopropiltolueno	0,26	1,30	2,00	33,338	119
35	1,4-Diclorobenzeno	0,30	1,50	3,44	33,669	146
36	n-Butilbenzeno	0,22	1,10	3,01	34,809	91
37	1,2-Diclorobenzeno	0,18	0,90	3,01	35,004	146
38	1,2-Dibromo-3-cloropropano	0,48	2,40	4,41	37,964	75
39	1,2,4-Triclorobenzeno	0,26	1,30	3,46	40,809	180
40	Hexaclorobutadieno	0,26	1,30	3,59	41,234	225
41	Naftaleno	0,20	1,00	13,38	41,731	128
42	1,2,3-Triclorobenzeno	0,22	1,10	2,34	42,628	180

---

29 Limite de Detecção

32 Tempo de Retenção

31 Desvio-Padrão Relativo

30 Limite de Quantificação

ANEXO 2

Amostra	VV ms ⁻²	UR %	Temp. °C	Ozônio µgm ⁻³	NO	NO2	NOx	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpXileno	oXileno	Estireno ppb	135TBM	124TMB	d-Limoneno	p-DicloroB	Naftaleno
1	4.4	57	21.5	39	4	8	7	3.64E-03	6.84E-03	2.14E-03	2.90E-03	2.59E-03	1.06E-03	1.17E-03	3.26E-03			6.41E-04
2	4.5	52	23.1	45	3	6	6	2.71E-03	4.65E-03	1.42E-03	2.02E-03	1.86E-03			2.12E-03			4.02E-04
3	3.8	47	24.6	55	2	6	5		2.77E-03	9.18E-04	1.14E-03	1.30E-03			1.05E-03			1.01E-04
4	3.2	43	25.3	58	2	5	4	1.14E-03	3.20E-03	9.93E-04	1.11E-03	1.27E-03			1.13E-03			2.60E-04
5	2.9	37	26.3	59	2	5	4	9.86E-04	3.19E-03	1.13E-03	1.20E-03	1.30E-03			1.17E-03			2.33E-04
6	2.1	32	26.9	58	1	4	3		2.58E-03	1.02E-03	7.46E-04	1.08E-03			8.37E-04			2.53E-04
7	1.7	31	27	60	1	4	3	1.28E-03	5.67E-03	1.52E-03	1.74E-03	1.69E-03			1.82E-03			3.88E-04
8	1.1	37	24.8	47	1	18	10	2.72E-03	9.58E-03	3.13E-03	3.87E-03	3.10E-03	1.08E-03	1.30E-03	3.62E-03	2.89E-02		6.95E-04
9	1	44	22.8	7	17	66	49	5.38E-03	1.10E-02	2.58E-03	4.00E-03	2.82E-03	1.37E-03	1.18E-03	3.47E-03	2.90E-01		7.36E-04
10	1.2	46	22.2	0	55	82	89	1.11E-03	2.42E-03	7.80E-04	5.91E-04	9.62E-04			6.31E-04			2.60E-04
11	1.3	47	21.7	8	12	65	44	1.29E-03	3.77E-03	1.29E-03	1.15E-03	1.29E-03	1.12E-03		1.01E-03			3.41E-04
12	1.4	49	21.1	10	9	66	43		2.64E-03	8.37E-04	5.81E-04	9.18E-04			5.40E-04			2.46E-04
13	1.8	53	20.5	17	5	51	31		1.11E-03	5.20E-04		7.02E-04			2.33E-04			2.03E-04
14	2	59	19.4	16	4	39	24		1.54E-03	5.37E-04		6.75E-04			1.08E-04	6.18E-04		2.77E-04
15	2	63	18.6	8	18	31	29		1.02E-03						6.08E-05	5.98E-04		1.99E-04
16	2	65	18.2	25	1	12	7		9.86E-04						2.70E-05			1.42E-04
17	2.3	67	17.7	23	1	14	8		9.35E-04						6.75E-06			1.45E-04
18	2.5	69	17.4	24	1	14	8	8.41E-04							3.71E-05			1.82E-04
19	2.4	71	16.9	27	0	9	5	1.28E-03	1.27E-03	5.17E-04		7.02E-04			2.36E-04			2.23E-04
