

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ERIC SEITI YAMANAKA

Estudo do comportamento térmico de Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos (HPAs) em fuligem de cana-de-açúcar

Araraquara
2012

ERIC SEITI YAMANAKA

Estudo do comportamento térmico de Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos (HPAs) em fuligem de cana-de-açúcar

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Co-orientadora: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Y19e Yamanaka, Eric Seiti
Estudo do comportamento térmico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em fuligem de cana-de-açúcar / Eric Seiti Yamanaka. – Araraquara : [s.n], 2012
75 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro
Coorientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi

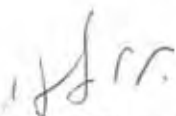
1. Análise térmica. 2. Cana-de-açúcar. 3. HPAs.
I. Título.

ERIC SEITI YAMANAKA

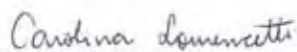
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 25 de abril de 2012.

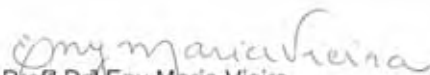
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Profª Drª Carolina Lourencetti
Instituto Federal Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo /IFSP / Matão - SP



Profª Drª Eny Maria Vieira
Instituto de Química / USP / São Carlos - SP

*Aos meus pais, Darwin e Neide, e meu irmão Tiago,
pelo apoio e compreensão que apenas uma família
consegue suprir a um ser humano.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, e co-orientadora, Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi, pela oportunidade, atenção e orientação dedicadas, e por apaziguar meu espírito, mesmo frente às inúmeras dificuldades enfrentadas;

Ao amigo Douglas, por todos seus valiosos ensinamentos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado;

Aos amigos e colegas de laboratório: Nathalie, Eduardo, Stephane, Débora, Cláudia, Dayana, Flávio, Guilherme, Pedro, Pipoca, William, Léo, Lilian, Giseli, Lídyia e membros do Grupo de Estudos em Saúde Ambiental e Contaminantes Orgânicos (GRESO); pelo companheirismo e momentos de descontração que tornaram os dias sempre mais agradáveis;

Ao Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani e Profa. Dra. Eny Maria Vieira, pelas importantes contribuições em meu exame de qualificação;

Ao Dr. Marcos Abdo Arbex pela realização da coleta de material particulado atmosférico para análise;

Aos funcionários do Departamento de Química Analítica e do Instituto de Química;

Aos amigos do Serviço Integrado de Respostas Técnicas: Babi, Natalia, Lucas, Ricardo, Rosa, Vitor e Prof. Dr. Sérgio Azevedo Fonseca;

Aos amigos de todas as horas: Gentil, Cocó, Irã, Dóllar, Toko, Jujuba, Ives, Carol, Phil e Hiro, por tornarem minha vida mais alegre e me lembrarem o quanto as amizades são preciosas;

À Noelle, minha namorada, por me apoiar em todas as situações, me tornar uma pessoa melhor e encontrar em mim a força que às vezes desconheço ter;

À FATEC, pelo apoio financeiro ao projeto e à CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

A fuligem proveniente das queimadas de cana-de-açúcar exerce um importante papel na translocação dos HPAs, gerados em processos de combustão incompleta, através dos diversos compartimentos ambientais. Quando trazido até áreas urbanas, o material particulado fino gerado na queima pode provocar problemas respiratórios e carregar consigo os HPAs, dentre os quais há alguns com alto potencial carcinogênico. Tendo em vista o pequeno número de estudos relacionados a HPAs na matriz de fuligem de cana e a utilização de extrações com solventes em praticamente todos esses, o objetivo deste trabalho foi a verificação do comportamento térmico dos HPAs prioritários da US-EPA, adsorvidos em fuligem de cana, frente a um programa de aquecimento controlado, no intuito de obter informações para a implementação e otimização de um sistema de dessorção térmica para extração dessas substâncias. Foram aplicadas as técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) a amostras de: padrões de 16 HPAs isolados; fuligem de cana fortificada com cada um destes padrões; fuligem fortificada com todos os 16 padrões simultaneamente (amostra composta); material de referência certificado SRM 1649a da NIST e finalmente, uma amostra de material particulado atmosférico obtida na cidade de Araraquara, São Paulo. Foram obtidas as temperaturas de fusão e sublimação dos padrões isolados, além das faixas de temperatura que acompanham suas perdas de massa, que variaram de 70 a 380 °C. No estudo da adsorção na matriz, foi observado que esta contribui para um padrão de perda de massa mais homogêneo e difuso, sugerindo uma possível interação, entretanto sem modificar o intervalo de vaporização/sublimação dos HPAs adsorvidos. A comparação da amostra composta com o SRM 1649a e material particulado atmosférico urbano permitiu identificar certas similaridades entre as perdas de massa das matrizes, que puderam servir como primeiro indício para estimar a presença ou não de alguns tipos de HPA. Finalmente, foi concluído que a dessorção térmica dos HPAs da fuligem de cana-de-açúcar é possível, e pode ser otimizada através de uma programação de temperatura que envolva o intervalo de vaporização/sublimação das substâncias em questão.

Palavras-chave: Análise térmica. Análise térmica diferencial. Calorimetria exploratória diferencial. Cana-de-açúcar. Dessorção térmica. DSC. DTA. Fuligem. Hidrocarboneto policíclico aromático. HPA. TG. Termogravimetria

ABSTRACT

The soot originated from the sugar cane burning plays an important role in the translocation of PAHs, generated in incomplete combustion processes, through multiple environmental compartments. When brought to urban areas, fine particulate matter generated in the burning can cause respiratory problems and carry PAHs, among which are some with high carcinogenic potential. Given the small number of studies related to PAHs in the sugar cane soot matrix and the use of solvent extraction in almost all of these, the aim of this paper was to check the thermal behavior of de US-EPA priority PAHs, adsorbed on sugar cane soot and subjected to a controlled heating program, in order to get information for the implementation and optimization of a thermal desorption system for the extraction of these substances. Thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques were applied to samples of: 16 US-EPA PAH standards, individually; sugar cane soot fortified with each of these standards; soot spiked with all 16 standards simultaneously (composite sample); NIST Standard Reference Material 1649a (urban dust); and finally, an airborne particulate matter sample, obtained in the city of Araraquara, Sao Paulo, Brazil. Melting and vaporization/sublimation temperatures of the isolated standards were obtained, together with the temperature ranges that accompany their mass loss, which varied from 70 to 380 °C. In the study of matrix adsorption, it was observed that it contributes to a more homogeneous and diffuse mass loss, suggesting a possible interaction with the PAHs, however without modifying the range of vaporization/sublimation of adsorbed PAHs. The comparison of the composite sample with SRM 1649a and airborne particulate matter brought certain similarities between the mass loss patterns, which could serve as a preliminary clue for estimating the presence or absence of certain groups of PAHs in solid samples. Finally, it was concluded that the thermal desorption of PAHs from de sugar cane soot is possible, and can be optimized through a heating program involving range of 70 to 380 °C, which corresponds to the vaporization/sublimation temperatures of the substances in question.

Keywords: Differential scanning calorimetry. Differential thermal analysis. DSC. DTA. PAH. Polycyclic aromatic hydrocarbon. Soot. Sugar cane. TG. Thermal analysis. Thermal desorption. Thermogravimetry

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 - HPAs considerados prioritários pela EPA e suas respectivas fórmulas estruturais.....	15
Figura 1 - Mecanismo hipotético da pirossíntese do benzo[a]pireno (7) pela polimerização do acetileno (1)	17
Figura 2 – Formação de HPAs de maior tamanho através de reações de Diels-Alder	18
Figura 3 - Distribuição de diferentes HPAs na atmosfera	20
Figura 4 - Mapeamento dos municípios produtores de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo	25
Figura 5 - Focos de queima no Estado de São Paulo, registrados no mês de Agosto de 2011	28
Figura 6 - Focos de queima no Estado de São Paulo, registrados no mês de Janeiro de 2012.....	28
Figura 7 - Curvas TG/DTG e DTA para amostra de fuligem bruta. Razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	35
Figura 8 - Verificação do tempo de secagem utilizando a curva TG com isoterma a 105°C	36
Figura 9 - Curvas TG/DTG e DTA após remoção da umidade e voláteis	37
Figura 10 - Fluxograma do procedimento de adsorção do padrão de HPA na fuligem de cana.....	38
Figura 11 - Curvas TG/DTG e DTA do Naf e BaA. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	40
Figura 12 - Curvas DSC do Naf e BaA. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	41
Figura 13 - Curvas TG/DTG e DTA do Ant. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	42
Figura 14 - Curvas TG/DTG e DTA do BaP. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	42
Figura 15 - Curvas TG/DTG e DTA do Cri. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	43
Figura 16 - Curva DSC do Cri. Razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})....	44
Figura 17 - Curvas TG/DTG e DTA do padrão de BghiP puro. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	46
Figura 18 - Curvas TG/DTG e DTA do padrão de BghiP após adsorção em fuligem. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})	47
Figura 19 - Curvas TG/DTG e DTA para as fuligens contendo Ace e Ind. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})	48
Figura 20 - Curvas TG/DTG e DTA para a amostra composta. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	49
Figura 21 - Curvas TG/DTG e DTA para o material de referência certificado 1649a. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})	50
Figura 22 – Curva DSC para o material de referência certificado 1649a. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})	51
Figura 23 – Curvas TG/DTG e DTA para o material particulado atmosférico. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})	53
Figura 24 - Curva DSC para o material particulado atmosférico. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}).....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais substâncias emitidas nos estágios da combustão incompleta.....	17
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos HPAs prioritários da US-EPA.....	19
Tabela 3 - Concentração de benzo[a]pireno em diversas matrizes, na Alemanha	21
Tabela 4 - Níveis de emissão de diferentes fontes	22
Tabela 5 - Classificação IARC dos HPAs quanto ao seu potencial carcinogênico	23
Tabela 6 - Temperaturas de transição de estado observadas neste estudo e descritas na literatura	45
Tabela 7 – Concentrações certificadas para os HPAs presentes no SRM 1649a e temperatura de vaporização dos mesmos.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Aci	Acenaftileno
Ant	Antraceno
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
Bbf	Benzo[b]fluranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cri	Criseno
DahA	Dibenzo[a,h]antraceno
DCM	Diclorometano
DMDS	Dimetil-dissulfeto
DMS	Dimetil-sulfóxido
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
EUA	Estados Unidos da América
Fen	Fenantreno
Flu	Fluoreno
Flt	Fluoranteno
FM	Fórmula molecular
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IARC	International Agency for Research on Cancer
Ind	Indeno[1,2,3-cd]pireno
log	Logarítmo
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol/água a 25 °C
M	Massa molecular
Naf	Naftaleno
NIST	National Institute of Standards and Technology
Nº	Número
PE	Ponto de ebulição
PF	Ponto de fusão
Pir	Pireno
PV	Pressão de vapor a 25 °C
S	Solubilidade em água a 25 °C
SRM	Standard Reference Material
TG	Termogravimetria
US-EPA	United States Enviromental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celcius
µg	Micrograma
g	Gramma
ha	Hectare
kg	Quilograma
J	Joule
L	Litro
m	Metro
mg	Miligrama
ng	Nanograma
Pa	Pascal
pg	Picograma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	14
2.1.1	<i>Formação e origem.....</i>	16
2.1.2	<i>Características físico-químicas dos HPAs</i>	18
2.1.3	<i>Distribuição e fontes de contaminação</i>	19
2.1.4	<i>Relação entre HPAs e saúde.....</i>	23
2.2	A cana-de-açúcar	24
2.2.1	<i>O problema das queimadas.....</i>	26
2.2.2	<i>Fuligem e HPAs.....</i>	29
2.3	Estudos sobre a fuligem e HPAs	29
3	OBJETIVOS	32
4	MATERIAL E MÉTODO	33
4.1	Reagentes	33
4.2	Equipamentos	33
4.3	Método utilizado	33
4.3.1	<i>Coleta da fuligem.....</i>	33
4.3.2	<i>Avaliação do comportamento térmico dos padrões sólidos de HPAs....</i>	34
4.3.3	<i>Avaliação do comportamento térmico da fuligem</i>	35
4.3.4	<i>Adsorção individual dos padrões na matriz</i>	37
4.3.5	<i>Preparação e análise da amostra composta</i>	39
4.3.6	<i>SRM 1649a e amostra de material particulado atmosférico</i>	39
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	40
5.1	Análise dos padrões individuais de HPA.....	40
5.2	Análise dos padrões adsorvidos na fuligem	46
5.3	Amostra composta, SRM 1649a e material particulado atmosférico.....	48
6	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS	56
	ANEXO A: CURVAS TG/DTA DOS PADRÕES INDIVIDUAIS DE HPAS	62
	ANEXO B: CURVAS DSC DOS PADRÕES INDIVIDUAIS DE HPAS	68

1 INTRODUÇÃO

O benzo[a]pireno, membro da classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), é conhecido por ter sido o primeiro produto químico a apresentar carcinogenicidade (RAVINDRA, SOKHI, GRIEKEN, 2008). Essa classe de compostos orgânicos, formados basicamente por anéis aromáticos condensados, apresenta ubiquidade no ambiente, estando presente na atmosfera, no estado vapor; na água, ligeiramente dissolvidos ou associados a partículas de material orgânico; no solo, associados ao sedimento; e até nos alimentos que a população consome, sendo praticamente impossível evitar contato com essas substâncias.

Oriundos de processos petrogênicos ou da queima incompleta de biomassa, os HPAs são frequentemente emitidos para a atmosfera, seja de modo natural, como em erupções de vulcões e incêndios florestais, ou de origem humana, através da queima de combustíveis fósseis, da realização de atividades industriais, tal qual a produção do alumínio, ou até de atividades agrárias, como a queima da palha no cultivo de cana-de-açúcar.

Com mais de 50% de sua produção sendo realizada em São Paulo (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2011), a cana faz parte da paisagem de muitos locais do estado. No entanto, associadas à queima de sua palha para colheita, encontram-se as partículas de fuligem, que além de facilitar a ocorrência de problemas respiratórios à população que vive em regiões próximas (ARBEX, 2001), podem carregar consigo os HPAs, transportando-os através de grandes distâncias.

Há diversas pesquisas abordando os HPAs encontrados em matrizes ambientais. Entretanto, encontra-se apenas um número reduzido de estudos específicos para a fuligem de cana, e menor ainda sobre a análise térmica dos HPAs. Este trabalho visa, portanto, realizar um estudo sobre o comportamento térmico dos HPAs na fuligem de cana-de-açúcar, investigando a relação da temperatura com a dessorção térmica desses compostos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compõem uma classe de substâncias compostas por átomos de carbono e hidrogênio, organizados na forma de dois ou mais anéis condensados. O grupo possui um grande número de representantes, que podem ser encontrados em praticamente todos os compartimentos ambientais, como atmosfera, solo e água. No entanto, devido ao maior número de estudos realizados e maior risco ambiental e de saúde que podem causar, um grupo de 16 HPAs foi selecionado pela Environmental Protection Agency, dos Estados Unidos (US-EPA) (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998). Uma lista com os nomes e fórmulas estruturais dessas substâncias pode ser encontrada no Quadro 1.

Os primeiro indício sobre a existência e propriedades carcinogênicas dos HPAs ocorreu em 1922, com um experimento de exposição de animais a extratos orgânicos de fuligem (PASSEY, 1922¹ apud LOPES; ANDRADE, 1996). Em 1931, foram feitos o isolamento do benzo[a]pireno do carvão e a síntese deste HPA, que é atualmente a substância mais estudada desse grupo (PHILLIPS, 1983² apud LOPES; ANDRADE, 1996). Tal fato contribuiu para que, em 1933, fosse demonstrado que o BaP é uma substância fortemente cancerígena a animais (COOK; HEWETT; HIEGER, 1933³ apud LOPES; ANDRADE, 1996).

Após sua identificação em material particulado doméstico e ambiental, os HPAs foram, em 1970, reconhecidos como agentes cancerígenos de distribuição mundial, como componentes do aerossol atmosférico (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 1986⁴ apud LOPES; ANDRADE, 1996).

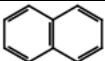
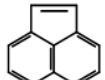
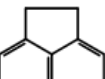
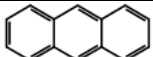
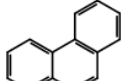
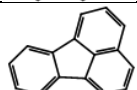
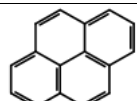
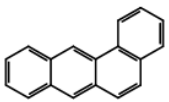
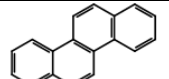
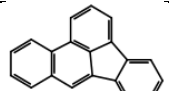
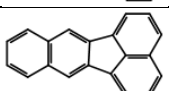
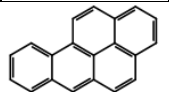
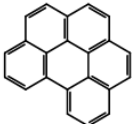
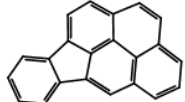
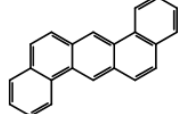
¹ PASSEY, R. D. Experimental soot cancer. **British Medical Journal**, v. 2, p. 1112, 1922.

² PHILLIPS, D. H. Fifty years of benzo(a)pyrene. **Nature**, v. 303, p. 468-472, 1983.

³ COOK, J. W.; HEWETT, C. L.; HIEGER, I. The isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar. Parts I, II and III. **Journal of the Chemical Society**, p. 395-405, 1933.

⁴ FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR, J. N. **Atmospheric Chemistry: fundamentals and experimental techniques**. New York: John Wiley, 1986.

Quadro 1 - HPAs considerados prioritários pela EPA e suas respectivas fórmulas estruturais

Nome	Abreviação	Sinônimos	Fórmula Estrutural
Naftaleno	Naf	Nafteno	
Acenaftileno	Ace	Acenaftaleno	
Acenafteno	Aci		
Fluoreno	Flu		
Antraceno	Ant		
Fenantreno	Fen		
Fluoranteno	Flt	Benzo[j,k]fluoreno	
Pireno	Pir	Benzo[d,e,f]fenantreno	
Benzo[a]antraceno	BaA	1,2-Benzantraceno; Benzo[b]fenantreno; 2,3-Benzofenantreno; Tetrafeno	
Criseno	Cri	1,2-Benzofenantreno; Benzo[a]fenantreno	
Benzo[b]fluoranteno	BbF	Benzo(e)acefenantrileno; 3,4-Benzofluoranteno; 2,3-Benzofluoranteno	
Benzo[k]fluoranteno	BkF	11,12-Benzofluoranteno	
Benzo[a]pireno	BaP	3,4-Benzopireno; 6,7-Benzopireno	
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP	1,12-Benzoperileno	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Ind	2,3-Fenilenopireno	
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	1,2,5,6-Dibenzantraceno	

Fonte: (ENVIRONMENTAL..., 1998; ANDRADE, 2004)

2.1.1 Formação e origem

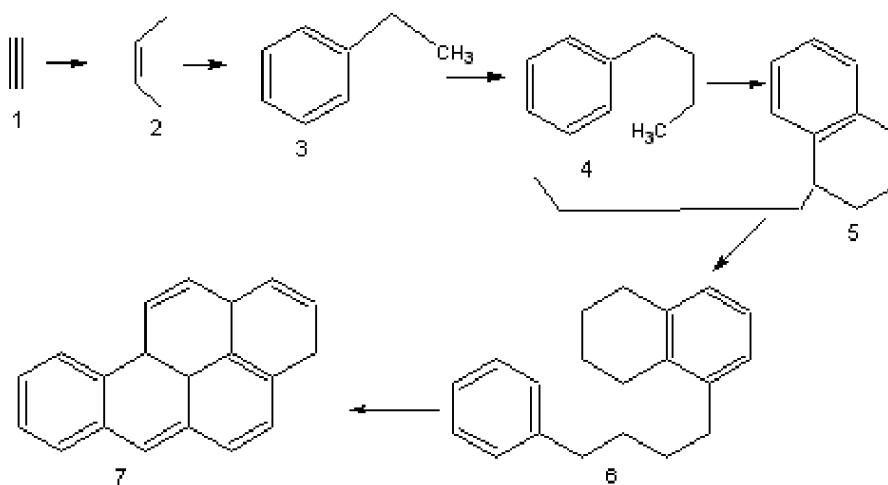
Atualmente há dois meios aceitos para a formação dos HPAs. O primeiro deles é o mecanismo petrogênico, descrito mais profundamente por Achten e Hofmann (2009), que ocorre naturalmente em alta temperatura e pressão, de modo que seus produtos são principalmente encontrados no petróleo e minas de carvão. O segundo mecanismo é o pirogênico, que ocorre através da combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis, sendo assim, de origem predominantemente antropogênica (LOPES; ANDRADE, 1996).

A combustão da biomassa e dos combustíveis pode ser dividida essencialmente em três etapas distintas: *ignition* (ignição), *flaming* (queima) e *smoldering* (latência) (CRUTZEN; GOLDAMMER, 1993⁵ apud SILVA, 2011). A ignição constitui o início da combustão, e ocorre com pequenas chamas. Já o estágio de *flaming* corresponde à etapa mais eficiente da combustão, possuindo temperaturas mais elevadas e gerando gás carbônico, água, nitrogênio, dióxido de enxofre e NO_x (óxidos de nitrogênio com níveis de oxidação variados) (POPPI, 2000). De acordo com Ravindra, Sokhi e Grieken (2008), quando a temperatura ultrapassa os 500 °C, o que corresponde ao período intermediário entre *flaming* e *smoldering*, inicia-se o processo de pirólise dos compostos orgânicos presentes na biomassa, quebrando-os em moléculas menores e instáveis, nomeadas radicais livres. Estes radicais reagem entre si e com substâncias de menor peso molecular, como o acetileno, gerando uma polimerização e formação de anéis benzênicos, que são relativamente estáveis em altas temperaturas (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; LEE; NOTNY; BARTLE, 1981⁶ apud SILVA, 2011). Uma representação gráfica do processo de polimerização do acetileno pode ser encontrada na Figura 1.

⁵ CRUTZEN, P. J. GOLDAMMER, J. G. **Fire in the environment**: the ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires. New York: John Wiley, 1993.

⁶ LEE, M.; NOTNY, M. V.; BARTLE, K. D. **Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds**. New York: Academic Press, 1981.

Figura 1 - Mecanismo hipotético da pirossíntese do benzo[a]pireno (7) pela polimerização do acetileno (1)



Fonte: (LEE; NOTNY; BARTLE, 1981 apud SILVA, 2011)

Na etapa de *smoldering*, que ocorre com baixa temperatura e ausência de chama, sendo um processo auto-sustentável, ocorre a liberação de grandes quantidades de compostos parcialmente oxidados, como o CO, CH₄, aminas e outros hidrocarbonetos adsorvidos em partículas (POPPI, 2000; SILVA, 2011). A Tabela 1 expõe as principais substâncias liberadas nas diferentes etapas da combustão, das quais, segundo Poppi (2000), apenas 2 a 3% correspondem a hidrocarbonetos, entre os quais cerca de 0,5% atribuídos aos HPAs.

Tabela 1 – Principais substâncias emitidas nos estágios da combustão incompleta

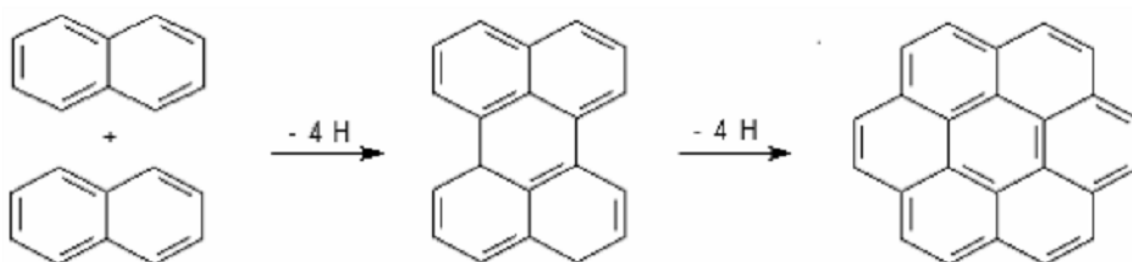
Flaming	Flaming/smoldering	Smoldering
Dióxido de carbono (CO ₂)	Etino (C ₂ H ₂)	Monóxido de carbono (CO)
Óxido nítrico (NO)	Cianogênio (NCCN)	Metano (CH ₄)
Dióxido de enxofre (SO ₂)		Hidrocarbonetos (C ₂ a C ₁₀ e HPAs)
Óxido nitroso (N ₂ O)		Cianeto de hidrogênio (HCN)
Nitrogênio (N ₂)		Cianeto de metila (CH ₃ CN)
Partículas com alto teor de carbono elementar		Aminas, heterocíclicos, aminoácidos
		Cloreto de metila (CH ₃ Cl)
		Compostos sulfurados (H ₂ S, COS, DMS, DMDS)

Fonte: (CRUTZEN; GOLDAMMER, 1993 apud POPPI, 2000)

Apesar de tal listagem, segundo Ward, Sussot e Kauffman (1992)⁷ apud Arbex (2001), a composição da fumaça e proporção entre os produtos originados na combustão são dependentes das características químicas e físicas do material queimado, além de fatores ambientais, como umidade, temperatura, velocidade e direção dos ventos.

Os HPAs de maior massa molar (com até 24 anéis aromáticos) são formados através de reações de condensação. Neste processo, HPAs com menor massa molecular e número de anéis reduzido, são condensados por meio de reações de Diels-Alder (Fig. 2), perdendo átomos de hidrogênio e formando HPAs com maior tamanho e massa (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; SIEGMANN; SATTTLER, 2000⁸ apud SILVA, 2011).

Figura 2 – Formação de HPAs de maior tamanho através de reações de Diels-Alder



Fonte: (SIEGMANN; SATTTLER, 2000 apud SILVA, 2011)

2.1.2 Características físico-químicas dos HPAs

A estrutura policíclica dos HPAs confere algumas características importantes a essa classe de compostos, do ponto de vista de sua distribuição no ambiente. São todos sólidos à temperatura ambiente, e a grande maioria possui baixa solubilidade em água, baixa pressão de vapor, altos coeficientes de partição octanol/água e altos pontos de fusão e ebulição (WORLD..., 1998). Em HPAs de maior massa molecular, sua solubilidade em água e volatilidade tendem a decrescer, enquanto os pontos de fusão e ebulição se elevam (ANDRADE, 2004). Os valores das propriedades físicas

⁷ WARD, D. E.; SUSSOT, R. A.; KAUFFMAN, J. B. Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B Experiment., v. 97, p. 14601-14619, 1992. **Journal of Geophysical Research**

⁸ SIEGMANN, K.; SATTTLER, K. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 2, p. 698-709, 2000.

e químicas (massa molecular, ponto de fusão e ebulição, pressão de vapor, etc.) dos HPAs estudados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos HPAs prioritários da US-EPA

Nome	FM	Nº de Anéis	M (g mol ⁻¹)	PF (°C)	PE (°C)	S (mg L ⁻¹)	log (K _{ow})	PV (Pa)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	2	128,17	80.2	218	31	3,37	10,4
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	3	152,20	92.5	280	16,1	4,00	0,90
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	3	154,21	93.4	279	3,8	3,92	0,30
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	3	166,22	115	295	1,9	4,18	0,09
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	3	178,23	215	340	0,045	4,54	1,00.10 ⁻³
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	3	178,23	99.2	340	1,1	4,57	0,02
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	108	384	0,26	5,22	1,23.10 ⁻³
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	151	404	0,132	5,18	6,00.10 ⁻⁴
Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	4	228,29	167	435	0,011	5,91	2,80.10 ⁻⁵
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	4	228,29	258	448	ne	5,86	5,70.10 ⁻⁷
Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	168	ne	0,0015	5,80	ne
Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	217	480	0,0008	6,00	5,20.10 ⁻⁸
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	177	495	0,0038	6,04	7,00.10 ⁻⁷
Benzo[g,h,i]perileno	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	278	ne	0,00026	5,00	ne
Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	164	ne	ne	ne	ne
Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	5	278,35	270	524	0,0006	6,75	1,40.10 ⁻⁸

ne : valor não encontrado na literatura

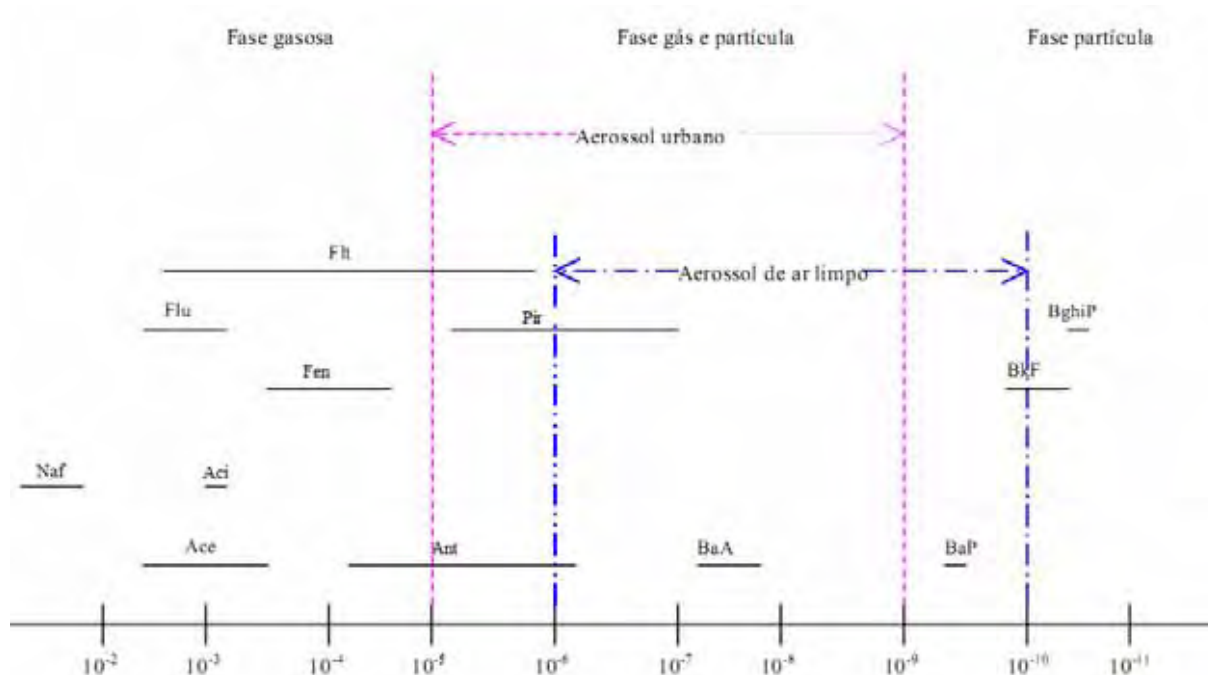
Fonte: (Adaptado de ANDRADE, 2004; NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998)

2.1.3 Distribuição e fontes de contaminação

De acordo com Lopes e Andrade (1996) a larga faixa de variação em suas pressões de vapor faz com que os HPAs sejam amplamente distribuídos entre atmosfera, ambiente aquático e solo, sob pequena influência de sua solubilidade em água. Além disso, a pressão de vapor também influi na distribuição entre as fases gasosa e aerossol na atmosfera. Assim sendo, HPAs menores, com 2 a 3 anéis,

tendem a permanecer totalmente na fase vapor, enquanto aqueles com 5 ou mais anéis encontram-se predominantemente adsorvidos ao material particulado atmosférico, e os de tamanho intermediário estão no aerossol de partículas atmosféricas. A Figura 3 ilustra a distribuição geral para diferentes HPAs entre as fases gás, partícula ou aerossol.

Figura 3 - Distribuição de diferentes HPAs na atmosfera



Fonte: (Adaptado de LANE, 1989 apud AZEVEDO, 2002)

Sendo assim, o principal mecanismo de translocação dessas substâncias ocorre via atmosfera, através da associação ao material particulado fino, com diâmetro médio de 0,01 a 5 μm (VENKATARAMAN; FRIEDLANDER, 1994⁹ apud NARDOCCI, 2010), permitindo uma ampla distribuição no ambiente. Após sua emissão para a atmosfera, os HPAs podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (sob forma dissolvida ou particulada) em sistemas aquáticos ou terrestres, podendo ser ainda realocados através de massas de ar e ventos e percorrendo longas distâncias até depositarem-se em outras superfícies de água ou solo (GARBAN et al., 2002). Deste modo, é possível verificar que os HPAs

⁹ VENKATARAMAN, C.; FRIEDLANDER, S. K. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon: ambient measurements and effects of atmospheric processes. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 563-572, 1994.

possuem um caráter ubíquo, ocupando praticamente todos os compartimentos do ambiente.

Koch (1991)¹⁰ apud Angerer, Mannshreck e Gündel (1997) realizou um estudo sobre a concentração de benzo[a]pireno em diversos compartimentos do ambiente, inclusive em plantas e alimentos, obtendo os resultados ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração de benzo[a]pireno em diversas matrizes, na Alemanha

Matriz	Concentração
Ar	1,3 - 500 ng m ⁻³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg kg ⁻¹
Água de torneira	2,5 - 9 ng L ⁻¹
Água superfície	130 – 500 ng L ⁻¹
Plantas	Até 150 µg kg ⁻¹
Alimentos	0,1 – 20 µg kg ⁻¹

Fonte: (KOCH, 1995 apud ANGERER; MANNSHRECK; GÜNDEL, 1997)

As fontes de emissão de HPAs podem ser de origem natural ou humana. As naturais compreendem essencialmente as erupções vulcânicas (WILD; JONES, 1995), afloramentos petrolíferos (SERUTO; SAPOZHNIKOVA; SCHLENK, 2005) e incêndios espontâneos em florestas (BAUMARD et al., 1999).

Já as fontes antropogênicas representam os principais meios de emissão de HPAs para a atmosfera, e incluem a queima de derivados de petróleo, de carvão e madeira (LOPES; ANDRADE, 1996), outras atividades, como o processamento de alumínio, ferro e aço, a combustão de resíduos, tráfego de veículos a motor, queima de biomassa, entre outros (WORLD..., 1998). No ambiente indoor, são importantes também a contaminação por fumaça de cigarro e sistemas de aquecimento, principalmente em países de clima temperado (LOPES; ANDRADE, 1996).

Ravindra; Sokhi e Grieken (2008), em seu artigo de revisão, reuniram diversas taxas de emissão de HPAs, relacionadas às diferentes atividades humanas. Algumas delas podem ser encontradas na Tabela 4.

¹⁰ KOCH, R. **Umweltchemikalien**: physikalisch-chemische daten, toxisitäten, grenz und richtwerte, umweltverhalten. Weinheim: VCH, 1995.

Tabela 4 - Níveis de emissão de diferentes fontes

Fontes	Taxa de emissão	Observação
Domésticas		
Queima de gás natural	1 – 2000 pg kg ⁻¹	
Queima de madeira	1,6 - 8,2 µg kg ⁻¹	BaP
Móveis		
Motor a gasolina	0,7 – 8,1 µg kg ⁻¹	Veículos de passeio com conversor catalítico
Motor a diesel	14,3 µg kg ⁻¹	Caminhões
Aeronaves	1,25 mg kg ⁻¹	Aterrisagem (BaP)
Industrial		
Complexo industrial	2 – 16 µg kg ⁻¹	BaP
Agricultura		
Queima a céu aberto	240-571 mg kg ⁻¹	Simulação em túnel de vento

Fonte: (Adaptado de RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008)

Segundo Nardocci (2010), em áreas urbanas a emissão veicular constitui-se na mais importante fonte de HPAs, com quantidades dependentes de vários fatores, como o combustível utilizado, velocidade dos veículos, densidade de tráfego, entre outros (ABRANTES; ASSUNÇÃO; PESQUERO, 2004¹¹ apud NARDOCCI, 2010). Hafner, Carlson e Hites (1995) estudaram as relações entre os níveis de ocupação de áreas com a concentração de HPAs atmosféricos, e concluíram que países com maior grau de desenvolvimento contribuem também para uma maior emissão dessas substâncias.

Os alimentos também representam uma importante fonte de contaminação, sobretudo aqueles submetidos a processos de queima, como carne assada e/ou defumada, além de outros alimentos contaminados, como cereais, farinha, pães, gorduras, óleos e vegetais (GROVA et al., 2006¹² apud SROGI, 2007; MENZIE; POTOCKI; SANTODONATO, 1992). Nos vegetais frescos, acredita-se que a contaminação seja gerada por deposição atmosférica, ocorrendo na ordem de partes por bilhão (WORLD..., 1998).

¹¹ ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty vehicles exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1631-1640, 2004.

¹² GROVA, N.; LAURENT, C.; FEIDT, C.; RYCHEN, G.; LAURENT, F. Gas chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms. **European Journal of Mass Spectrometry**, v. 6, p. 457-460, 2006.

2.1.4 Relação entre HPAs e saúde

Os primeiros casos de carcinogenicidade associados a produtos da combustão surgiram em 1775, quando notou-se uma maior incidência de câncer em limpadores de chaminé (WORLD..., 1998). No entanto, este fato só foi relacionado com os HPAs, particularmente com o benzo[a]pireno, em 1933, por Cook, Hewett e Hieger (LOPES; ANDRADE, 1996). Posteriormente, o efeito carcinogênico foi atribuído não só ao BaP, mas também a outros representantes da classe dos HPAs e também de seus derivados, tais como os nitro-HPAs (PEREIRA NETTO, 2000).

Desde então foram realizados diversos estudos com relação ao efeito carcinogênico dos diversos HPAs existentes. Através da análise de tais estudos, a International Agency for Research on Cancer (IARC) realizou a classificação dessas substâncias quanto ao seu potencial carcinogênico e o número de estudos que comprovam o fato (Tabela 5) (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2010). Tal classificação separa as substâncias químicas em quatro grupos distintos:

- **Grupo 1:** a substância é carcinogênica para humanos;
- **Grupo 2A:** a substância é provavelmente carcinogênica para humanos;
- **Grupo 2B:** a substância é possivelmente carcinogênica para humanos;
- **Grupo 3:** não classificado quanto a carcinogenicidade para humanos;
- **Grupo 4:** a substância provavelmente não é carcinogênica para humanos.

Tabela 5 - Classificação IARC dos HPAs quanto ao seu potencial carcinogênico

Grupo 1	Grupo 2A	Grupo 2B	Grupo 3
			Ant
		BaA	Ace
		BbF	Flt
		BkF	Flu
BaP	DahA	Cri	Fen
		Ind	Pir
		Naf	BeP
			BghiP

Fonte: (INTERNATIONAL..., 2010)

Considerando a relação entre os HPAs, os riscos à saúde humana e a contaminação ambiental que podem provocar, é interessante então o estudo de possíveis fontes emissoras dessas substâncias. No Brasil, particularmente no interior do Estado de São Paulo, que não possui regiões fortemente industrializadas, uma das mais importantes fontes de material particulado são as queimadas de cana-de-açúcar. Desse modo, na seção seguinte serão discutidos os principais aspectos da colheita e queima, nesse tipo de monocultura.

2.2 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Sacharum spp.*) é uma gramínea perene, que atualmente corresponde a seis variedades diferentes e seus híbridos: *S. barberi*; *S. edule*; *S. officinarum*; *S. robustum*; *S. sinensis* e *S. spontaneum*, L. (CESNIK, [2005?]).

Introduzida no Brasil por Martim Afonso de Souza, em 1502, a cana teve um papel muito importante no desenvolvimento da economia do país, sobretudo de 1530 a 1760, quando sua cultura e o comércio de açúcar sofreram grande expansão, perdendo algum espaço posteriormente para a mineração do ouro (SIMONSEN, 1977¹³ apud NARITOMI, 2007). Apesar do declínio, o açúcar continuou a ser principal o produto comercial da agricultura brasileira, vindo perder esta posição após o início do ciclo do café, no final do século XIX. A partir de 1940, com a crise mundial do petróleo, a cana começou a ser utilizada também para a fabricação do etanol, tendo seu ápice de expansão na década de 70, com a instituição do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) (FARINA, 1998¹⁴ apud PEREIRA, 2007).

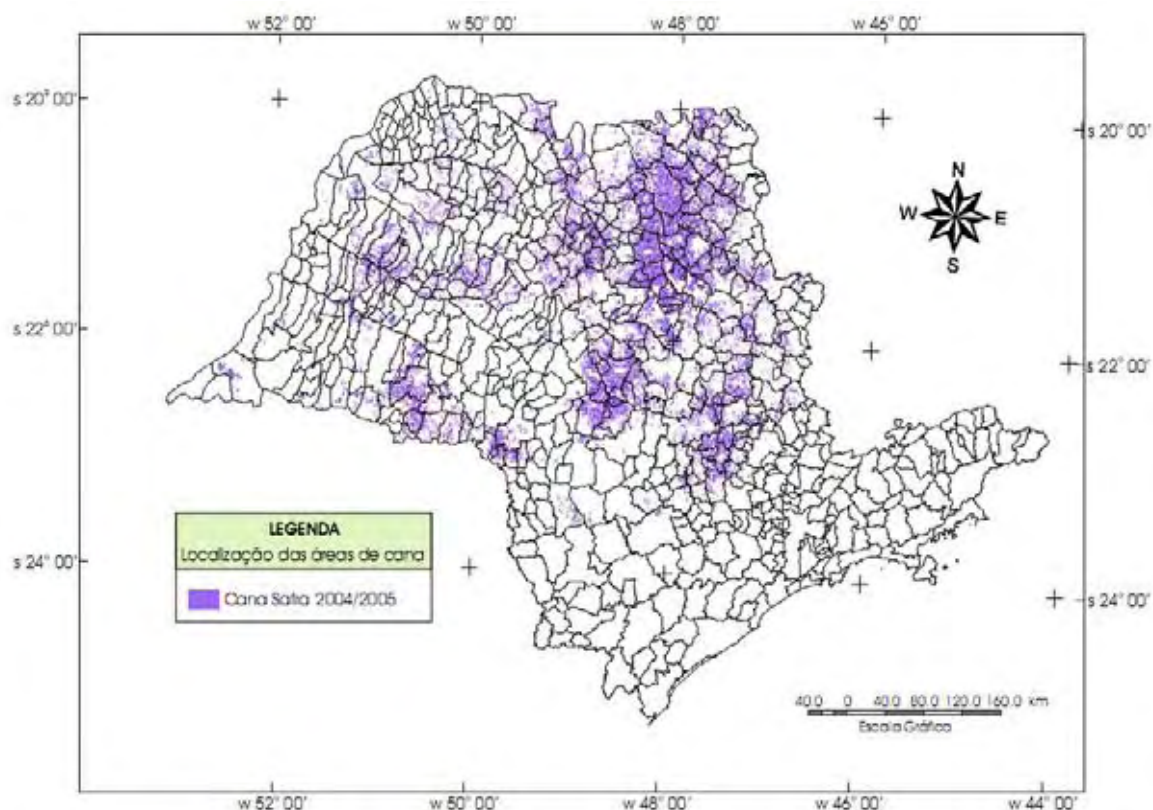
Atualmente, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, juntamente com Índia e China. Segundo levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento, em 2010, o país produziu cerca de 625 milhões de toneladas de cana, em uma área plantada estimada em 8 milhões de hectares, apresentando uma produtividade média de 78.800 kg por hectare. De acordo com o levantamento, cerca de 46,2% da cana esmagada foram destinados à produção de açúcar e 53,8% destinados à fabricação do etanol (COMPANHIA..., 2011).