20	2.4	72	16.8	40	1	17	10	2.77E-03	2.40E-03	7.73E-04	6.68E-04	9.89E-04			7.76E-04			5.40E-04
21	2.8	74	16.2	20	4	30	19	3.76E-03	3.29E-03	9.82E-04	1.21E-03	1.41E-03			1.23E-03			5.74E-04
22	2.8	74	16.4	20	7	27	20	6.17E-03	3.16E-03	1.07E-03	9.69E-04	1.20E-03			1.22E-03	6.31E-04		9.28E-04
23	2.6	65	18.8	23	9	23	19	4.36E-03	3.86E-03	3.75E-03	2.16E-03	2.12E-03	1.23E-03		1.49E-03			6.72E-04
24	3	57	21.1	34	5	13	11	1.27E-03	3.04E-03	1.13E-03	9.35E-04	1.19E-03	1.39E-03		1.04E-03			3.51E-04
25	3.5	42	26.9	63	0	3	2	1.74E-03	1.90E-03	6.63E-04	8.15E-04	3.82E-04		2.99E-04				6.85E-05
26	3	49	26.7	75	0	3	2	1.06E-03	9.59E-04	3.50E-04		8.65E-05		4.69E-05				3.60E-06
27	3.4	50	26.6	87	0	2	1	1.40E-03	1.42E-03	3.50E-04		1.95E-04		2.16E-04				1.08E-05
28	3.4	50	26.1	92	0	3	2	1.24E-03	1.41E-03	6.42E-04	9.23E-04	3.79E-04		4.76E-04				6.49E-05
29	3.2	52	24.8	84	0	8	4	1.90E-03	3.13E-03	7.82E-04	1.28E-03	6.60E-04		8.87E-04				1.95E-04
30	1.9	56	23.4	51	3	36	21	2.00E-03	2.84E-03	6.78E-04	1.08E-03	5.55E-04		7.14E-04				2.20E-04
31	1.5	60	22.4	34	0	47	25	1.74E-03	3.97E-03	8.25E-04	1.14E-03	5.34E-04		6.92E-04		8.07E-04		2.16E-04
32	1.4	62	21.7	38	0	35	18	4.88E-03	7.54E-03	1.16E-03	2.34E-03	1.24E-03	1.12E-03	1.99E-03		2.37E-01	8.36E-04	1.16E-03
33	1.4	62	21.3	41	1	28	16	4.76E-03	7.12E-03	1.34E-03	2.81E-03	1.59E-03	1.14E-03	2.19E-03		3.83E-01	8.51E-04	6.70E-04
34	0.9	68	20.2	2	33	73	66	1.44E-03	2.10E-03	4.18E-04	8.00E-04	3.39E-04		3.32E-04		1.08E-01	7.50E-04	1.66E-04

Amostra	VV ms ⁻²	UR %	Temp. °C	Ozônio µgm ⁻³	NO	NO2	NOx	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpXileno	oXileno	Estireno ppb	135TBM	124TMB	d-Limoneno	p-DicloroB	Naftaleno
37	1.3	79	18.1	3	5	50	31	1.86E-03	2.92E-03	6.70E-04	7.82E-04	2.56E-04	1.18E-03	1.23E-04		1.33E-01	8.00E-04	1.95E-04
38	1.3	84	16.9	0	8	44	30	2.65E-03	3.91E-03	7.82E-04	9.55E-04	3.57E-04	1.56E-03	2.05E-04		1.64E-01	8.76E-04	2.78E-04
39	1	84	16.8	1	3	41	24	1.96E-03	2.91E-03	5.84E-04	7.10E-04	2.60E-04	1.56E-03	1.87E-04		2.59E-01	8.25E-04	2.20E-04
40	1.2	86	16.4	0	11	43	32		5.26E-04				9.62E-04			7.50E-02	7.21E-04	1.80E-05
41	1	89	15.8	29	16	42	35	1.04E-03	1.96E-03	2.23E-04	8.15E-04	2.81E-04		4.40E-04		1.62E-01	7.35E-04	2.13E-04
42	0.8	90	15.5	0	31	42	47	6.52E-04	1.94E-03	2.49E-04	6.27E-04	1.91E-04		2.13E-04			7.07E-04	1.30E-04
43	1.4	85	17	4	34	54	57		1.26E-03	7.21E-06		4.69E-05		1.80E-05			6.85E-04	2.23E-04