¹³ SIMONSEN, R. C. **História econômica do Brasil (1500-1820)**. São Paulo: Editora Nacional, 1977.

¹⁴ FARINA, E. M. M. Q.; ZYLBERSZTAJN, D. **Sistema agroindustrial da cana-de-açúcar**. São Paulo: PENSA/FIA/FEA/USP, 1998.

Ainda segundo esse levantamento, o Estado de São Paulo responde por 54,23% (4,357 milhões de hectares) de toda área destinada ao cultivo de cana, seguido de Minas Gerais com 8,1%, Goiás e Paraná, com 7,46 e 7,25% respectivamente (COMPANHIA NACIONAL..., 2011). Um mapeamento do Estado de São Paulo foi realizado por Rudorff et al. (2004), e revelou a distribuição municipal de áreas para cultivo de cana, encontrada na Figura 1.

Figura 4 - Mapeamento dos municípios produtores de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo



Fonte: (RUDORFF et al., 2004)

O município de Araraquara, localizado na região Centro Paulista, é um dos principais produtores de cana-de-açúcar do Estado, possuindo em 2009 a sétima maior área plantada de São Paulo e a décima do Brasil, com um total de 49 mil hectares (IGREJA et al., 2011). No entanto, apesar do papel importante do cultivo de cana para a economia local e nacional, este pode trazer alguns malefícios, originários do processo de pré-colheita do produto.

2.2.1 O problema das queimadas

Após o plantio, a cana-de-açúcar atinge a maturidade com cerca de um ano, e sua colheita realizada entre 12 e 18 meses. O processo de colheita pode ser manual, que é o processo mais utilizado no Brasil, ou mecanizado, dependendo principalmente das condições do terreno. Em áreas de menor tamanho e produção, o corte mecânico da cana não é economicamente viável, enquanto em terrenos com uma alta declividade (maior que 12%) ou terreno muito irregular, a utilização de máquinas se torna impraticável (PEREIRA, 2007).

Segundo Ribeiro e Ficarelli (2010), a cana-de-açúcar possui uma estrutura bastante rígida, com tecidos resistentes e elásticos, tornando seu corte mais difícil. Desse modo, na pré-colheita ainda é muito utilizada a queima controlada da plantação, tornando o vegetal mais quebradiço e facilitando seu corte manual. Esse processo também facilita o acesso do trabalhador ao canavial e elimina animais peçonhentos, evitando acidentes e aumentando a produtividade do cortador em até cinco vezes, em relação à cana não queimada (PEREIRA, 2007; RIBEIRO; FICARELLI, 2010).

Apesar de proporcionar tais benefícios, a queima da palha pode resultar em prejuízos ambientais e à saúde humana. Zancul (1998)¹⁵ apud Ribeiro e Ficarelli (2010) aponta algumas das principais desvantagens:

- Mudanças no microclima das zonas canavieiras, afetando o ciclo hidrológico e a incidência de radiação solar;
- Aumento da incidência de doenças respiratórias na população da região, tornando maior a procura por postos de saúde e hospitais;
- Danos à flora e à fauna;
- Prejuízos à estética do meio ambiente;
- Aumento da erosão por gotas de chuva, devido ao solo estar descoberto;
- Desequilíbrio ecológico de insetos, aves, répteis e plantas;
- Aumento de acidentes em estradas da região, pela redução de visão causada pela fumaça;
- Sedimentação de poeira [e fuligem] em cidades próximas, sujando casas e calçadas.

¹⁵ ZANCUL, A. **O efeito da queimada de cana-de-açúcar na qualidade do ar na região de Araraquara-SP**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

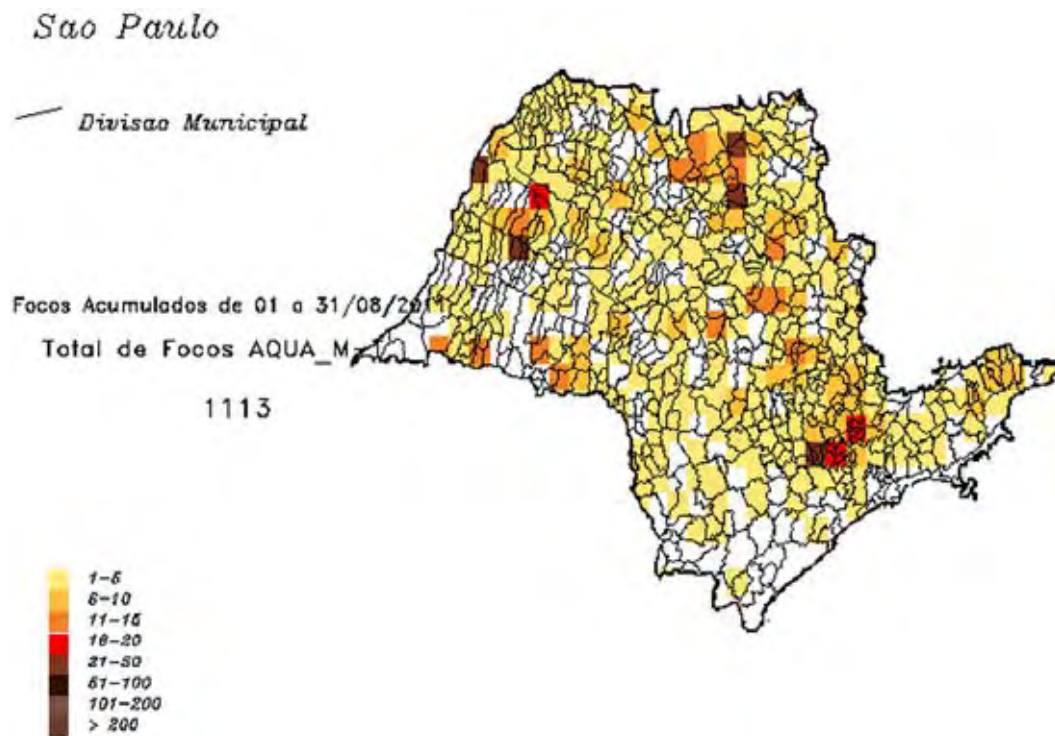
No intuito de promover a redução gradativa das queimadas em plantações de cana-de-açúcar, o Governo do Estado de São Paulo promulgou a Lei nº 11.241, em 2002, que estabeleceu o prazo máximo até o ano de 2021 para a total erradicação da queimada como um método de pré-colheita em áreas mecanizáveis, ou seja, maiores que 150 ha e declividade menor que 12%. Nas plantações menores, ou onde a geografia do terreno não permita a mecanização, o prazo é até 2031, com uma redução obrigatória a cada cinco anos (SÃO PAULO, 2002).

O Decreto nº 47.700, de 2003, que regulamenta essa lei, exige que as queimadas sejam realizadas durante o período da noite, respeitando as condições do vento para evitar incêndios não programados e o transporte das partículas geradas até centros urbanos. Além disso, o produtor deve informar a data e horário da queima para as unidades locais do Departamento Estadual de Proteção de Recursos Naturais, pertencente à Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e da Polícia Ambiental (SÃO PAULO, 2003).

No ano de 2007, um acordo entre o Governo do Estado de São Paulo, a Secretaria de Estado do Meio Ambiente, a Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento e a União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo (UNICA), antecipou a extinção das queimadas em áreas mecanizáveis para 2014, e nas não-mecanizáveis para 2017. Tal acordo foi firmado pelo Protocolo Agroambiental, que além de reduzir o prazo para a eliminação dessas queimadas, também relacionou medidas para a proteção dos recursos naturais, como solo, matas ciliares e nascentes de rios, através da produção sustentável da cana-de-açúcar (SÃO PAULO, 2007).

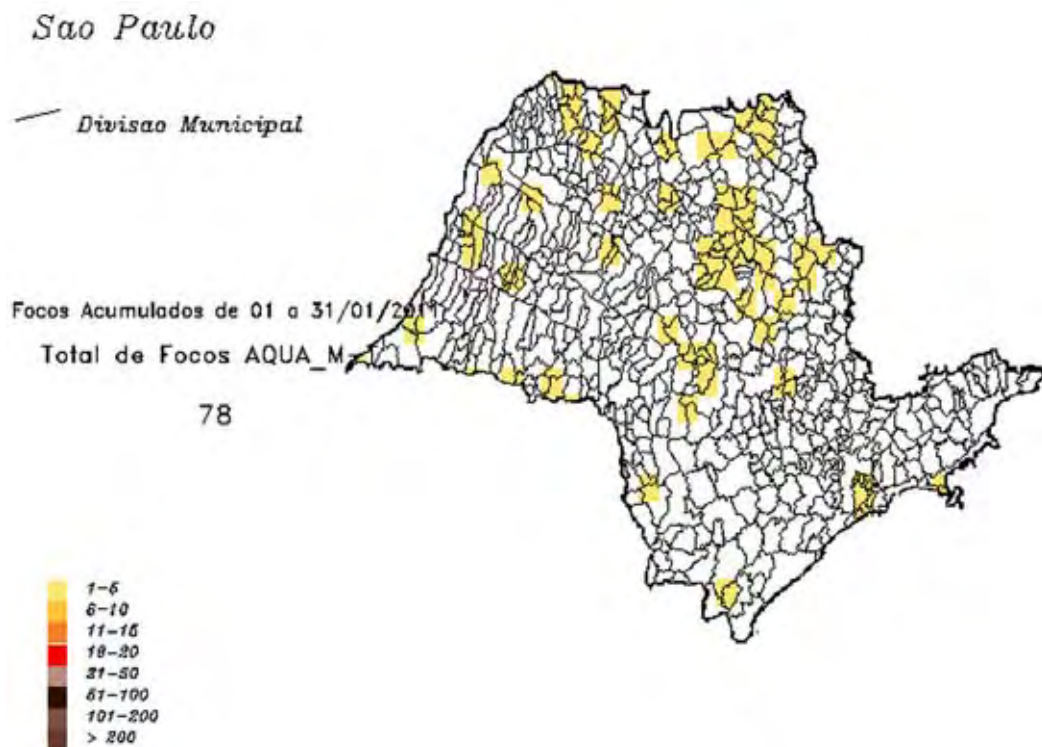
No entanto, mesmo com a regulamentação e razoável redução, a queima da palha de cana ainda é largamente realizada no Estado. Através de imagens de satélite provenientes do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC/INPE), pode-se verificar a relação dos focos de queima com as áreas de produção canavieira no Estado de São Paulo (Fig. 5 e 6). Observa-se que nos meses de maio a agosto de 2011, correspondentes à primeira metade do período de safra, o número de focos de queima aumentam consideravelmente, sendo muitos deles coincidentes com áreas de produção de cana. Em contrapartida, no mês de Janeiro esse número é baixo, podendo ser relacionado justamente ao período de entressafra (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2012).

Figura 5 - Focos de queima no Estado de São Paulo, registrados no mês de Agosto de 2011



Fonte: (INSTITUTO..., 2012)

Figura 6 - Focos de queima no Estado de São Paulo, registrados no mês de Janeiro de 2012



Fonte: (INSTITUTO..., 2012)

2.2.2 Fuligem e HPAs

Tfouni e Toledo (2007) identificaram a presença de HPAs em amostras de cana comerciais, apontando a presença desses em 57% dos casos, variando de concentrações não detectadas até $1,35 \mu\text{g kg}^{-1}$.

No entanto, uma das principais preocupações é a da queima de sua palha. Tal como qualquer fonte de combustão incompleta, essa queima realizada na pré-colheita pode promover a evolução de diversos contaminantes para a atmosfera, sendo a maior parte do material eliminado sob a forma gasosa (GODOI, A. et al., 2004). Como já discutido anteriormente, HPAs com menor massa molecular possuem maior volatilidade, tendendo a permanecer predominantemente no estado vapor. Entretanto, aqueles com 4 a 6 anéis podem se aderir a partículas, que permanecem em suspensão no aerossol atmosférico, ou então, quando possuem maior tamanho, são depositadas junto ao sedimento.

No caso das queimadas de cana, a fuligem emitida para atmosfera tem um papel particularmente importante no transporte dos HPAs até o ambiente urbano. Zamperlini et al. (1997) apud Andrade et al. (2004) realizaram uma investigação sobre o número de contaminantes orgânicos presentes nesse tipo de matriz, identificando 38 componentes, inclusive os 16 HPAs prioritários da US-EPA.

2.3 Estudos sobre a fuligem e HPAs

Na literatura foram encontrados poucos estudos com relação à caracterização e quantificação de HPAs em fuligem, sendo que a maioria deles utilizava técnicas de extração com solvente ou extração em fase sólida. Jonker e Koelmans (2002) estudaram a fundo o mecanismo de sorção dos HPAs em partículas de sedimento e fuligem, avaliando sua extração através de diversos tipos de solventes.

Godoi, R. et al. (2004) promoveram a caracterização da fuligem emitida pela queima da palha de cana, utilizando técnicas de análise elementar. O estudo concluiu que as partículas são majoritariamente compostas por carbono, fato que pode explicar a forte adesão dos HPAs à superfície desse material, mas também apontou a presença de outros elementos e compostos, como oxigênio, nitrogênio, fósforo, cloro, enxofre, aluminossilicatos e alguns metais.

Em seu relatório, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), analisou amostras de ar coletadas em áreas próximas a canaviais em chamuscas e amostras de material particulado suspenso na atmosfera, no ambiente urbano de Araraquara, São Paulo e Cubatão, que representam diferentes padrões de emissão de contaminantes orgânicos: áreas predominante agrícolas; áreas de tráfego intenso de veículos e regiões largamente ocupadas por indústrias (COMPANHIA DE TECNOLOGIA..., 2002). A análise do ar coletado próximo ao canavial, revelou concentrações altas de HPAs, em uma faixa de 413 a 1794 ng m⁻³. Quanto às amostras de ar urbano, o estudo identificou uma faixa de 16 a 215 ng m⁻³ em Araraquara, comparada a 86 a 169 ng m⁻³ em São Paulo e 38 a 48 ng m⁻³ (COMPANHIA DE TECNOLOGIA..., 2002). Observou-se uma grande variação na cidade de Araraquara, o que pode representar um indício da influência das queimadas na concentração de HPAs atmosféricos, visto que a queima ocorre em períodos específicos do ano.

Também na cidade de Araraquara, Godoi, A. et al. (2004), realizaram uma análise quantitativa dos HPAs presentes em material particulado atmosférico com diâmetro até 10 µm, resultando em uma média total de 49,3 ng m⁻³, correspondente à soma das concentrações de todos os HPAs da US-EPA, embora BaA e DahA não tenham sido detectados.

Com relação às possíveis fontes de contaminação do material particulado atmosférico de Araraquara, Andrade et al. (2010) realizaram análises estatísticas de amostras com PM₁₀, comparando os períodos de safra e entressafra da cana. Seus resultados apontaram para uma maior concentração de fenantreno, fluoranteno e pireno durante o período das queimadas, sugerindo uma associação de altas concentrações dessas substâncias com a queima de biomassa.

Apesar do grande número de estudos a respeito de métodos de quantificação de HPAs em matrizes sólidas (sedimentos, alimentos, material particulado, aerossóis, etc.), uma grande parte dos mesmos utiliza a extração com solventes como procedimento para remoção dos analitos da matriz. Porém, tais técnicas geralmente exigem um grande número de etapas para a amostragem, extração e clean-up da amostra, o que pode comprometer a eficiência da análise (BATES et al., 2008). Além disso, Waterman et al. (2000) revela que compostos de alta volatilidade apresentam grandes problemas nesses métodos, devido a sua evaporação junto ao

solvente, em etapas de concentração e de separação cromatográfica, gerando baixas recuperações e maiores erros.

A extração dos HPAs de várias matrizes utilizando a dessorção térmica tem se mostrado uma técnica interessante, pois não necessita de solventes, exige pouca manipulação da amostra, possibilita a injeção direta de amostras sólidas e pode ser otimizada através da simples programação do aquecimento. Bates et al. (2008) e Gil-Moltó et al. (2009) realizaram quantificações de HPAs em material particulado atmosférico utilizando sistemas de dessorção térmica, acoplados a cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas, demonstrando grande precisão, repetitividade e rapidez na análise.

Um estudo preliminar da fuligem de cana-de-açúcar pode auxiliar no desenvolvimento de métodos de quantificação de HPAs presentes em amostras ambientais de cinzas e material particulado atmosférico, pois pode contribuir para otimizar os parâmetros experimentais empregados na análise quantitativa, tais como temperatura máxima exigida, a programação de aquecimento a ser utilizada e a identificação de possíveis interferências da matriz devido a decomposições.

3 OBJETIVOS

Tendo em vista tais considerações e a escassez de trabalhos envolvendo a análise térmica para avaliação de amostras ambientais, este trabalho possui como objetivo geral a verificação do comportamento dos HPAs prioritários da US-EPA, adsorvidos em fuligem de cana-de-açúcar, frente a um programa de aquecimento controlado. Para tal fim, foram estabelecidos como objetivos específicos:

- Analisar o comportamento de amostras de padrões de alta pureza dos 16 HPAs estudados, frente a um aquecimento programado, em atmosfera inerte de gás nitrogênio, no intuito de obter informações como temperatura de fusão, vaporização e/ou sublimação para cada composto, utilizando técnicas como a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Verificar a resposta de uma amostra urbana de fuligem de cana-de-açúcar, ao decorrer da faixa de aquecimento utilizada na análise dos HPAs puros, empregando condições experimentais similares verificando se ocorrem efeitos expressivos, como a volatilização de substâncias ou degradação da matriz, por exemplo;
- Utilizando o mesmo procedimento realizado com cada HPA individual, analisar o comportamento térmico de uma amostra fortificada com os padrões, simulando uma condição mais próxima à ambiental e buscando possíveis modificações nas temperaturas de fusão, vaporização e sublimação, que podem corresponder a interações entre os analitos e a fuligem;
- Analisar a resposta térmica da amostra de fuligem fortificada, com os resultados obtidos para uma amostra de material de referência certificado NIST SRM 1649a, referente a poeira de rua, e também com uma amostra de material particulado atmosférico, coletada na cidade de Araraquara, de modo a identificar possíveis semelhanças entre os comportamentos.

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 Reagentes

Os padrões sólidos (pureza >98%) dos 16 HPAs investigados (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno) foram adquiridos da Supelco (EUA) e mantidos em refrigeração a -10°C. Foram utilizados também o material de referência certificado NIST, de código SRM 1649a, correspondente à poeira urbana; além do solvente diclorometano (grau HPLC), adquirido da Mallinckrodt Chemicals (EUA).

4.2 Equipamentos

Foram utilizados neste trabalho uma balança analítica Mettler Toledo, modelo AG245, um analisador termogravimétrico simultâneo da TA Instruments, modelo SDT 2960, e um calorímetro exploratório diferencial da TA Instruments, modelo DSC 2910.

4.3 Método utilizado

4.3.1 Coleta da fuligem

Devido ao caráter qualitativo deste trabalho, a fuligem utilizada foi coletada por deposição natural, durante o mês de Julho de 2010, que corresponde ao período de safra da cana-de-açúcar. Como as queimadas obrigatoriamente ocorrem após o anoitecer, o processo manual de coleta foi realizado utilizando um recipiente plástico cilíndrico de 50 centímetros de diâmetro, posicionado durante a noite em ambiente descoberto de um domicílio localizado em bairro residencial, na cidade de Araraquara/SP. Ao amanhecer, a fuligem depositada durante a noite foi transferida para um recipiente de vidro, que em seguida era tampado e mantido sob refrigeração a -10 °C, com o propósito de proteger a matriz e seus compostos

voláteis íntegros. O processo foi repetido durante sete dias, até obter uma massa de aproximadamente 5 gramas.

Em laboratório, a amostra foi pulverizada e submetida a peneiramento com grade de 100 mesh, baseado no método US-EPA 8275a, utilizado para a análise de compostos orgânicos semi-voláteis em matrizes sólidas, como solo e lodo (ENVIRONMENTAL..., 1996). Ao selecionar tamanhos menores de partícula, são separados da amostra possíveis contaminantes, como palha não queimada e pequenas folhas. Para a análise térmica, o tamanho reduzido de partícula contribui para uma difusão mais homogênea do calor através da amostra, melhorando a repetitividade do método. Além disso, a fortificação de partículas pequenas ocorre de modo mais efetivo, devido à maior área de contato envolvida.

4.3.2 Avaliação do comportamento térmico dos padrões sólidos de HPAs

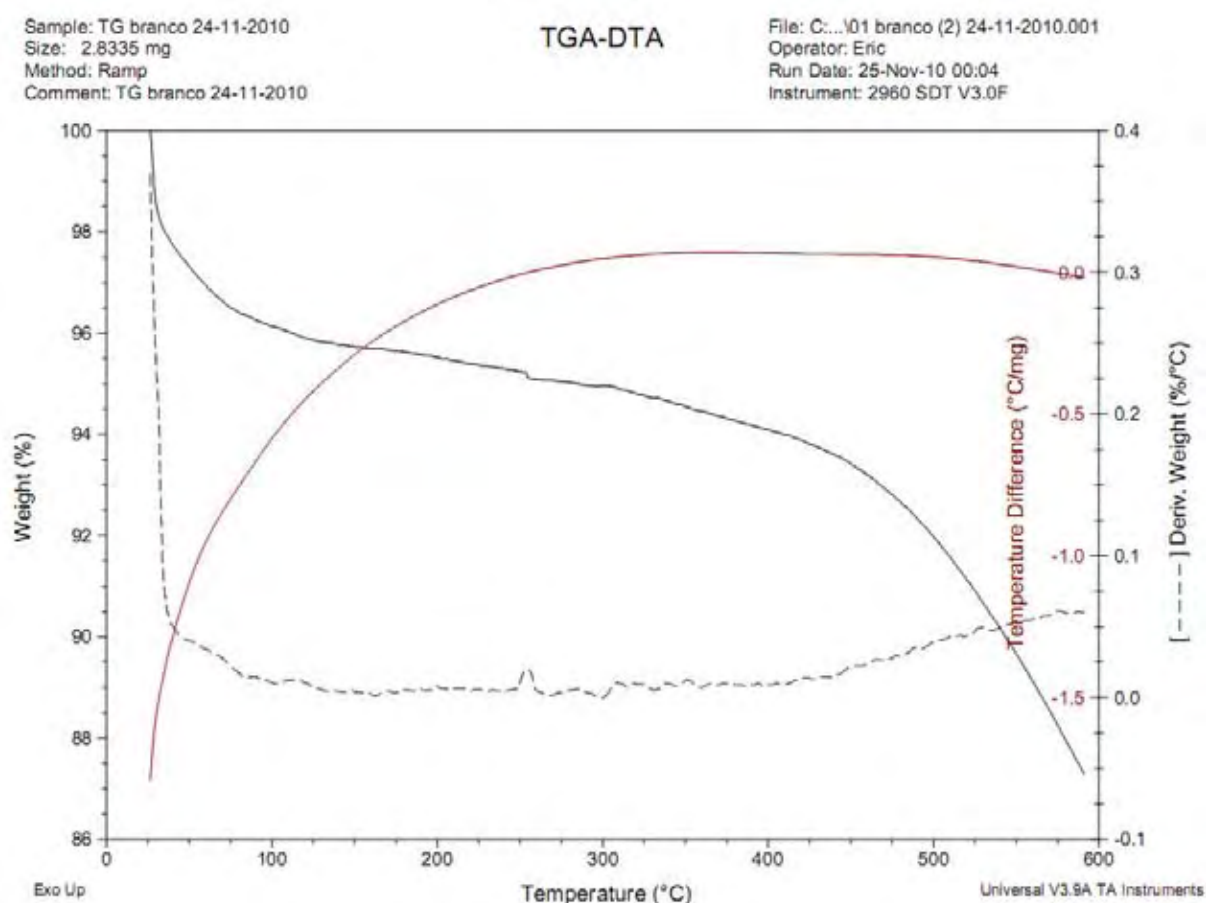
Para verificar o comportamento térmico de cada HPA de modo individual, padrões sólidos dos mesmos foram submetidos à termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) simultâneas e calorimetria exploratória diferencial (DSC). No caso da TG e DTA, alíquotas de aproximadamente 2 mg dos padrões foram transferidas para um cadinho de alumina e submetidas a uma programação linear de aumento de temperatura, elevando da temperatura ambiente até 600 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com uma atmosfera de gás nitrogênio à vazão de 100 mL min⁻¹. A programação de aquecimento foi baseada no trabalho de Talley et al. (2004), que obtiveram resultados mais consistentes após realizar a extração térmica de HPAs de diversas matrizes. Optou-se por uma atmosfera inerte para evitar possíveis oxidações, que poderiam interferir na verificação das temperaturas de transição de fase, provocando a degradação dos padrões e, posteriormente, no processo de dessorção por aquecimento, nos quais estes padrões poderiam perder sua integridade e apresentar outros comportamentos.

Na aplicação da DSC, a massa de padrão submetida à análise, a razão de aquecimento, o tipo e vazão do gás de arraste aplicados à amostra foram os mesmos empregados na TG e DTA. Contudo, nesse caso, o cadinho utilizado foi de alumínio, exigindo que a temperatura máxima do programa de aquecimento fosse reduzida para 400 °C.

4.3.3 Avaliação do comportamento térmico da fuligem

Uma amostra de 5 mg de fuligem bruta pulverizada foi submetida à TG e DTA, empregando mesmas condições de análise dos padrões, no intuito de verificar a estabilidade dessa matriz na faixa de temperatura em que ocorre dessorção dos HPAs. Através da curva TG e de sua derivada (DTG) notou-se que a matriz sofria uma perda de massa acentuada até aproximadamente 100 °C, fornecendo evidências sobre a presença de umidade e talvez outros compostos voláteis. Após a primeira perda, a matriz se mantém relativamente estável até cerca de 400 °C, quando inicia-se sua decomposição térmica (Fig. 7).

Figura 7 - Curvas TG/DTG e DTA para amostra de fuligem bruta. Razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹)

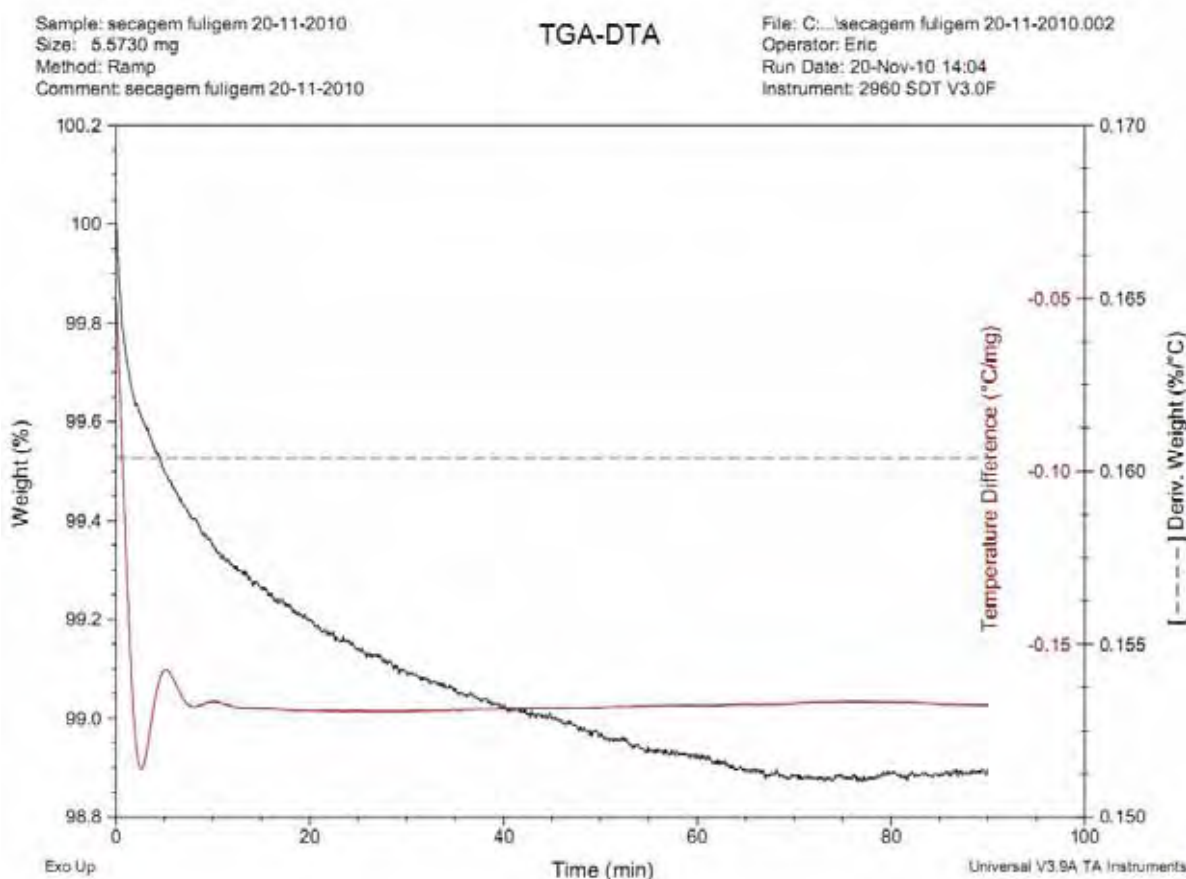


Fonte: O autor

Como alguns HPAs de menor massa molecular, como o naftaleno, possuem maior propensão a volatilizar a baixas temperaturas, a perda de 4% de massa poderia comprometer a visualização da dessorção desses compostos. Desse modo,

foi verificado, através de uma nova análise termogravimétrica, o tempo necessário para secagem da fuligem, utilizando um programa isotérmico a 105 °C, que é a temperatura padrão para a determinação do teor de umidade em análises de solo e rochas, de acordo com o método D2216 da American Society for Testing and Materials (2010). Verificou-se que após aproximadamente 80 minutos sob essa temperatura, a massa da amostra estabiliza-se (Fig. 8).

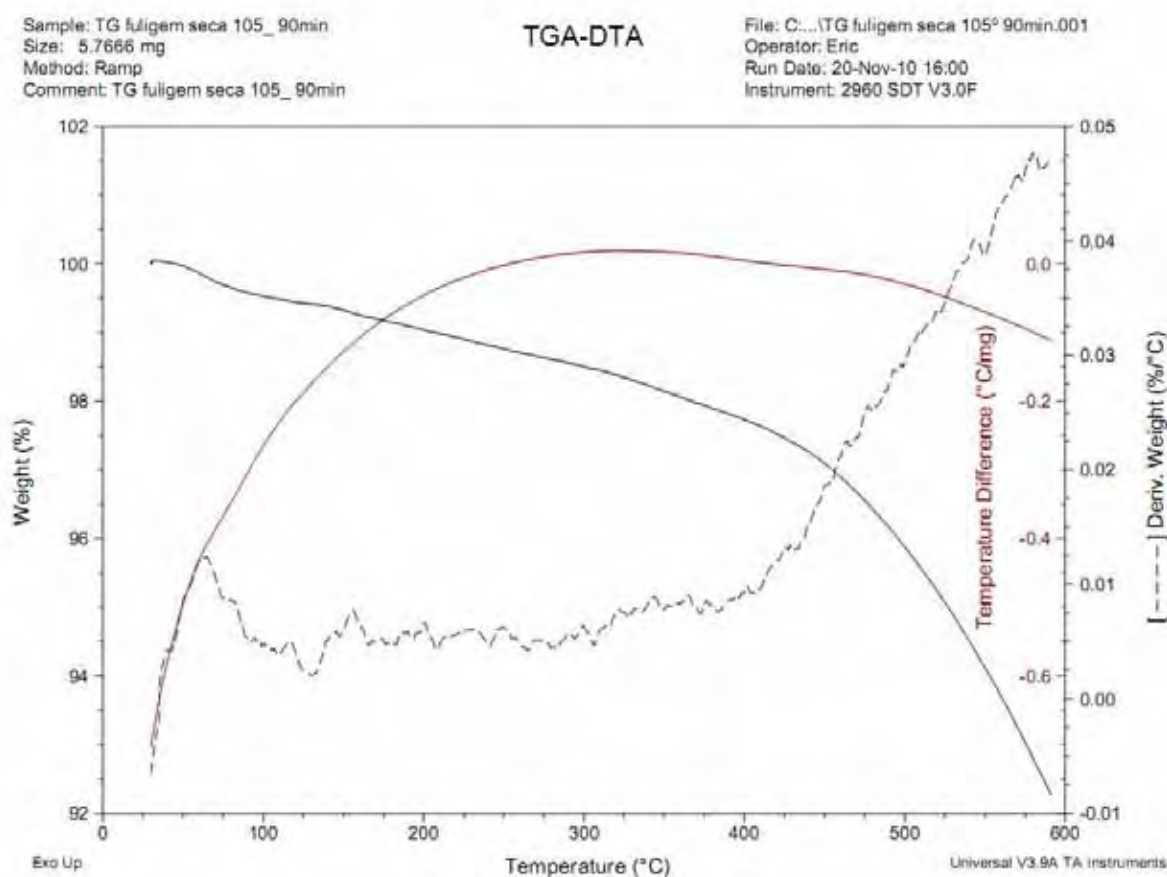
Figura 8 - Verificação do tempo de secagem utilizando a curva TG com isoterma a 105 °C



Fonte: O autor

Uma amostra seca em estufa a 105 °C foi então submetida a uma nova análise TG, gerando uma perda de massa menor que 1% na região até 100 °C (Fig. 9), e possibilitando a etapa seguinte, que é a de fortificação da matriz com os padrões de HPAs.

Figura 9 - Curvas TG/DTG e DTA após remoção da umidade e voláteis

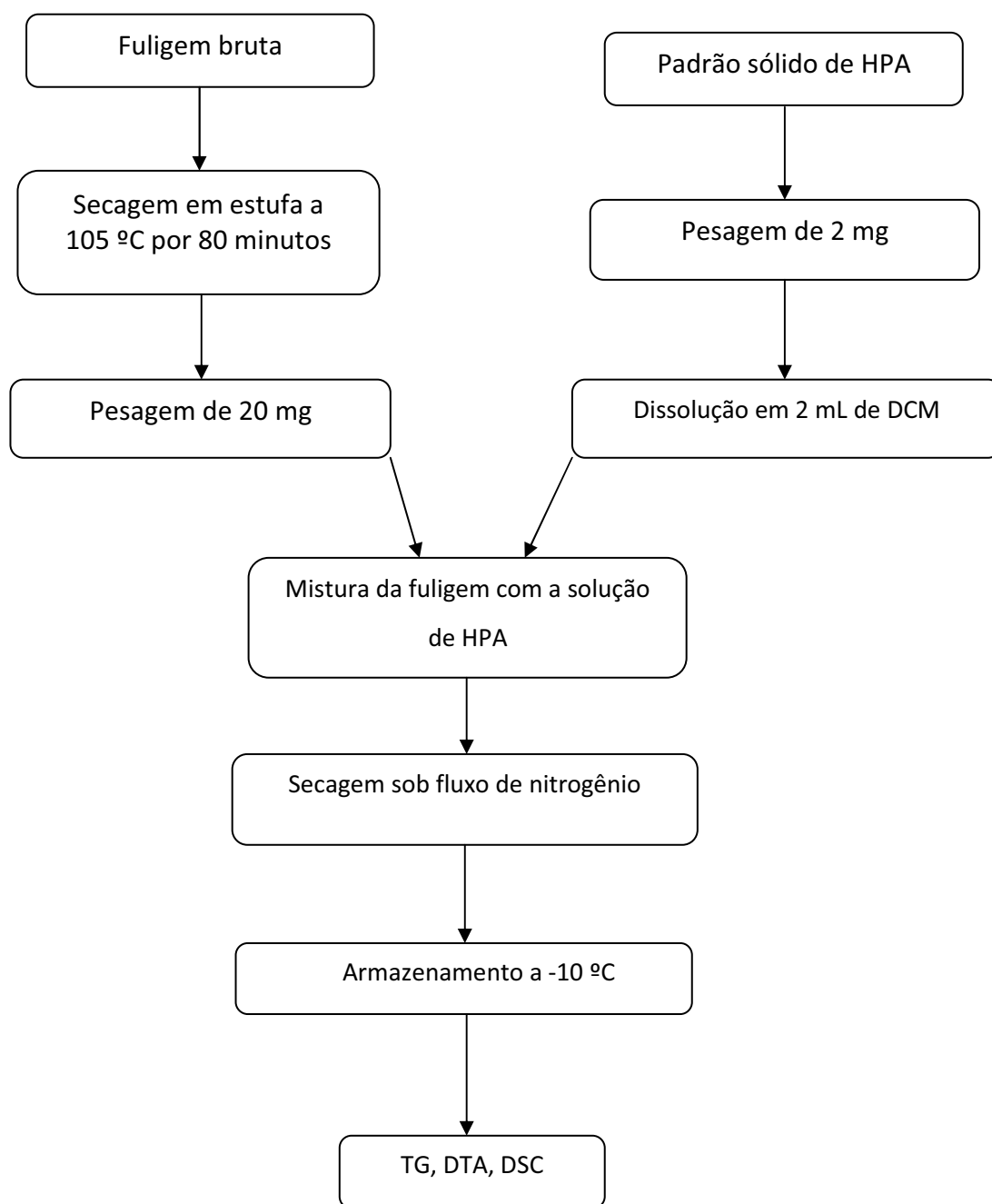


Fonte: O autor

4.3.4 Adsorção individual dos padrões na matriz

Para realizar a fortificação, e portanto a adsorção dos HPAs na matriz, 2 mg do padrão foram pesados e dissolvidos em 2 mL de diclorometano. Em seguida, 20 mg de fuligem, seca a 105 °C por 80 minutos, foram adicionados à solução, sob agitação. Os padrões dissolvidos foram mantidos em contato com a fuligem durante algumas horas, sob fluxo de nitrogênio, até a total evaporação do solvente. Tal procedimento foi realizado avulsamente para cada padrão e também com uma amostra apenas com fuligem, que funcionou como branco. Em seguida estas amostras foram acondicionadas em eppendorfs plásticos, registradas e mantidas a -10 °C até análise. As amostras fortificadas foram gradualmente submetidas às análises de TG, DTA e DSC, de modo a comparar esses resultados com aqueles obtidos para os analitos individuais. O fluxograma do procedimento pode ser observado na Figura 10:

Figura 10 - Fluxograma do procedimento de adsorção do padrão de HPA na fuligem de cana



Fonte: O autor

4.3.5 Preparação e análise da amostra composta

Nesta etapa uma alíquota de aproximadamente 32 mg, contendo 2 mg de cada um dos 16 padrões, foi dissolvida em 10 mL de diclorometano. A esta solução foram adicionados 40 mg de fuligem previamente pulverizada e seca em estufa a 105 °C por 80 minutos. Após evaporação do solvente sob fluxo de nitrogênio, a fuligem contendo a mistura de analitos foi armazenada em eppendorf plástico a -10 °C. Foi realizada a caracterização térmica da amostra, realizando as análises de TG, DTA e DSC. Desse modo, foi possível simular uma condição mais semelhante àquela encontrada no ambiente, embora com concentrações muito mais elevadas, pois o limite de detecção da balança do analisador termogravimétrico é alto quando comparado a outros equipamentos, como detectores de fluorescência ou espectrômetros de massa.

4.3.6 SRM 1649a e amostra de material particulado atmosférico

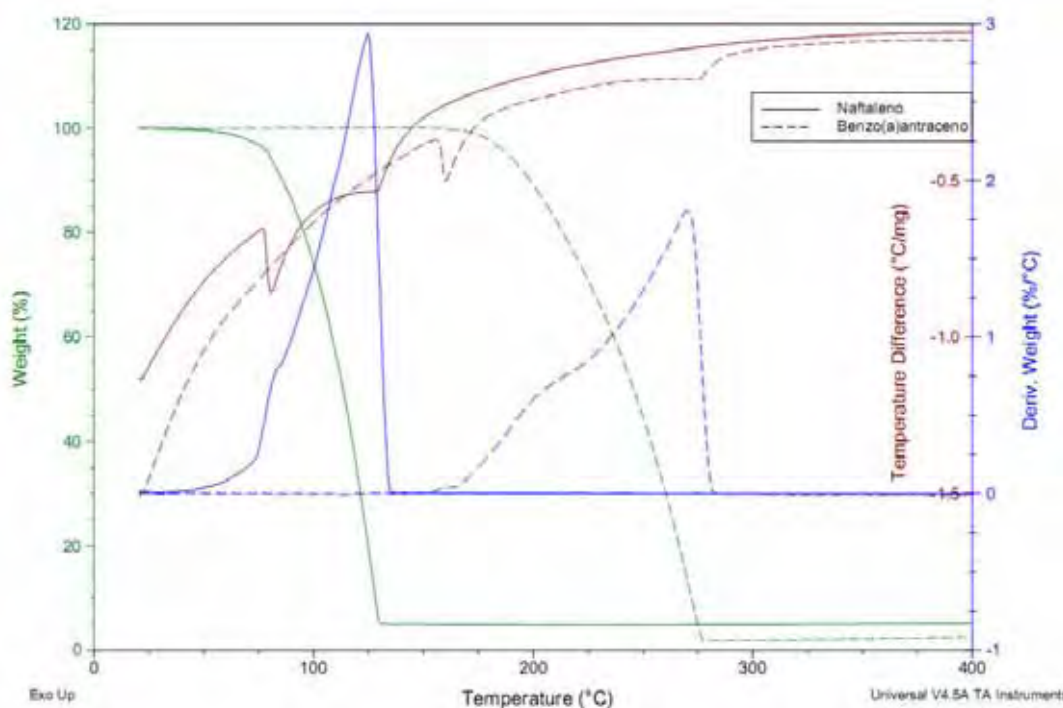
No intuito de verificar possíveis similaridades entre a amostra composta e outros tipos de matriz, foi feita a análise térmica do material de referência certificado SRM 1649a, da NIST, referente a poeira de rua, e de uma amostra de material particulado atmosférico coletada na cidade de Araraquara. Tais materiais foram submetidos às análises TG, DTA e DSC, empregando as mesmas condições experimentais utilizadas para a amostra composta.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Análise dos padrões individuais de HPA

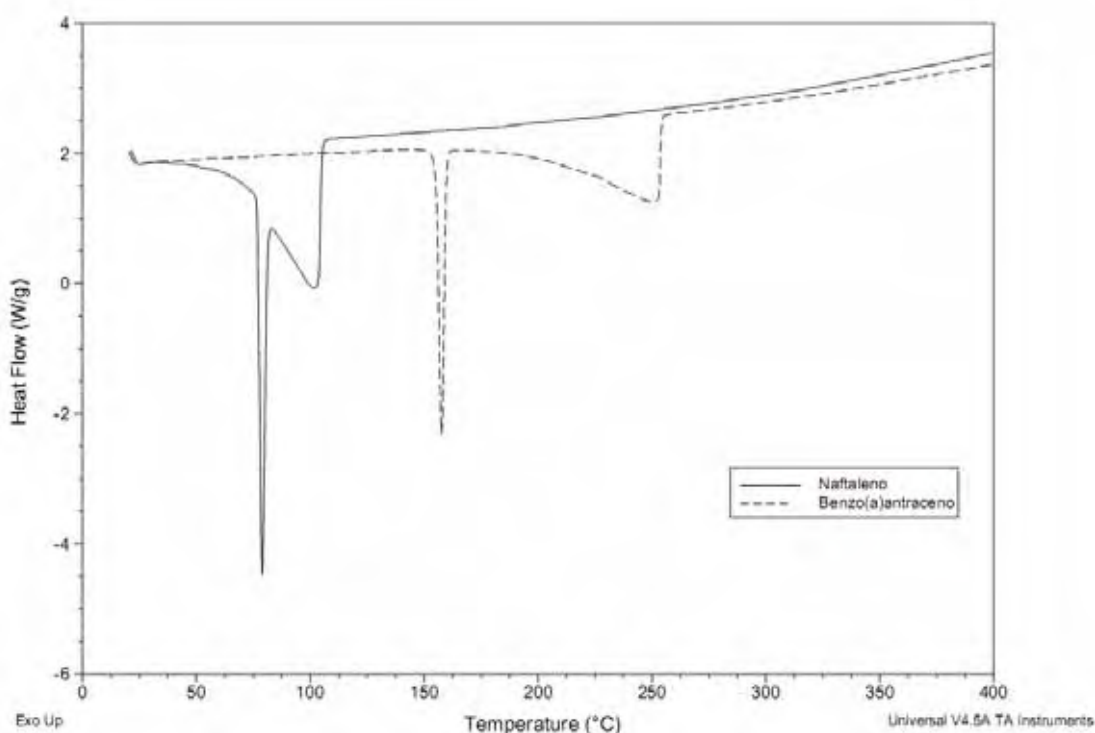
A análise térmica dos HPAs permitiu identificar um padrão de comportamento bastante semelhante em praticamente todos os padrões analíticos. Através da TG/DTA, observou-se que a perda de massa inicia-se juntamente a um pico endotérmico agudo e em seguida se eleva mais rapidamente, acompanhada por um segundo pico endotérmico mais discreto. Analisando os resultados das DSC aplicadas às amostras, foi confirmada a resposta obtida na DTA: ocorre inicialmente um pico endotérmico agudo, respectivo à fusão da substância, seguido de um mais largo, proveniente da vaporização da mesma. Quanto maior a massa molecular do composto analisado, maiores foram as temperaturas de transição de fase observadas e maior a distância entre elas, tornando os picos de perda de massa e troca de calor mais largos. Tais padrões de comportamento são exemplificados pelas Figuras 11 e 12, respectivas às análises TG/DTA e DSC, respectivamente, do naftaleno e benzo[a]antraceno.