44	1.8	74	20	27	12	37	30		6.56E-04	3.97E-05		8.65E-05		1.08E-04			6.52E-04	3.97E-05
45	2.6	63	22.8	56	2	17	11	2.31E-03	2.26E-03	9.55E-04	1.24E-03	6.34E-04		6.27E-04				1.51E-04
46	2.4	53	25.3	65	2	17	11	1.76E-03	2.22E-03	6.99E-04	1.33E-03	7.39E-04		9.08E-04				1.84E-04
47	2.3	42	27.1	76	1	9	5	1.57E-03	1.67E-03	4.25E-04	9.88E-04	5.12E-04		6.60E-04				9.73E-05
48	2.3	36	28.6	81	0	7	4	2.28E-03	3.23E-03	8.94E-04	1.97E-03	1.16E-03		1.59E-03				2.63E-04
49	3.8	36	22.4	48	3	16	12	2.03E-03	5.28E-03	1.23E-03	1.70E-03	1.75E-03			2.04E-03		5.97E-04	5.10E-04
50	5.1	35	23.7	56	2	10	7	1.40E-03	2.76E-03	8.15E-04	1.00E-03	1.24E-03			1.05E-03		5.80E-04	1.44E-04
51	4.4	35	25.4	68	2	9	6	1.11E-03	3.85E-03	8.58E-04	9.69E-04	1.22E-03			1.18E-03		5.83E-04	2.65E-04
52	3.6	34	27.2	77	1	8	5	1.84E-03	5.31E-03	1.23E-03	1.79E-03	1.81E-03			2.20E-03		5.93E-04	5.10E-04
53	2.7	26	28.8	83	1	7	4	3.85E-03	8.79E-03	1.87E-03	3.22E-03	2.79E-03		1.34E-03	3.72E-03		6.44E-04	1.13E-03
54	2	26	30	88	0	4	3	2.50E-03	1.23E-02	1.71E-03	2.37E-03	2.25E-03	1.11E-03		2.74E-03		7.68E-04	7.28E-04
55	2.5	30	30.5	93	1	6	4	2.35E-03	5.48E-03	1.39E-03	1.80E-03	1.82E-03	1.01E-03		2.22E-03		8.95E-04	7.64E-04
56	2.7	26	30.1	93	1	8	4	2.04E-03	2.47E-03	7.14E-04		8.68E-04			6.40E-04		7.98E-04	6.91E-04
57	3.3	24	29.1	84	1	13	8		3.01E-03	8.45E-04	6.40E-04	9.19E-04			2.88E-04		6.67E-04	2.11E-04
58	2.8	24	28.1	75	1	19	11		1.22E-03						2.08E-04		7.31E-04	2.11E-04
59	2.6	27	26.8	54	2	33	20	1.09E-03	3.08E-03	8.35E-04	8.75E-04	1.16E-03			1.04E-03		6.60E-04	4.36E-04
60	2.3	30	25.3	42	1	41	23	1.69E-03	4.25E-03	1.05E-03	1.30E-03	1.49E-03			1.63E-03		6.10E-04	4.49E-04
61	2	27	25.7	51	1	49	27	1.40E-03	3.03E-03	8.99E-04	1.06E-03	1.27E-03			1.33E-03		5.93E-04	3.02E-04
62	1.5	27	25.3	28	4	67	39	1.06E-03	3.24E-03	1.07E-03	1.19E-03	1.39E-03			1.40E-03		5.93E-04	3.15E-04
63	1.5	28	24.6	15	5	74	43		2.27E-03	6.71E-04		7.41E-04			3.05E-04		5.83E-04	6.37E-05
64	1.9	26	24.4	42	1	41	22		2.72E-03	7.44E-04		8.31E-04			4.59E-04		6.04E-04	1.54E-04
65	1.6	32	22.8	30	11	46	31	3.05E-03	6.98E-03	1.52E-03	2.27E-03	2.04E-03			2.50E-03	6.99E-02	7.54E-04	7.24E-04
66	2.8	33	23	55	0	16	9	2.77E-03	6.93E-03	1.58E-03	2.08E-03	1.91E-03	1.03E-03		2.35E-03	1.47E-01	8.68E-04	7.41E-04
67	2.7	35	22.3	57	0	9	5	1.83E-03	2.95E-03	9.15E-04	7.17E-04	1.07E-03			9.56E-04		6.97E-04	6.54E-04