Figura 11 - Curvas TG/DTG e DTA do Naf e BaA. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

Figura 12 - Curvas DSC do Naf e BaA. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})

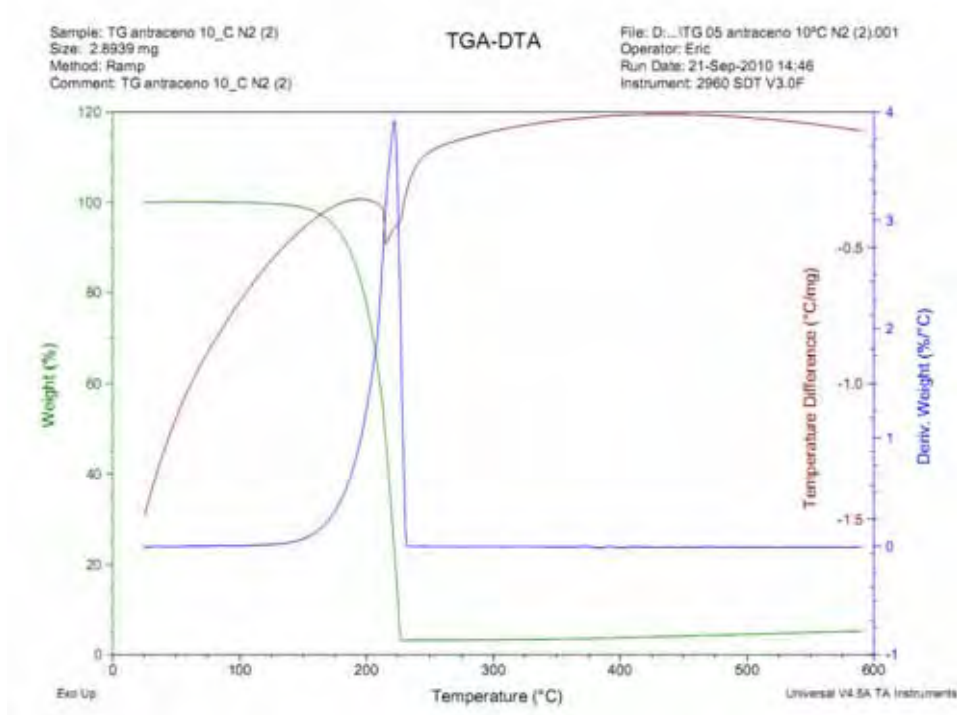


Fonte: O autor

Nos casos onde a diferença entre o ponto de fusão e vaporização observados foi grande, foi possível detectar a presença de duas regiões de perda de massa: a primeira ocorre durante a fusão do material e a segunda aumenta exponencialmente até decair de forma abrupta após a vaporização de todo o material. No entanto, nos HPAs de menor massa molecular, a faixa entre a fusão e a vaporização observada foi pequena e a perda de massa ocorria simultaneamente à fusão, revelando uma tendência desses HPAs para sublimar, tornando o pico da DTG mais agudo.

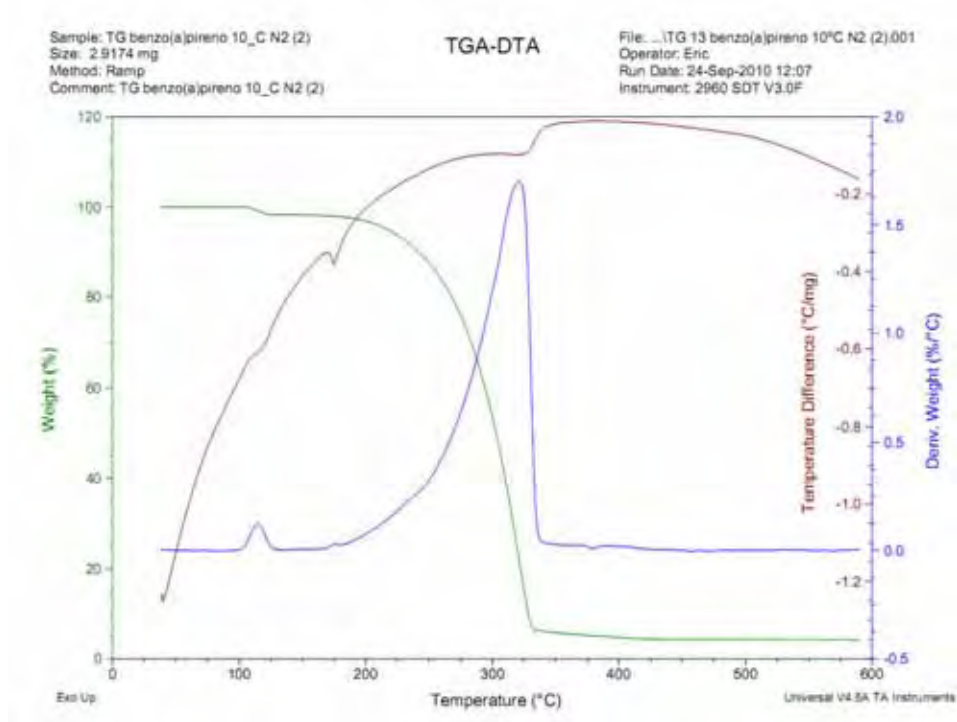
Um caso mais extremo foi verificado para o antraceno, no qual não se diferencia um pico calorimétrico do outro, fato que evidencia a sublimação desse composto e é confirmado pela análise termogravimétrica, aonde ocorre uma perda de massa aguda entre 170 e 240 °C (Fig. 13). Já no caso do benzo[a]pireno, foi identificada uma perda de massa em torno de 100°C, confirmada pela DSC (apresentada no Anexo B), indicando que provavelmente há contaminantes no padrão, pois este possui 2% de impurezas, resultantes do processo de fabricação (como solventes, por exemplo), ou do processo de degradação da substância (Fig. 14).

Figura 13 - Curvas TG/DTG e DTA do Ant. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

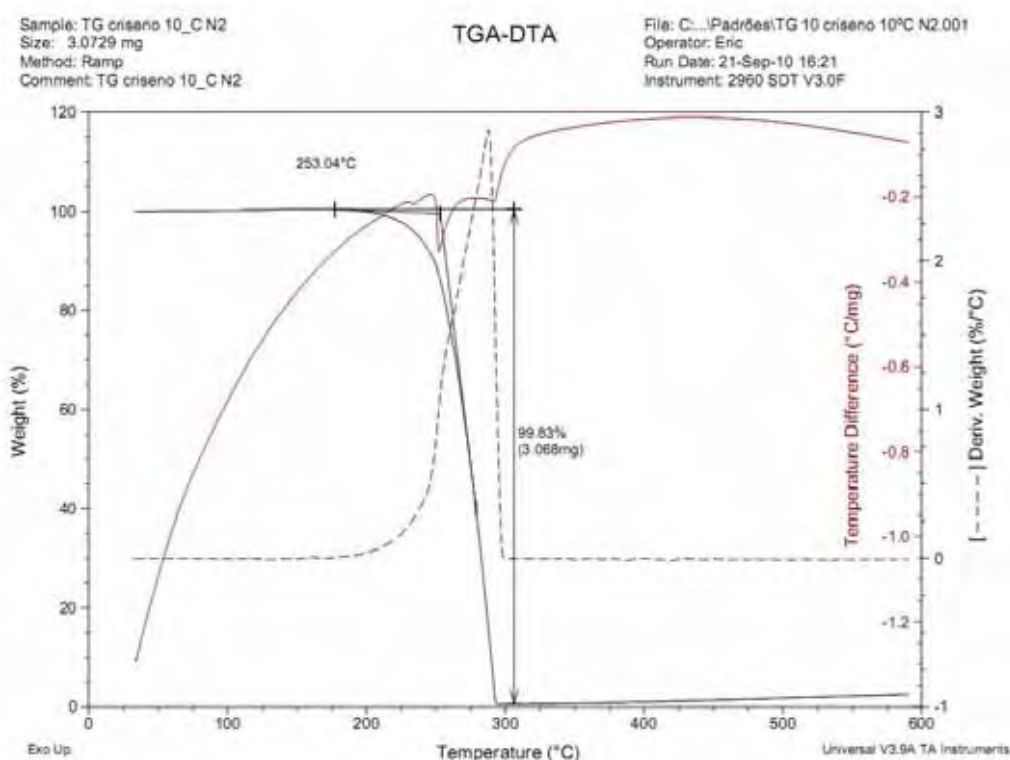
Figura 14 - Curvas TG/DTG e DTA do BaP. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

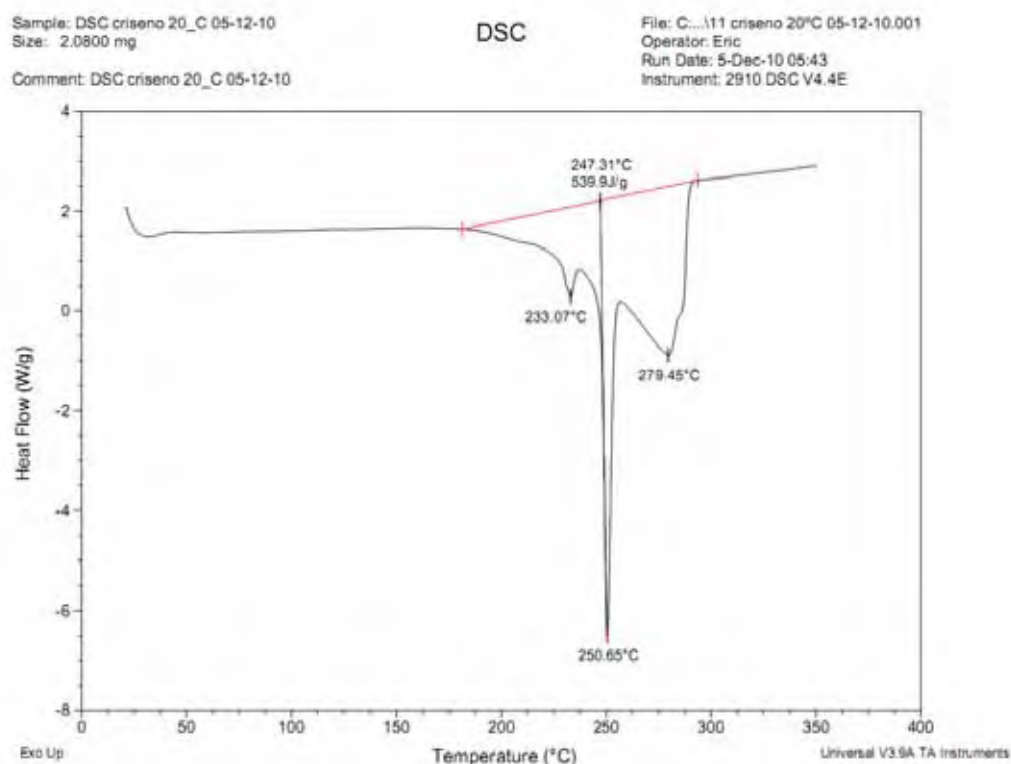
Outro caso interessante foi o do criseno, que apresenta um perfil complexo de comportamento térmico: ocorre um pequeno pico endotérmico, em torno de 225 °C, seguido de outro em 250 °C e uma região endotérmica de 250 a 270 °C. Tal fato sugere a presença de polimorfos, sendo o primeiro pico respectivo à fusão de um deles ou uma transição de fases, o segundo proveniente da fusão de outra fase. No entanto ocorre perda de massa desde os 150 °C, sugerindo que ocorre também sublimação nesse intervalo de temperatura. As curvas de TG/DTA e DSC, revelando o comportamento da amostra, podem ser observadas na Figura 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 - Curvas TG/DTG e DTA do Cri. Razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹)



Fonte: O autor

Figura 16 - Curva DSC do Cri. Razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

O restante das curvas TG/DTA e DSC para os outros padrões podem ser encontrados nos Anexos A e B, respectivamente. A partir dos resultados da DSC, foi possível obter a temperatura média de fusão e de vaporização para cada um dos compostos, e compará-las com aquelas encontradas na literatura. Esses dados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Temperaturas de transição de estado observadas neste estudo e descritas na literatura

Composto	PF (neste estudo) (°C)	PF (literatura) (°C)	PE (neste estudo) (°C)	PE (literatura) (°C)
Naftaleno	78,9	80,2	102,7	218
Acenaftileno	90,2	92,5	137,6	280
Acenafteno	91,8	93,4	140,8	279
Fluoreno	112,4	115	155,7	295
Antraceno	203,8	215	212,7 (sublima)	340
Fenantreno	95,2	99,2	181,2	340
Fluoranteno	108,6	108	213,4	384
Pireno	146,6	151	222,5	404
Benzo[a]antraceno	157,6	167	251,6	435
Criseno	250,6	258	279,4 (sublima)	448
Benzo[b]fluoranteno	165,2	168	283,8	-
Benzo[k]fluoranteno	213,2	217	288,1	480
Benzo[a]pireno	170,0	177	296,3	495
Benzo[g,h,i]perileno	275,2	278	338,3	-
Indeno[1,2,3-cd]pireno	158,5	164	313,5	-
Dibenzo[a,h]antraceno	262,4	270	324,1	524

Fonte: (Adaptado de ANDRADE, 2004, NATIONAL..., 1998)

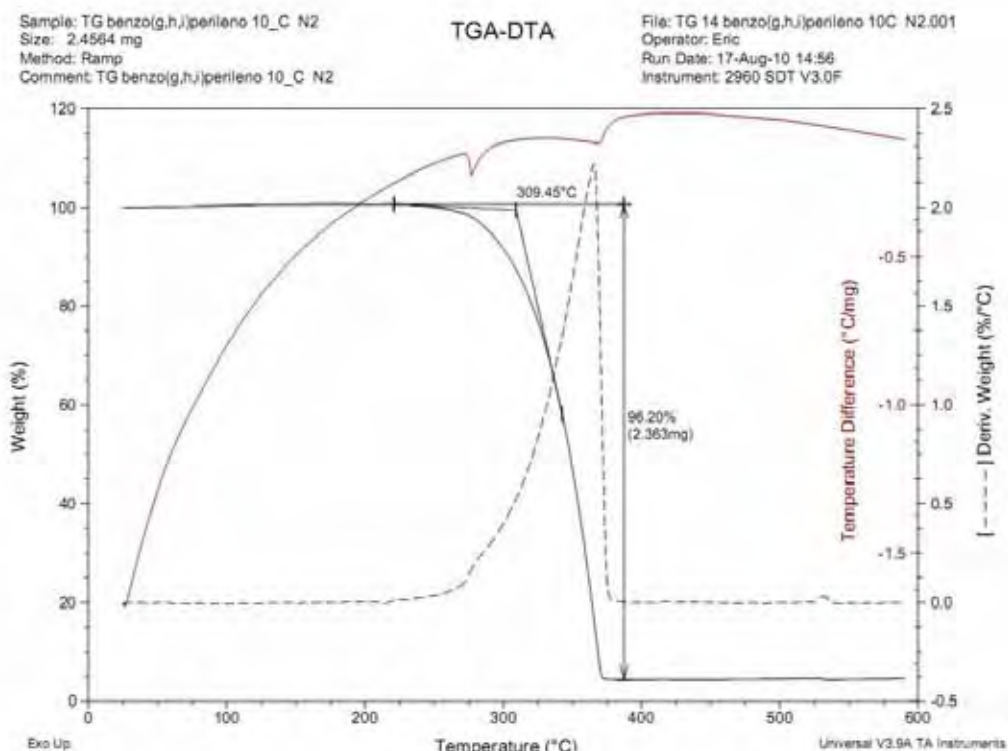
É possível perceber semelhança entre as temperaturas de fusão encontradas e aquelas verificadas na literatura. No entanto as temperaturas de vaporização detectadas foram muito menores. Tal fato ocorre pois o ponto de fusão independe da razão de aquecimento, enquanto que a temperatura de vaporização é diretamente proporcional a ela. Deste modo, provavelmente a razão de aquecimento para os dados obtidos da literatura foi superior à utilizada neste trabalho. Além desse fato, o sistema utilizado neste estudo para a determinação de tais temperaturas empregou o nitrogênio como gás de arraste, eliminando os vapores gerados no interior do forno, o que contribui para que o processo de transição para a fase vapor seja facilitado, reduzindo a temperatura necessária para completar a vaporização dos padrões sólidos.

Na análise dos padrões sólidos dos HPAs em estudo, foi possível verificar que o intervalo de perda de massa dos mesmos ocorre entre 70 e 380 °C, dados que serão comparados mais adiante após a adsorção dos compostos na fuligem de cana.

5.2 Análise dos padrões adsorvidos na fuligem

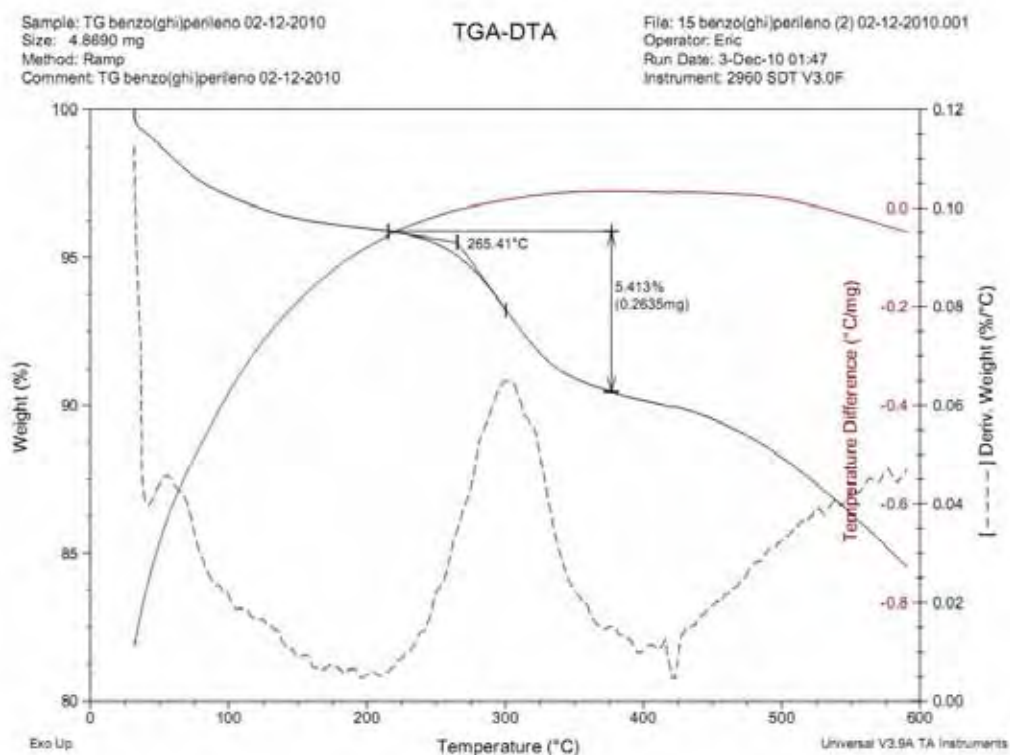
As Figuras 17 e 18 ilustram o perfil térmico do benzo[ghi]perileno e da fuligem após a adsorção do mesmo. É possível notar uma considerável diminuição na temperatura onset da perda de massa, sugerindo que há melhor condução de calor, proveniente diluição na matriz e da menor massa de padrão presente na amostra. No entanto, a volatilização do composto ocorreu de forma mais homogênea, o que é evidenciado pelo formato mais simétrico da curva DTG, quando comparada ao padrão puro. Tal fato pode ser ligado à interferência da matriz no processo, seja por diluição do analito ou por efeitos de adsorção em sua superfície, nos quais o HPA perde suas propriedades cristalinas ao adsorver-se na matriz, vaporizando-se de forma mais regular. O pico invertido em 410 °C corresponde a um ruído gerado por interferência elétrica e não foi considerado na interpretação das curvas, o que é válido também para as análises posteriormente destacadas.