68	2.8	35	22	57	0	8	4		2.41E-03			7.51E-04			4.16E-04		7.07E-04	2.51E-04
69	2.4	36	21.4	54	0	8	4										5.90E-04	7.71E-05

Amostra	VV ms ⁻²	UR %	Temp. °C	Ozônio µgm ⁻³	NO	NO2	NOx	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpXileno	oXileno	Estireno ppb	135TBM	124TMB	d-Limoneno	p-DicloroB	Naftaleno
73	2.1	31	32.1	64	0	0	0	1.85E-03	1.35E-03	2.79E-04	4.58E-04	3.72E-04			6.55E-04			3.35E-05
74	2.7	31	31.5	68	10	6	11								1.15E-04			
75	2.6	27	30.8	68	1	7	5	9.15E-04	3.98E-04		1.12E-04	1.49E-04			3.87E-04			
76	2.2	29	29.6	58	0	12	7	1.81E-03	2.68E-03	3.39E-04	7.40E-04	5.21E-04			9.15E-04			6.70E-05
77	1.7	36	28.2	35	1	30	17	1.71E-03	3.45E-03	9.75E-04	9.08E-04	6.62E-04			9.15E-04		8.48E-04	1.04E-04
78	2.7	44	26.8	39	0	29	15	3.08E-03	3.42E-03	5.36E-04	1.31E-03	7.40E-04	1.19E-03		1.22E-03	1.60E-01	8.48E-04	1.90E-04
79	2.3	44	26.1	31	0	41	22	1.15E-02	1.06E-02	7.14E-04	4.22E-03	1.06E-03	2.28E-03		1.89E-03		9.04E-04	3.83E-04
80	2	47	25	26	0	37	20	5.70E-03	5.63E-03	1.10E-03	1.85E-03	9.53E-04	1.55E-03		1.52E-03	4.63E-01	1.05E-03	5.36E-04
81	0.8	56	23.2	9	9	49	33	1.54E-03	1.93E-03	5.14E-04	6.77E-04	4.28E-04	1.86E-03		1.10E-03	7.48E-02	7.78E-04	3.72E-05
82	1.3	49	23.7	31	0	37	20		5.62E-04	5.58E-05					1.27E-04		8.67E-04	
83	1.6	48	23.6	50	0	17	9		1.01E-03	3.39E-04	2.60E-05						8.93E-04	
84	1	51	22.8	42	0	40	21		1.57E-03	1.15E-03	6.14E-04	7.81E-05			4.06E-04		9.60E-04	
85	0.9	57	22.3	24	0	56	30	1.37E-03	3.96E-03	1.80E-03	1.44E-03	5.10E-04			1.09E-03	2.97E-01	1.61E-03	
86	0	97	20.1	23	1	29	17	3.70E-03	7.24E-03	2.14E-03	2.63E-03	1.61E-03	1.12E-03	1.31E-03	2.57E-03	2.77E-03	1.24E-03	4.84E-04
87	1.6	99	21.1	25	3	46	27	2.59E-03	2.30E-03	5.92E-04	8.93E-04	6.59E-04			1.05E-03			1.15E-04
88	2.2	86	23.1	43	3	34	21	3.01E-03	2.93E-03	8.00E-04	1.40E-03	1.03E-03			1.68E-03		7.29E-04	1.86E-04
89	2.7	66	24.8	47	2	15	10	2.26E-03	2.10E-03	6.96E-04	1.01E-03	7.11E-04			1.03E-03			2.98E-05
90	2.6	60	26.2	54	4	14	11	2.02E-03	1.30E-03	6.85E-04	7.11E-04	4.61E-04			1.86E-04			
91	2.8	58	27.6	71	30	10	18	2.11E-03	1.93E-03	7.33E-03	3.18E-03	1.93E-03	1.53E-03		7.81E-04			
92	2.4	55	29.1	71	1	7	15	3.59E-03	3.91E-03	5.58E-02	2.04E-02	1.17E-02	1.67E-03		2.11E-03			2.57E-04
93	2.7	44	30.5	81	5	8	9	2.35E-03	4.59E-03	1.77E-03	1.55E-03	1.15E-03			9.79E-04			1.15E-04
94	2.5	37	31.6	82	5	9	9	3.01E-03	4.82E-03	3.78E-03	3.57E-03	2.16E-03			2.01E-03			2.83E-04