Figura 17 - Curvas TG/DTG e DTA do padrão de BghiP puro. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

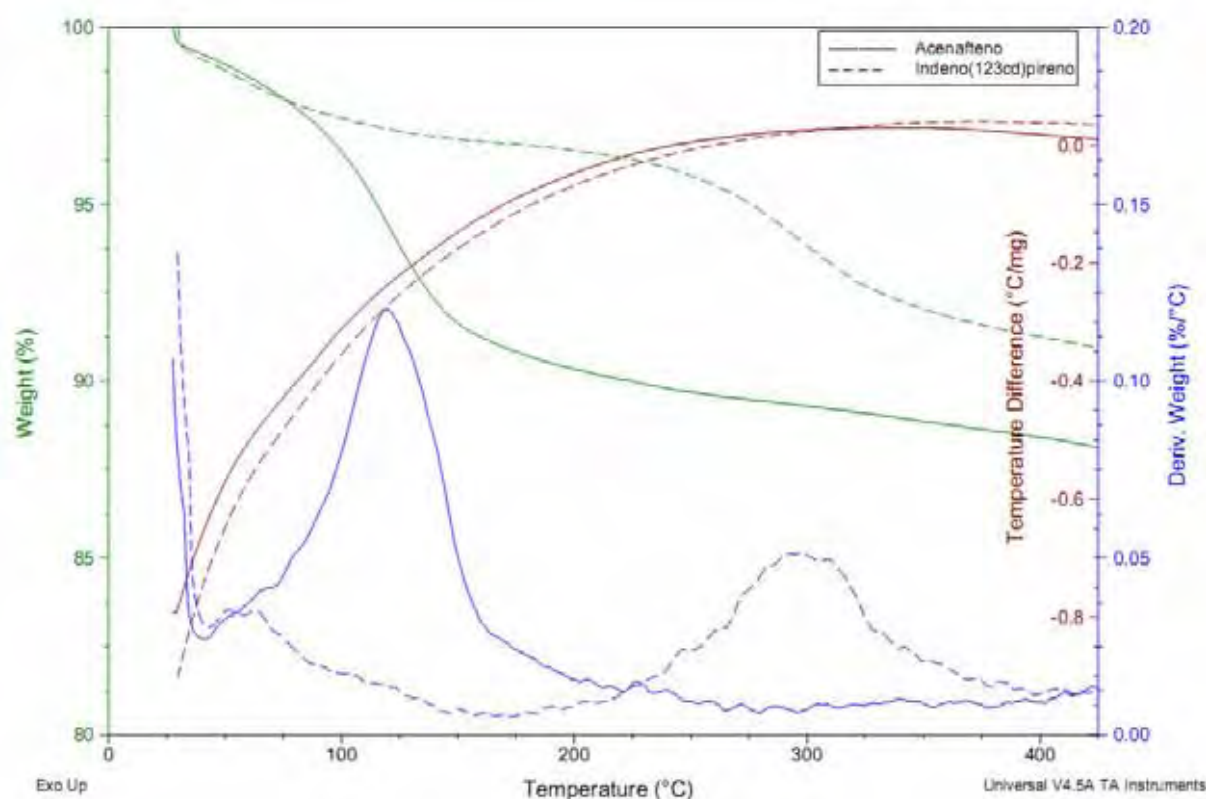
Figura 18 - Curvas TG/DTG e DTA do padrão de BghiP após adsorção em fuligem. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

Para todos os casos houve diminuição da temperatura de perda de massa, além de picos mais homogêneos e largos, exceto para o naftaleno, que não foi identificado na amostra de fuligem, possivelmente devido à sua sublimação durante ou após a evaporação do solvente e armazenamento. A proporção em massa dos HPAs nas amostras de fuligem variou entre 3,0% para o benzo[b]fluranteno e 6,8% para o acenafteno. No entanto é difícil estimar se esta variação ocorreu devido a efeitos de adsorção na fuligem ou então por perdas no processo de adsorção e armazenamento das amostras. É somente possível afirmar que o efeito de alargamento dos picos da DTG foi mais pronunciado para os HPAs com maior massa molecular, o que sugere uma maior interação com a matriz. A exemplificação deste fato é ilustrada pela Figura 19, que apresenta uma comparação entre as fuligens contendo acenafteno e indeno[1,2,3cd]pireno.

Figura 19 - Curvas TG/DTG e DTA para as fuligens contendo Ace e Ind. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

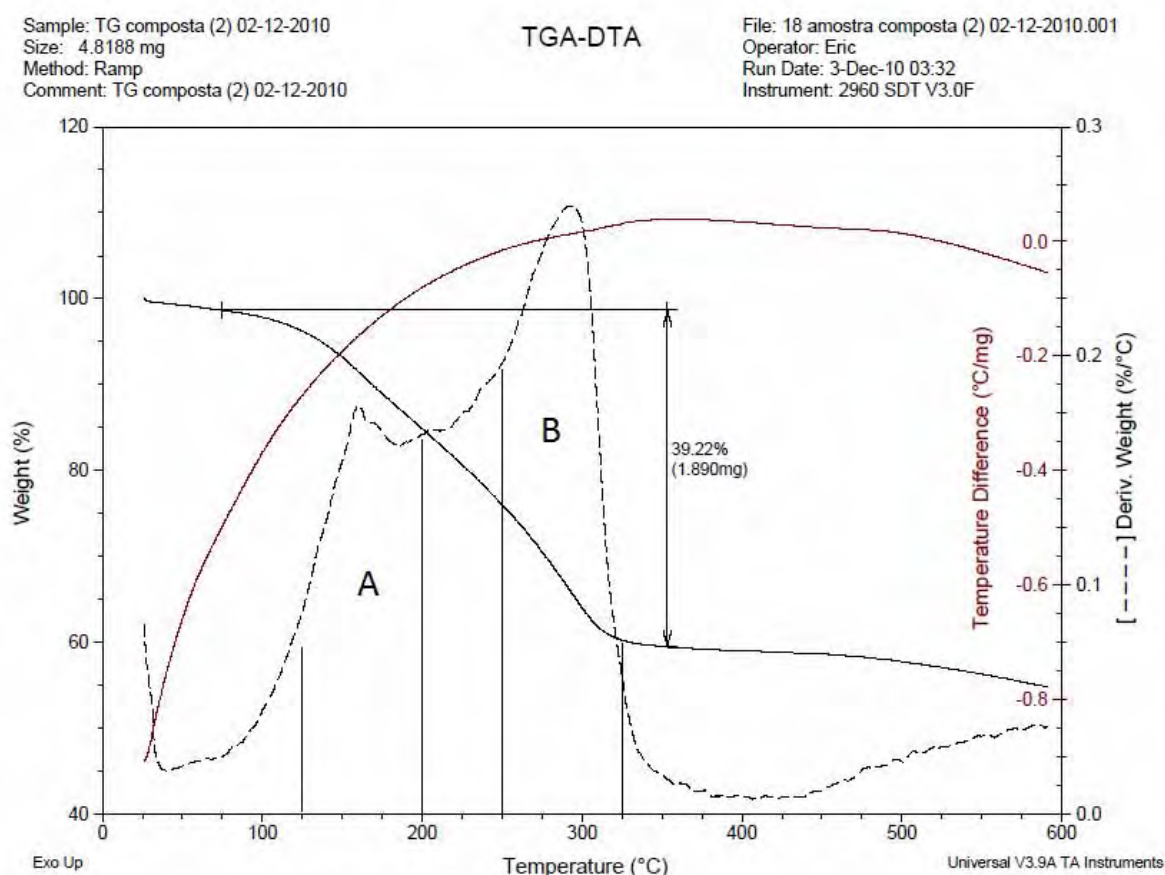
Com relação ao intervalo de volatilização dos HPAs, pode-se dizer que no caso dos padrões adsorvidos em fuligem, não houve modificação em relação aos padrões puros (70 a 380°C). Desta maneira, é possível dizer que, nas condições de aquecimento utilizadas e concentrações de HPAs, a matriz interfere apenas promovendo uma volatilização mais dispersa e em temperaturas menores para os analitos. Já as curvas DSC da fuligem enriquecida pouco colaboraram na avaliação desses efeitos, pois a pequena massa de padrão em relação à matriz gerou sinais muito pequenos, quando comparados à análise do padrão puro, impossibilitando muitas vezes a sua identificação.

5.3 Amostra composta, SRM 1649a e material particulado atmosférico

De modo semelhante ao encontrado individualmente para cada padrão analítico de HPA, analisando a amostra composta pelos 16 compostos em estudo, foi possível constatar que os mesmos volatilizam-se no intervalo de

aproximadamente 70 a 400 °C, sendo que em temperaturas maiores a matriz entra em processo de decomposição. Na amostra composta, a perda dos HPAs ocorre justamente nesta faixa, variando de 75 a 350 °C. No entanto, é possível observar que há duas regiões principais de perda de massa, denotando um maior número de analitos em processo de vaporização e/ou sublimação: na região A, entre 125 e 200 °C, e posteriormente na região B, de 250 a 325 °C (Figura 20).

Figura 20 - Curvas TG/DTG e DTA para a amostra composta. Razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹)



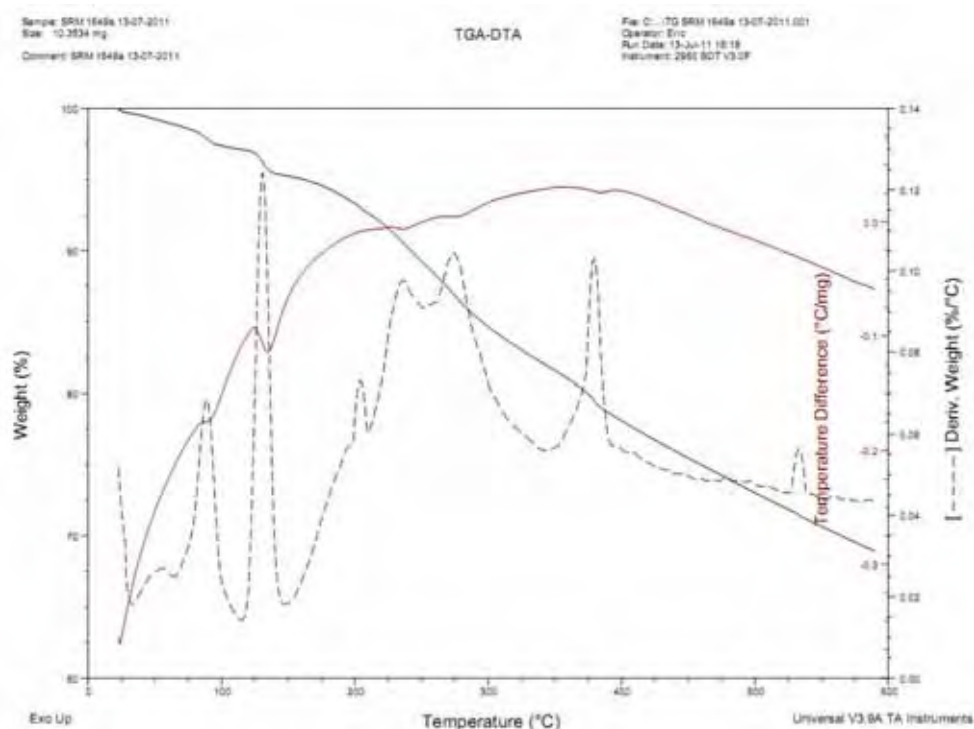
Fonte: O autor

Levando em consideração as análises realizadas com os padrões adsorvidos individualmente na fuligem, na faixa de temperatura da região A, os HPAs mais prováveis de estar sendo vaporizados são o antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno, enquanto na região B, podem ter sido liberados HPAs mais pesados, tais como benzo[a]pireno, benzo[ghi]perileno, indeno[1,2,3cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno. De acordo com Simoneit (2002) apud Silva (2011), a

presença de HPAs menores como Fen, Flu e Pir sugere que são provenientes da queima de biomassa, enquanto Guo et al. (2003) apud Silva (2011), associam a presença de HPAs de alta massa molecular, como BaA, BaP, BbF, BghiP e Ind à combustão de gasolina.

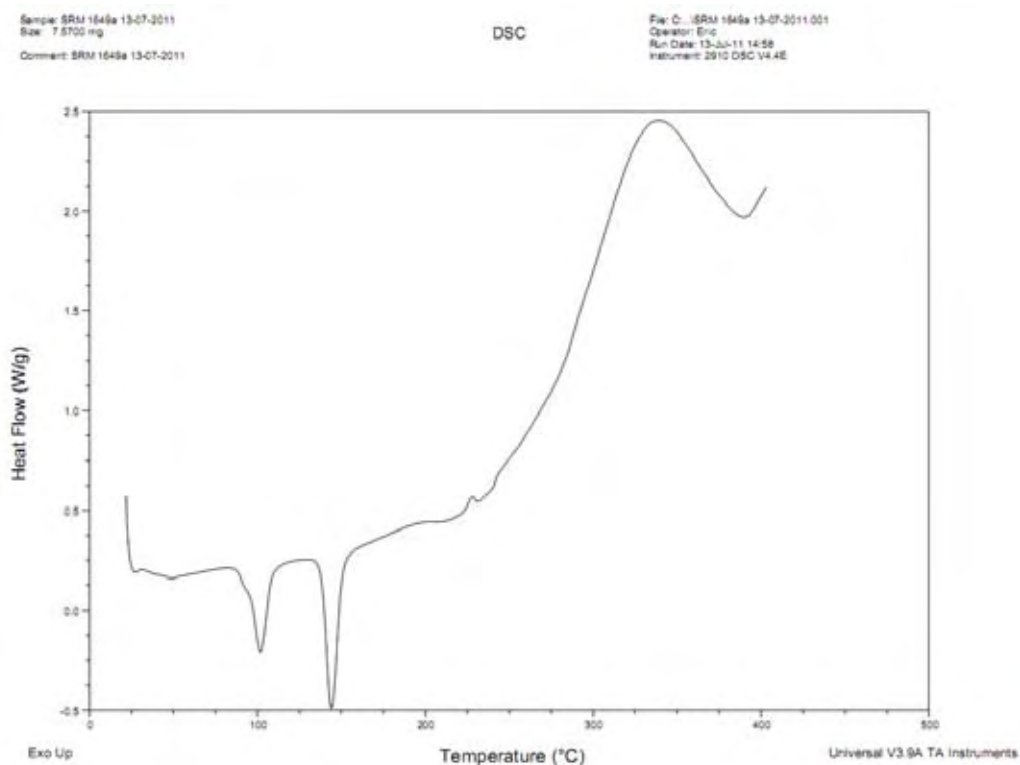
Analizando o padrão de perda de massa do material de referência para poeira de rua (SRM 1649a), observou-se, através da DTG, que ocorrem uma região central alargada, entre 150 e 300 °C (Figura 21), além de três picos de perda de massa bem definidos, em aproximadamente 100, 150 e 400 °C, que podem ser melhor observados na curva DSC da amostra (Figura 22). O pico em 100 °C pode ser associado a umidade e presença de compostos mais voláteis, enquanto para aquele em 400 °C, não há embasamento neste trabalho para associá-lo a algum efeito ou substância específica.

Figura 21 - Curvas TG/DTG e DTA para o material de referência certificado 1649a. Razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹)



Fonte: O autor

Figura 22 – Curva DSC para o material de referência certificado 1649a. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

Na Tabela 7 são ilustrados os valores de temperatura de vaporização obtidas neste estudo e valores de concentração certificados para os HPAs presentes na amostra de poeira urbana (NIST SRM 1649a), com exceção daqueles de menor massa molecular: Naf, Ace, Aci e Flu. É possível verificar que o intervalo de temperatura de vaporização dos HPAs apresentados corresponde à faixa central da curva termogravimétrica apresentada na Figura 21 (150 a 300 °C). Desse modo, caso fosse realizada uma quantificação desses compostos por dessorção térmica, maior atenção deveria ser voltada para tal intervalo de perda de massa.

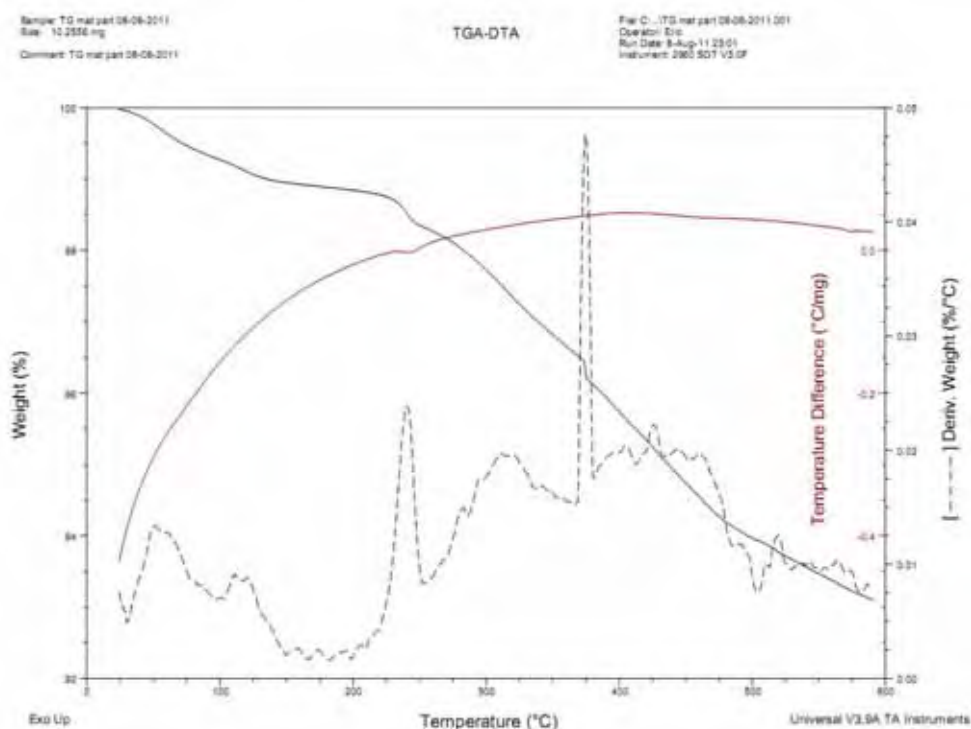
Tabela 7 – Concentrações certificadas para os HPAs presentes no SRM 1649a e temperatura de vaporização dos mesmos

Composto	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	Temperatura de vaporização (°C)
Antraceno	0,432	212,7
Fenantreno	4,14	181,2
Fluoranteno	6,45	213,4
Pireno	5,29	222,5
Benzo[a]antraceno	2,208	251,6
Criseno	3,049	279,4
Benzo[b]fluoranteno	6,45	283,8
Benzo[k]fluoranteno	1,913	288,1
Benzo[a]pireno	2,509	296,3
Benzo[ghi]perileno	4,01	338,3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	3,18	313,5
Dibenzo[a,h]antraceno	0,288	324,1

Fonte: (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2007)

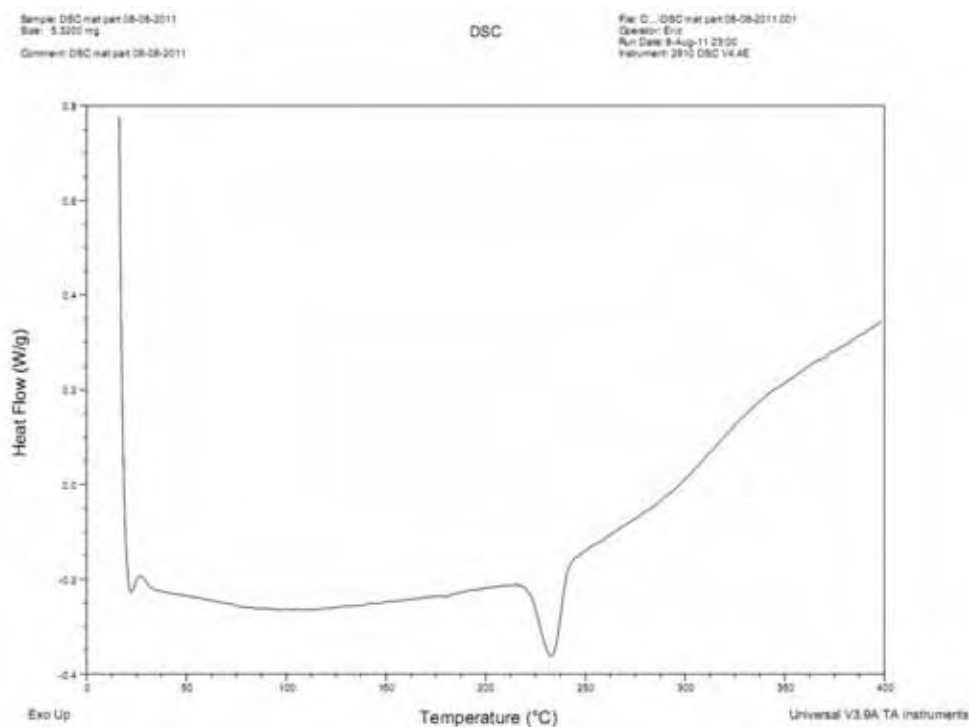
Já a amostra de material particulado atmosférico apresentou perdas de massa menos expressivas, com exceção de um pico na DTG entre 200 e 250 °C. De acordo com os dados citados anteriormente na Tabela 7, verifica-se que esta região corresponde à faixa de vaporização do antraceno, fluoranteno, pireno e benzo[a]antraceno. Segundo Andrade et al. (2010), dois destes representantes (Flt e Pir) são marcadores para a queima de biomassa, sendo encontrados em maiores concentrações no material particulado, durante o período de safra da cana. Assim sendo, a presença desses marcadores no material particulado atmosférico pode ser um indício da influência da queima de cana sob a composição de tal matriz. As Figuras 23 e 24 ilustram as curvas de TG/DTA e DSC, respectivamente, para a amostra de material particulado atmosférico.

Figura 23 – Curvas TG/DTG e DTA para o material particulado atmosférico. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

Figura 24 - Curva DSC para o material particulado atmosférico. Razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1})



Fonte: O autor

6 CONCLUSÃO

A partir da análise térmica dos padrões de HPA foi possível obter seu comportamento de forma geral, com a obtenção de seu padrão de perda de massa, além da caracterização de seus pontos de fusão e vaporização/sublimação. Foi verificada também a faixa de temperatura de vaporização dos compostos em questão, que variou de 70 até 380 °C aproximadamente.

Nessa faixa de temperatura, verificou-se que o perfil térmico da matriz de fuligem de cana pré-seca pouco contribui (menos de 2% de perda de massa) para a interferência nas análises dos HPAs, de modo que foi possível verificar a perda de massa dos HPAs adsorvidos sem grandes erros oriundos da matriz em estudo.

A adsorção na matriz contribuiu para um padrão diferente de volatilização dos analitos, tornando o padrão de perda de massa mais homogêneo e difuso, sugerindo uma possível interação, no entanto sem modificar o intervalo de vaporização/sublimação dos mesmos.

A amostra composta serviu de base para a comparação com um material de referência certificado para poeira de rua e uma amostra de material particulado atmosférico de Araraquara. Embora estas duas últimas não possuam exclusivamente HPAs como substâncias adsorvidas, foi possível perceber similaridades nas regiões de perda de massa obtidas, associando as mesmas a processos de queima de biomassa e combustão de gasolina, por exemplo.

Como perspectivas futuras, com a posse dos resultados obtidos neste trabalho, é possível realizar a otimização e validação de um método de quantificação de HPAs em uma amostra real de fuligem de cana ou material particulado atmosférico, utilizando para tal a técnica de extração por dessorção térmica, acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Este método, já utilizado atualmente para algumas matrizes, pode representar uma economia no uso de solventes para extração e também no tempo e esforço gastos na preparação e manipulação da amostra.

Para a realização de tal método, amostras ambientais de fuligem e material particulado atmosférico poderiam ser aquecidas em um pirolisador, de modo a promover a dessorção térmica dos HPAs. Estes então, poderiam ser coletados em cartuchos adsorventes, utilizados em técnicas de extração em fase sólida, promovendo sua concentração e possibilitando sua análise por cromatografia

gasosa e espectrometria de massas. Uma outra opção seria a conexão direta do equipamento extrator aos instrumentos de separação e detecção, tornando a análise mais mecanizada e possivelmente mais rápida e menos trabalhosa.

REFERÊNCIAS

- ACHTEN, C.; HOFMANN, T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – a hardly recognized source of environmental contamination. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 2461-2473, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Method D2216-10**: standard test methods for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass. West Conshohocken, 2010. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D2216.htm>>. Acesso em: 1 abr. 2012.
- ANDRADE, S. J. **Investigação sobre a composição química e avaliação da mutagenicidade do material particulado atmosférico sob a influência da fuligem da queima de cana-de-açúcar**. 2004. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2913-1919, 2010.
- ANGERER, J.; MANNSCHRECK, C.; GÜNDEL, J. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 70, p. 365-377, 1997.
- ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória da população de Araraquara-SP**. 2001. 188 f. Tese (Doutorado em Medicina) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- AZEVEDO, R. C. **Estudo da determinação do 1-nitropireno em material particulado atmosférico**. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.
- BATES, M.; BRUNO, P.; CAPUTI, M.; CASELLI, M.; GENNARO, G.; TUTINO, M. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 6144-6151, 2008.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. **Marine Environmental Research**, v. 47, p. 17-47, 1999.
- CESNIK, R. **Melhoramento da cana-de-açúcar: marco sucro-alcooleiro no Brasil**. [Brasília], [2005?]. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/down_hp/344.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental. **Avaliação dos compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana-de-açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão.** [S. l.], 2002.

Disponível em: <<http://www.gestaoambiental.ufscar.br/paginas/banco-de-teses-1/ar/monitoramento>>. Acesso em: 31 mar. 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro/2011.** Brasília, 2011.

Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_01_06_09_14_50_boletim_cana_3o_lev_safra_2010_2011..pdf>. Acesso em: 18 mar. 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 8275A:** semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS). [S. l.], 1996.

Disponível em:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/8_series.htm>. Acesso em: 31 mar. 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Carcinogen Assessment Group.

Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Cincinnati, 1998.

GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTALAY-MASSEI, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5395-5403, 2002.

GIL-MOLTÓ, J.; VAREA, M.; GALINDO, N.; CRESPO, J. Application of an automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry system for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 1285-1289, 2009.

GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; VAECK, L. V.; GRIEKEN, R. V. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, p. 49-53, 2004.

GODOI, R. H. M.; GODOI, A. F. L.; WROBIEC, A.; ANDRADE, S. J.; HOOG, J.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; GRIEKEN, R. V. Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, Southeast Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, p. 53-56, 2004.

HAFNER, W. D.; CARLSON, D. L.; HITES, R. A. Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 19, p. 7374-7379, 2005.

IGREJA, A. C. M.; PINATTI, E.; MARTINS, S. S.; ROCHA, M. B.; SCHAMMASS, E. A. Entre os municípios paulistas, os grandes produtores de cana são os maiores na geração de renda agrícola? **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 6, n. 9, 2011. Disponível em: <<ftp://ftp.sp.gov.br/ftpiea/AIA/AIA-31-2011.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2012.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. **Focos de queima**. São José dos Campos, 2012. Disponível em: <<http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/queimamensaltotal1.html?id=mm>>. Acesso em: 18 mar. 2012.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. In: **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, v. 92, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2012.

JONKER, M. T. O.; KOELMANS, A. A. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: solvent evaluation and implications for sorption mechanism. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 4107-4113, 2002.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

MENZIE, C. A.; POTOCKI, B. B.; SANTODONATO, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 7, 1992.

NARDOCCI, A. C. **Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo**. 2010. 71 f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NARITOMI, J. **Herança colonial, instituições e desenvolvimento**: um estudo sobre a desigualdade entre os municípios brasileiros. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Economia) – Departamento de Economia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC: method 5506. In: **NIOSH manual of analytical methods (NMAM)**, 4th ed., 1998. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/NIOSH/nmam/pdfs/5506.pdf>>. Acesso em: 27 mar. 2012.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Certificate of analysis**: Standard Reference Material 1649a (urban dust). Gaithersburg, 2007. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=1649A>. Acesso em: 27 mar. 2012.

PEREIRA, M. C. **A expansão da cadeia sucroalcooleira em Mato Grosso do Sul: dinâmica e determinantes**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Programa de Pós-Graduação Multi-Institucional em Agronegócios, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2007.

PEREIRA NETTO, A. D.; CUNHA, I. F.; MUNIZ, F. C.; REGO, E. C. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of Niterói city, RJ, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 72, p. 829-835, 2004.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

POPPI, N. R. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outras substâncias orgânicas na combustão de madeira para produção de carvão e em particulado atmosférico na cidade de Campo Grande/MS**. 2000. 220 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

RIBEIRO, H.; FICARELLI, T. R. A. Queimadas nos canaviais e perspectivas dos cortadores de cana-de-açúcar em Macatuba, São Paulo. **Saúde e Sociedade**, v. 19, n. 1, p. 48-63, 2010.

RUDORFF, B. F. T.; BERKA, L. M. S.; MOREIRA, M. A.; DUARTE, V.; ROSA, V. G. C. **Estimativa de área plantada com cana-de-açúcar em municípios do estado de São Paulo por meio de imagens de satélites e técnicas de geoprocessamento**: Ano safra 2004/2005. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2004. Disponível em: <<http://mtc-m12.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/sergio/2004/10.04.09.57/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2012.

SÃO PAULO (Estado). Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo. Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002. Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 set. 2002. Disponível em: <<http://www.legislacao.sp.gov.br/legislacao/dg280202.nsf/ae9f9e0701e533aa032572e6006cf5fd/84ee2b01436a984603256ce60067c027?OpenDocument>>. Acesso em: 1 abr. 2012.

SÃO PAULO (Estado). Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo. Decreto nº 47.700, de 11 de março de 2003. Regulamenta a Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, que dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 mar. 2012. Disponível em: <<http://www.legislacao.sp.gov.br/legislacao/dg280202.nsf/5fb5269ed17b47ab83256cfb00501469/dca48ebf93ca591203256cfe00676527?OpenDocument>>. Acesso em: 1 abr. 2012.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente; Secretaria da Agricultura e Abastecimento; União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. **[Protocolo Agroindustrial]**. São Paulo, 4 jun. 2007. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/documentos/protocoloAgroindustriais.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2012.

SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. **Marine Environmental Research**, v. 60, n. 4, p. 454-464, 2005.

SILVA, F. S. **Influência da queima da palha de cana de açúcar na constituição do material particulado atmosférico (MP_{2,5} e MP₁₀) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana**. 2011. 141 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 169-195, 2007.

TALLEY, J. W.; GHOSH, U.; FUREY, J. S.; TUCKER, S. G.; LUTHY, R. G. Thermal program desorption mass spectrometry of PAHs from mineral and organic surfaces. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 6, p. 647-660, 2004.

TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cane sugar. **Food Control**, v. 18, p. 948-952, 2007.

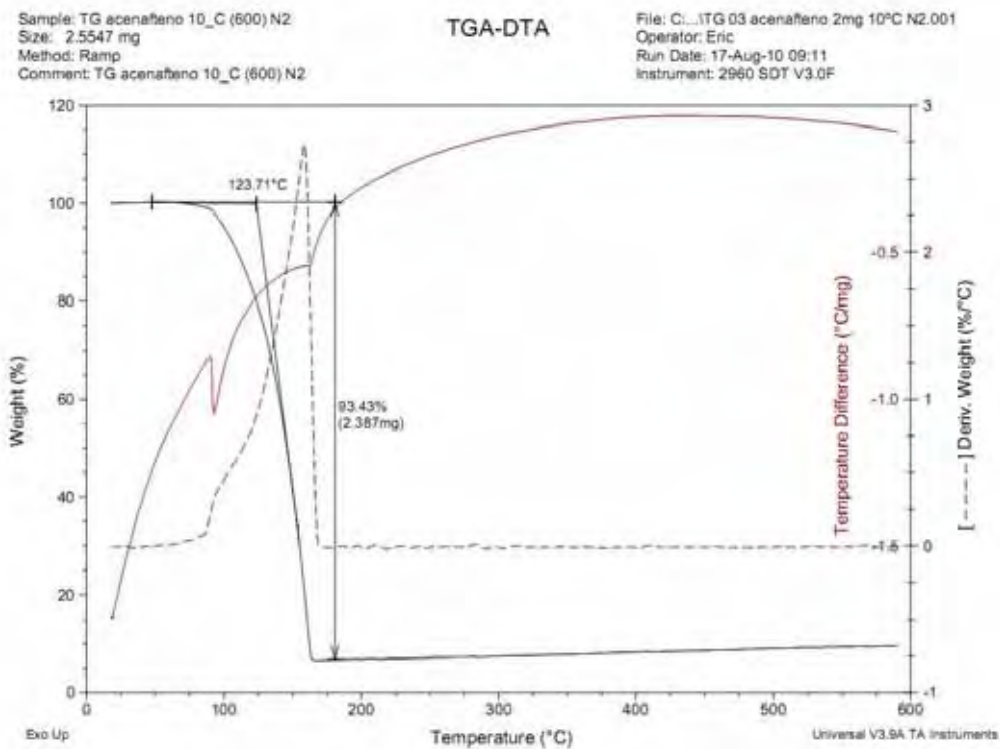
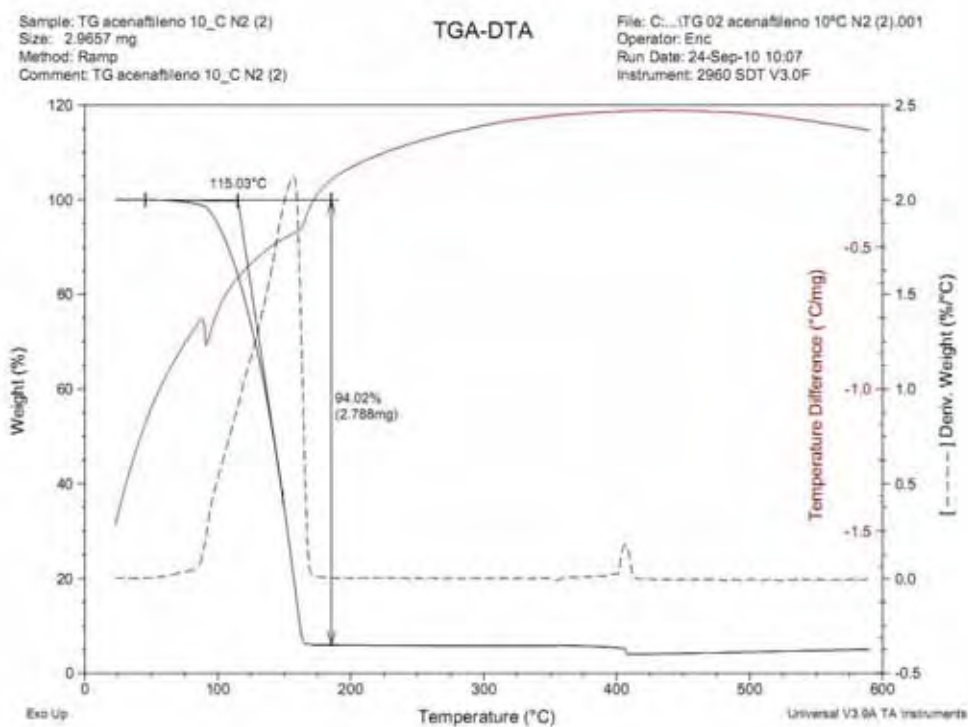
WATERMAN, D.; HORSFIELD, B.; LEISTNER, F.; HALL, K.; SMITH, S. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the NIST Standard Reference Material (SRM1649A) Urban Dust using thermal desorption GC/MS. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 3563-3567, 2000.

WILD, S. R.; JONES, K. C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. **Environmental Pollution**, v. 88, p. 91-108, 1995.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Selected non-heterocyclic aromatic hydrocarbons**. Geneva: International Programme on Chemical Safety, 1998. 883 p.

ZAMPERLINI, G. C. M.; SANTIAGO-SILVA, M.; VILEGAS, W. Solid-phase extraction of sugar cane soot extract for analysis by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 889, p. 281-286, 2000.

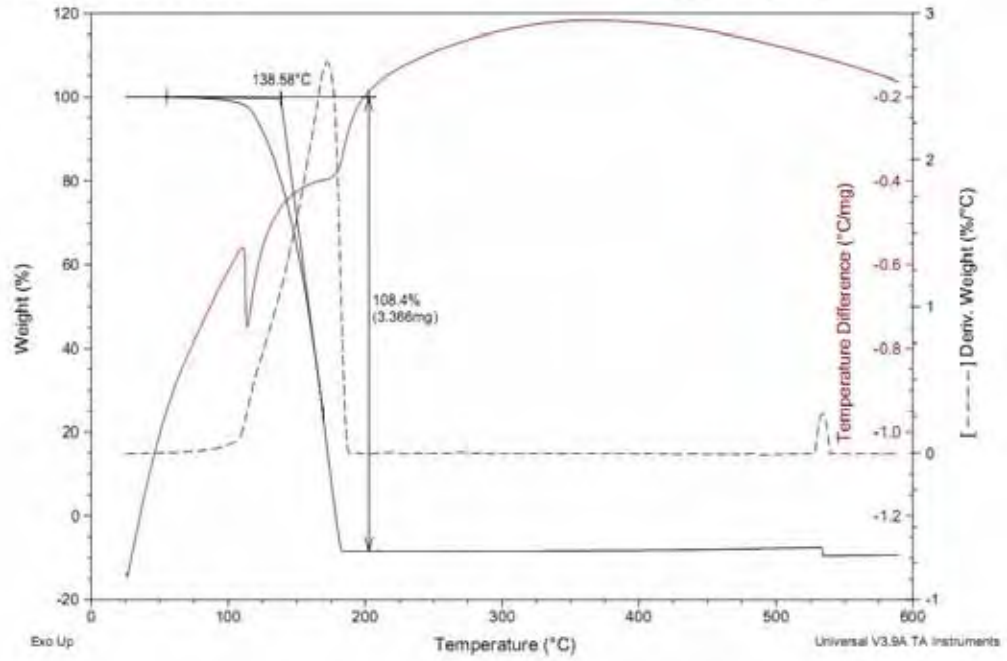
ANEXO A: CURVAS TG/DTA DOS PADRÕES INDIVIDUAIS DE HPAS



Sample: TG fluoreno 10_C N2
Size: 3.1045 mg
Method: Ramp
Comment: TG fluoreno 10_C N2

TGA-DTA

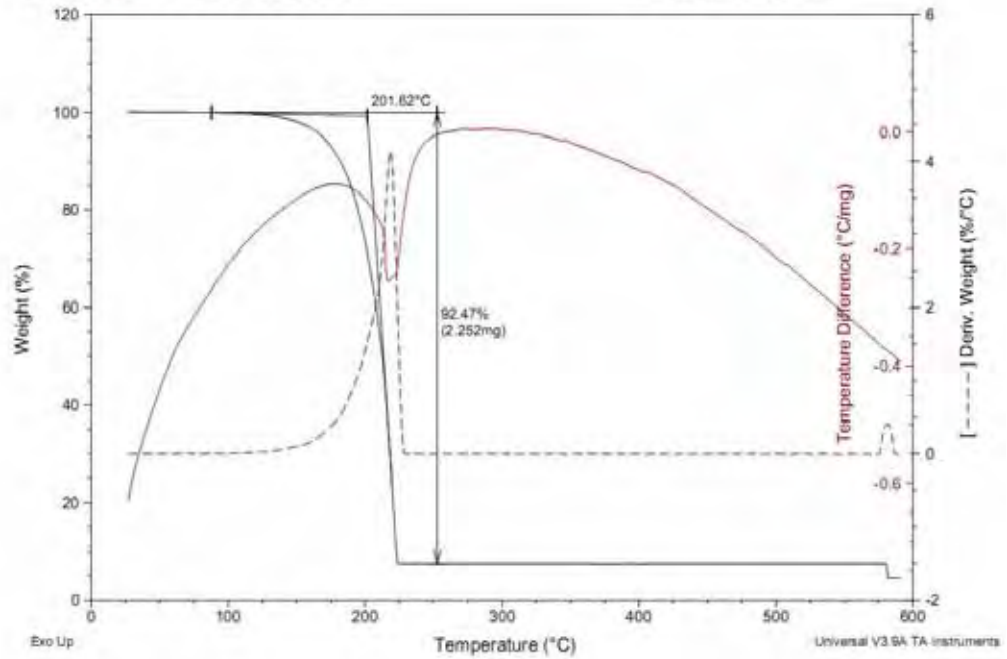
File: C:\...\Padrões\TG 04 fluoreno 10°C N2.001
Operator: Eric
Run Date: 31-Aug-10 11:59
Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: fuligem TG 10°C N2 5mg
Size: 2.4358 mg
Comment: fuligem TG 10°C N2 5mg 18_05_10

TGA-DTA

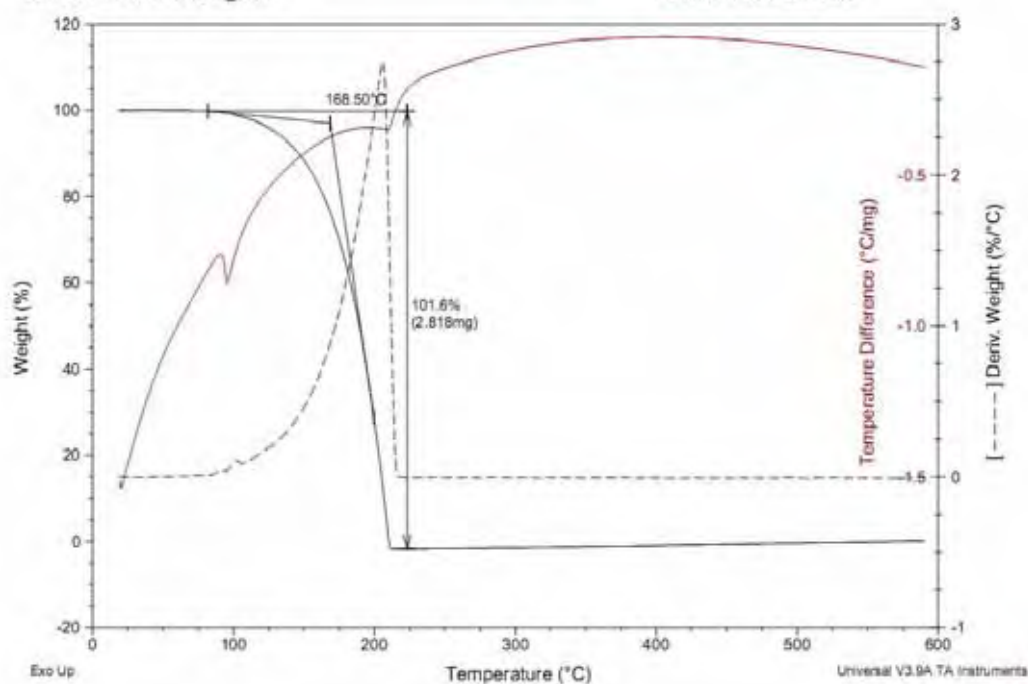
File: C:\...\TG 05 antraceno 10°C N2 2mg.001
Operator: Eric
Run Date: 19-May-10 09:32
Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG fenantreno 10_C N2
 Size: 2.7739 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG fenantreno 10_C N2