95	2.8	38	31.9	81	1	5	3	1.54E-03	3.67E-03	3.99E-03	2.66E-03	1.60E-03			8.74E-04			4.47E-05
96	2.5	35	32.8	87	1	5	3	1.61E-03	1.76E-03	1.45E-03	1.08E-03	7.89E-04			7.14E-04			4.47E-05
97	2.7	90	19.3	26	14	16	20	2.49E-02	5.56E-02	1.42E-02	2.38E-02	1.68E-02	2.00E-03	7.38E-03	2.62E-02			4.93E-03
98	2.7	95	19	27	13	14	18	2.14E-02	4.42E-02	1.19E-02	1.88E-02	1.28E-02	1.81E-03	5.48E-03	1.85E-02			4.92E-03
99	2.5	99	18.4	34	13	15	19	1.62E-02	3.21E-02	8.97E-03	1.43E-02	9.56E-03	2.24E-02	4.31E-03	1.37E-02		9.95E-04	3.15E-03
100	2.5	95	19.2	41	13	15	18	9.55E-03	1.94E-02	4.94E-03	8.86E-03	5.92E-03	4.21E-03	3.21E-03	9.13E-03			1.80E-03
101	3.5	91	20.6	48	10	8	12	9.74E-03	1.95E-02	5.29E-03	8.69E-03	5.82E-03	1.18E-03	2.85E-03	8.20E-03			1.90E-03
102	3.8	100	21.6	50	10	8	13	1.04E-02	2.15E-02	5.30E-03	9.12E-03	6.12E-03	7.80E-04	3.15E-03	9.53E-03		8.89E-04	2.05E-03
103	3	100	21.8	52	10	11	14	1.15E-02	2.65E-02	6.33E-03	1.11E-02	7.31E-03	9.46E-04	3.74E-03	1.17E-02			2.20E-03
104	2.5	100	21.7	50	10	11	14	1.18E-02	3.16E-02	6.92E-03	1.09E-02	7.27E-03	9.19E-04	3.74E-03	1.15E-02		9.19E-04	2.15E-03
105	2.3	100	21.6	41	10	14	16	1.12E-02	2.17E-02	5.47E-03	9.59E-03	6.33E-03	9.00E-04	3.58E-03	1.04E-02			2.06E-03

Amostra	VV ms ⁻²	UR %	Temp. °C	Ozônio µgm ⁻³	NO	NO2	NOx	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	mpXileno	oXileno	Estireno ppb	135TBM	124TMB	d-Limoneno	p-DicloroB	Naftaleno
109	2.9	100	18.7	35	9	10	13	2.87E-03	6.26E-03	1.30E-03	2.60E-03	1.39E-03	2.64E-04	1.15E-03	1.83E-03			6.74E-04
110	4.4	98	18.9	38	9	8	11	1.79E-03	5.29E-03	1.08E-03	2.41E-03	1.15E-03	4.33E-04		1.44E-03		8.78E-04	7.72E-04
111	4.2	96	18.6	43	9	6	10	6.56E-04	2.08E-03	3.47E-04	1.16E-03	3.58E-04			3.69E-04			3.77E-05
112	3.3	95	18.8	35	9	9	12	1.52E-03	2.98E-03	4.78E-04	1.38E-03	4.94E-04	7.16E-05		6.78E-04		1.06E-03	2.60E-04
113	1.7	97	18.6	28	8	6	9	8.36E-04	3.34E-03	4.63E-04	1.31E-03	3.73E-04	1.32E-04		4.67E-04		1.08E-03	2.22E-04
114	1.2	97	18.6	25	8	9	11	3.16E-04	1.46E-03	2.00E-04	8.18E-04	8.66E-05	4.52E-05				1.07E-03	5.65E-05
115	1.9	98	18.8	22	9	11	13	6.03E-04	1.13E-03	2.07E-04	7.57E-04	2.26E-05			6.78E-05		1.07E-03	2.22E-04
116	1.9	97	19.1	15	13	16	20		8.02E-04		6.48E-04		4.90E-05				9.72E-04	7.16E-05
117	1.9	98	18.8	24	8	6	9	5.39E-04	2.06E-03	2.39E-03	2.75E-03	3.07E-03	1.39E-04		1.13E-03		1.10E-03	1.81E-04
118	1.9	100	18.7	24	10	12	14	2.61E-03	5.38E-03	1.28E-03	2.73E-03	1.51E-03	2.07E-04	1.30E-03	2.20E-03		1.01E-03	4.71E-04
119	2.3	100	18.7	17	10	12	15	5.13E-03	9.92E-03	2.37E-03	4.74E-03	2.98E-03	4.14E-04	1.96E-03	4.26E-03		1.06E-03	1.11E-03
120	2.5	99	19	15	15	16	20	7.88E-03	1.61E-02	3.64E-03	7.17E-03	4.34E-03	6.29E-04	2.48E-03	6.69E-03		9.98E-04	1.63E-03
121	2.1	26	34.4	90	3	0	2		4.73E-03	1.23E-03	9.74E-04	4.87E-04			5.70E-04			1.77E-04
122	2.8	27	34.1	92	3	1	2		1.29E-03	8.08E-04	6.49E-04	3.39E-04			4.44E-04			1.08E-04
123	1.8	28	33.1	88	5	3	5		1.68E-03	7.86E-04		3.17E-04			4.26E-04			1.12E-04
124	2.3	29	32.1	85	7	6	8		1.57E-03	9.31E-04	6.78E-04	3.35E-04			4.80E-04			1.30E-04
125	1.6	35	30.5	64	21	12	21	1.62E-03	5.49E-03	1.53E-03	1.81E-03	1.14E-03			1.44E-03	1.91E-02	8.37E-04	2.99E-04
126	1	39	29.2	60	17	11	18	3.13E-03	8.96E-03	2.25E-03	2.77E-03	1.50E-03	1.46E-03		2.14E-03	5.11E-01	1.09E-03	4.94E-04
127	0.9	43	28.5	41	30	12	26	1.84E-03	4.30E-03	1.54E-03	1.58E-03	9.27E-04	1.26E-03		1.41E-03	7.58E-02	9.77E-04	4.04E-04
128	1	42	27.9	36	45	8	30		1.70E-03	8.84E-04	6.53E-04	2.71E-04			5.01E-04	6.68E-02	8.19E-04	1.91E-04
129	0.9	44	27	23	45	15	35		8.58E-04	7.29E-04		1.01E-04			3.25E-04		9.59E-04	1.77E-04
130	1.1	48	26.4	39	31	7	23		2.49E-04						2.09E-04		7.32E-04	1.37E-04
131	0.9	52	25.4	41	29	12	25		8.80E-04	7.21E-04		1.12E-04			2.20E-04		7.83E-04	1.23E-04
132	0.6	65	23.9	7	37	3	22		4.12E-03	1.49E-03	1.35E-03	6.31E-04			9.34E-04	1.49E-01	1.77E-03	2.38E-04
133	0	70	23.2	0	33	1	18	1.80E-03	1.68E-01	6.38E-03	4.68E-03	1.89E-03	1.53E-03		1.53E-03	2.17E-01	1.37E-03	4.47E-04
134	0.8	67	23.3	31	24	0	13	3.25E-03	5.69E-02	4.88E-03	4.61E-03	2.38E-03	1.41E-03	1.26E-03	3.15E-03	2.11E-01	1.95E-03	7.03E-04
135	0.9	61	23.8	5	55	19	45					7.21E-06			1.77E-03		7.32E-04	7.57E-05
136	1.1	62	24.1	0	71	92	112	4.00E-03	1.14E-02	2.90E-03	4.17E-03	2.72E-03	1.17E-03	1.30E-03	3.49E-03		9.20E-04	6.17E-04
137	1.3	60	25.5	29	50	27	48	3.62E-03	9.03E-03	2.83E-03	3.81E-03	2.57E-03	1.48E-03	1.30E-03	3.28E-03		7.25E-04	7.54E-04
138	1.4	45	28.7	77	17	2	10	1.48E-03	3.93E-03	1.36E-03	1.45E-03	9.20E-04			1.06E-03			3.21E-04
139	1.8	42	30.1	90	5	0	3	1.24E-03	2.74E-03	1.16E-03	1.20E-03	7.54E-04			9.41E-04			1.95E-04
140	2	34	32	103	4	0	2	1.64E-03	3.20E-03	1.29E-03	1.39E-03	8.91E-04			1.16E-03			2.89E-04
141	2.2	32	33.2	106	4	1	3	1.79E-03	3.29E-03	1.28E-03	1.46E-03	9.16E-04			1.15E-03			3.10E-04