TGA-DTA

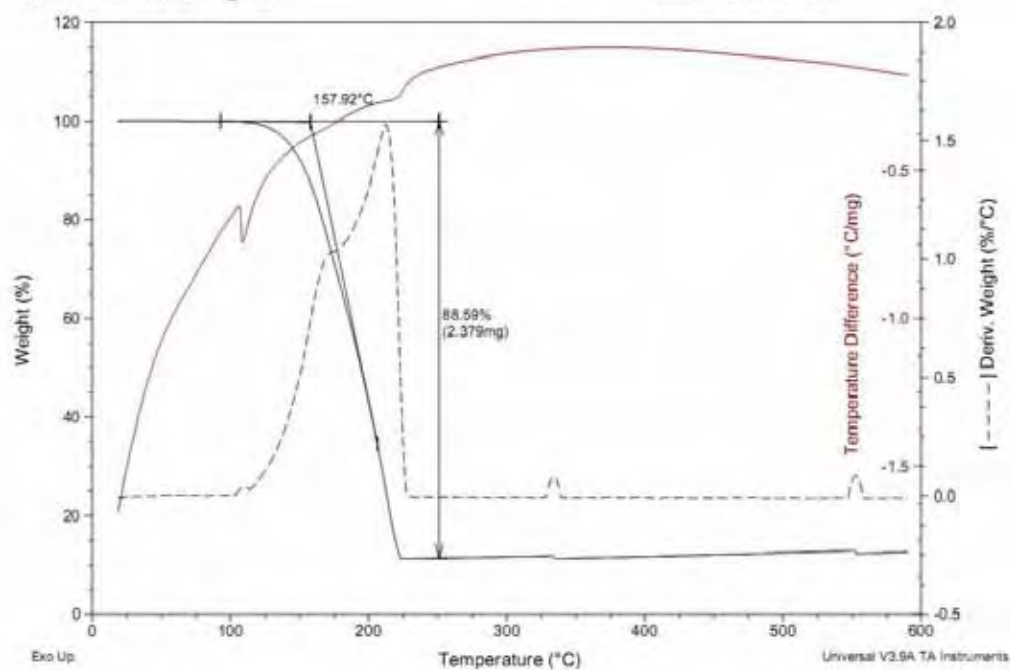
File: TG 06 fenantreno 10°C N2 24-08-10.001
 Operator: Eric
 Run Date: 24-Aug-10 09:10
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG fluoranteno 10_C N2
 Size: 2.6858 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG fluoranteno 10_C N2

TGA-DTA

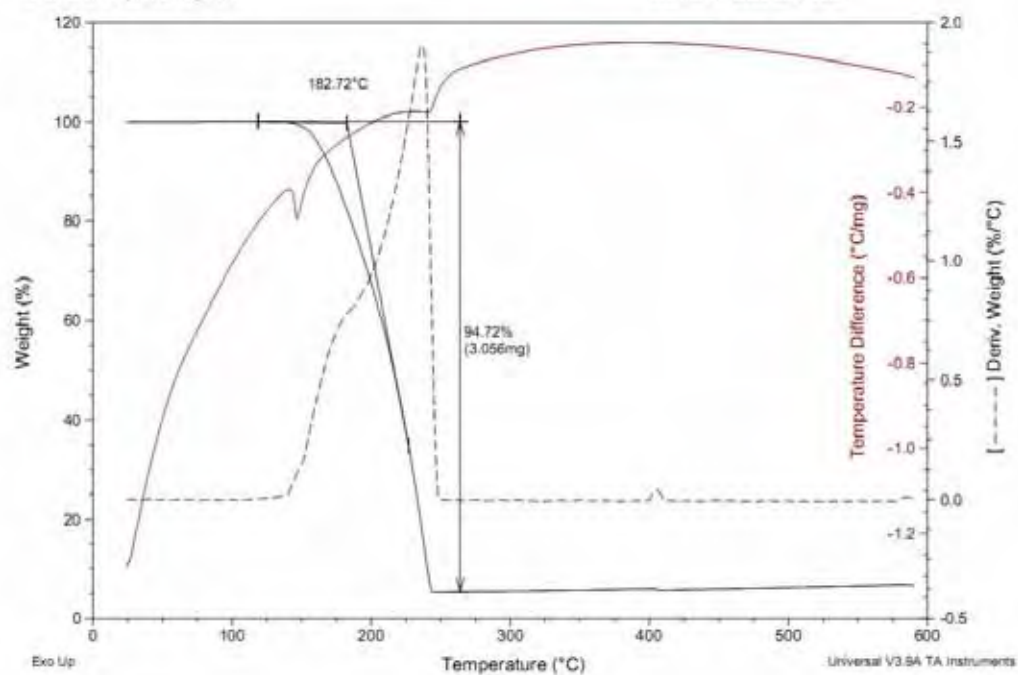
File: C:\...ITG 07 fluoranteno 10°C N2.001
 Operator: Eric
 Run Date: 10-Sep-10 06:45
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG pireno 10_C N2
 Size: 3.2261 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG pireno 10_C N2

TGA-DTA

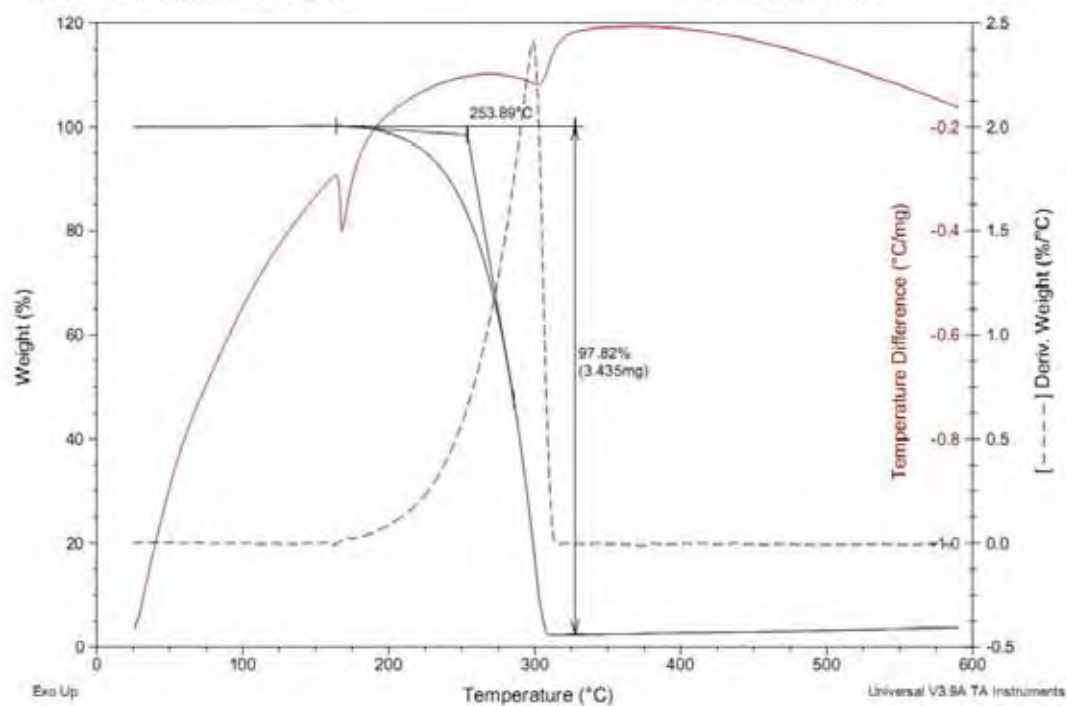
File: C:\Padrões\TG 08 pireno 10°C N2.001
 Operator: Eric
 Run Date: 10-Sep-10 10:27
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG benzo(b)fluoranteno 10_C N2
 Size: 3.5114 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG benzo(b)fluoranteno 10_C N2

TGA-DTA

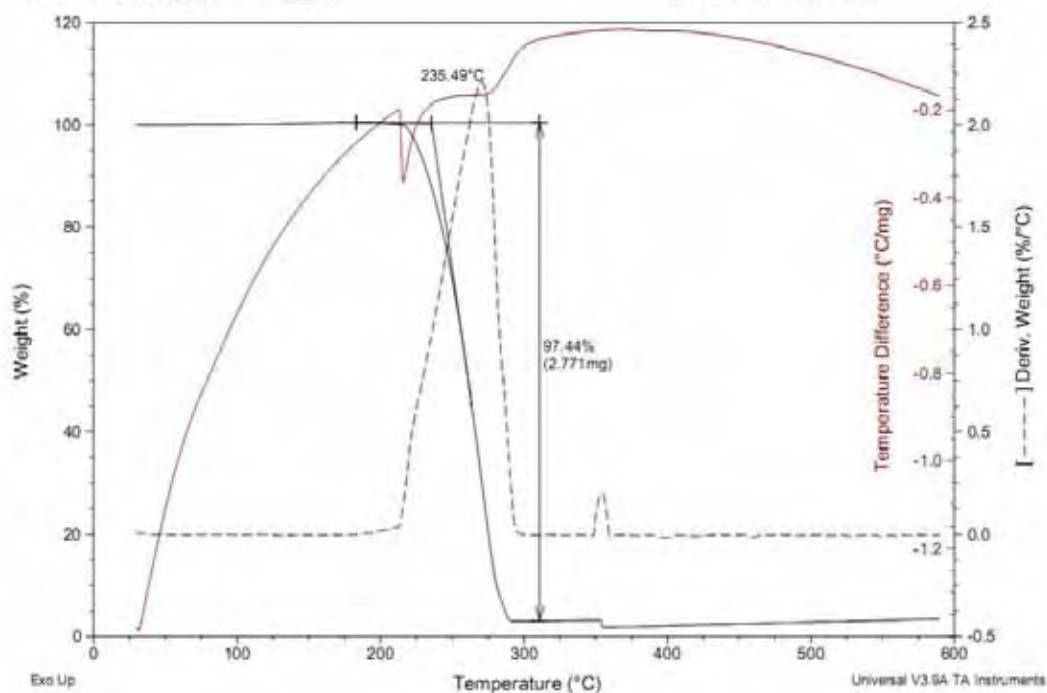
File: TG 11 benzo(b)fluoranteno 10°C N2.001
 Operator: Eric
 Run Date: 2-Sep-10 19:52
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG benzo(k)fluoranteno 10_C N2
 Size: 2.8440 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG benzo(k)fluoranteno 10_C N2

TGA-DTA

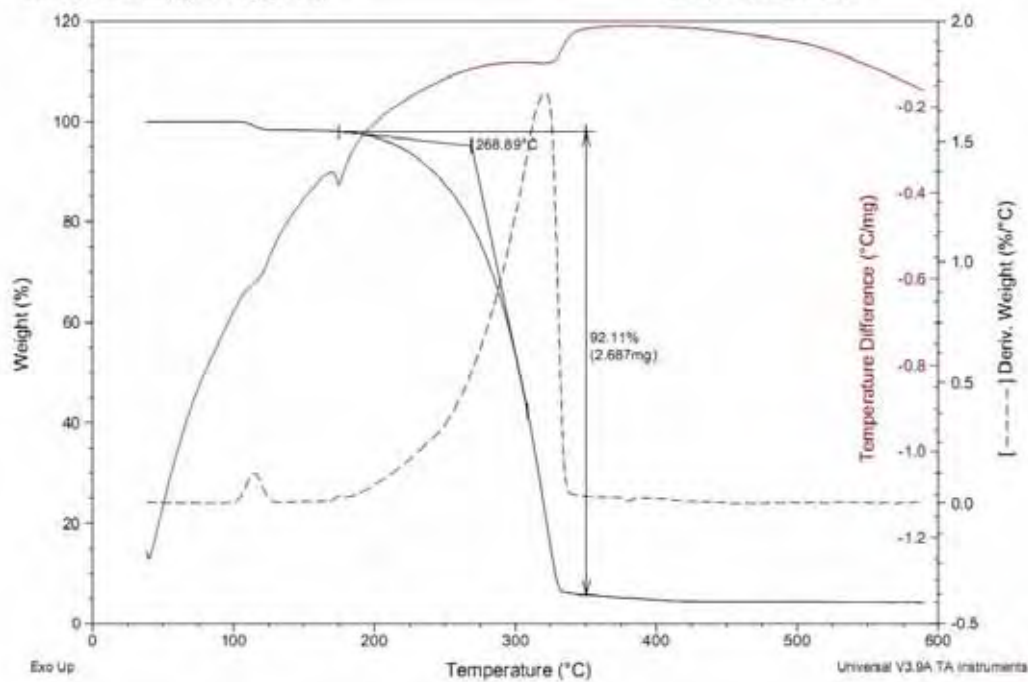
File: TG 12 benzo(k)fluoranteno 10°C N2.001
 Operator: Eric
 Run Date: 31-Aug-10 14:08
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG benzo(a)pireno 10_C N2 (2)
 Size: 2.9174 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG benzo(a)pireno 10_C N2 (2)

TGA-DTA

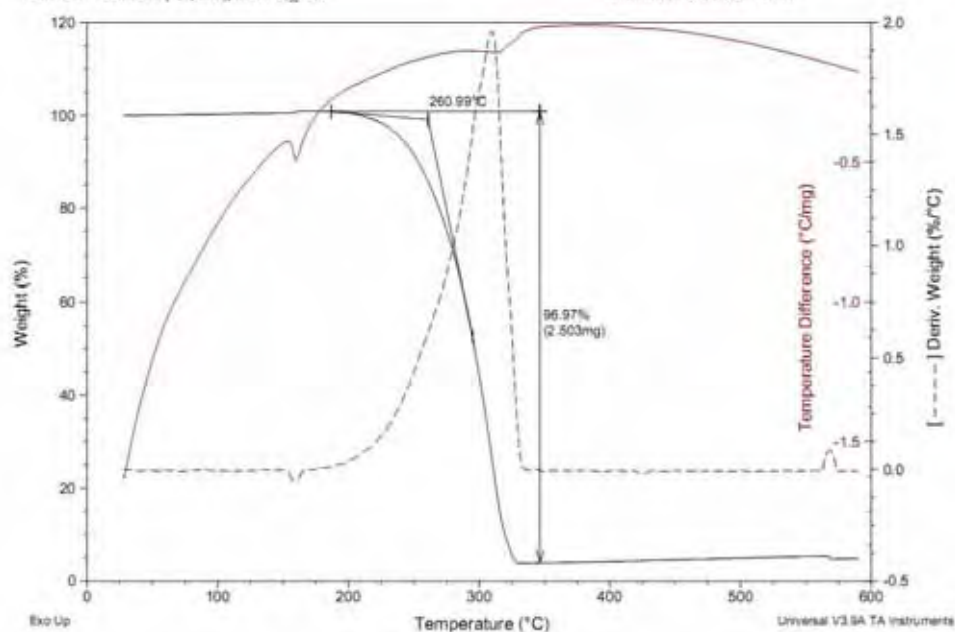
File: ...TG 13 benzo(a)pireno 10°C N2 (2).001
 Operator: Eric
 Run Date: 24-Sep-10 12:07
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG indeno(1,2,3-cd)pireno 10_ N2
 Size: 2.5816 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG indeno(1,2,3-cd)pireno 10_ N2

TGA-DTA

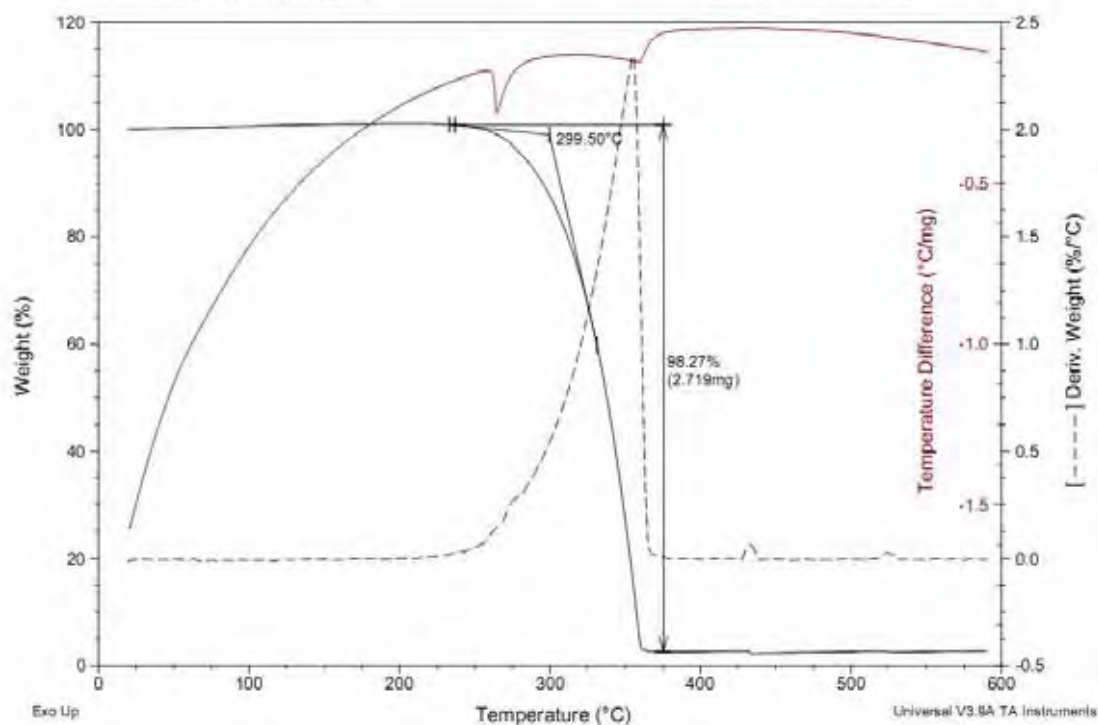
File: TG 15 indeno(1,2,3-cd)pireno 10°C N2.001
 Operator: Eric
 Run Date: 31-Aug-10 15:56
 Instrument: 2960 SDT V3.0F



Sample: TG dibenzo(a,h)anthraceno 10C N2
 Size: 2.7669 mg
 Method: Ramp
 Comment: TG dibenzo(a,h)anthraceno 10C N2

TGA-DTA

File: TG 16 dibenzo(a,h)anthraceno 10C N2.001
 Operator: Eric
 Run Date: 17-Aug-10 13:08
 Instrument: 2960 SDT V3.0F

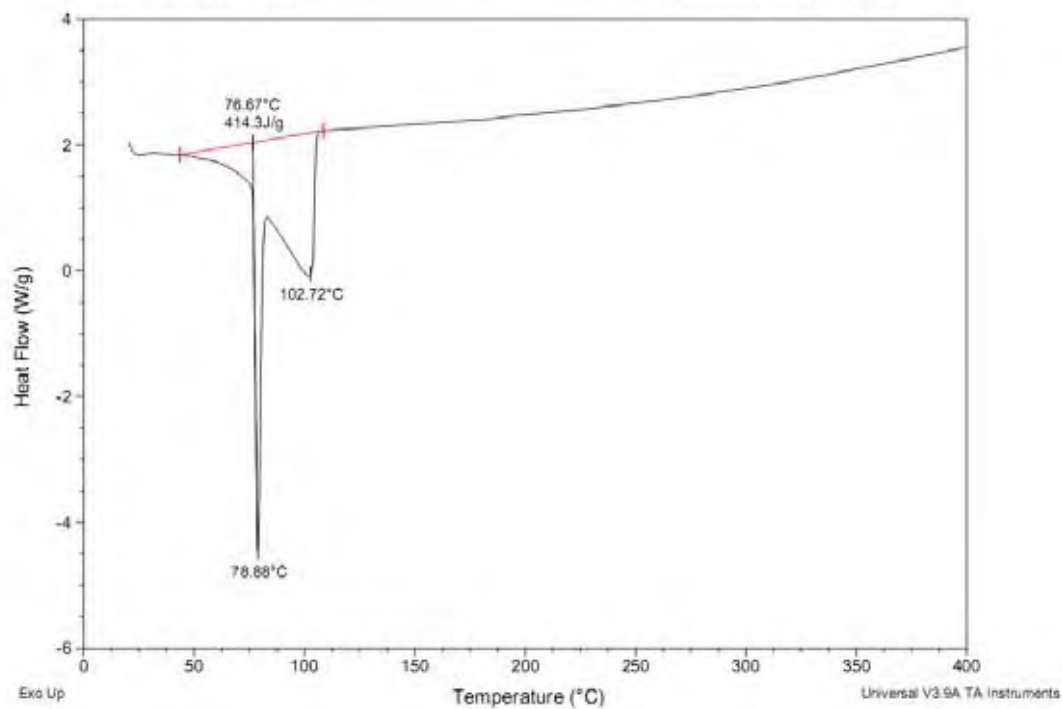


ANEXO B: CURVAS DSC DOS PADRÕES INDIVIDUAIS DE HPAS

Sample: DSC naftaleno 30-11-2010
Size: 1.9900 mg
Comment: DSC naftaleno 30-11-2010

DSC

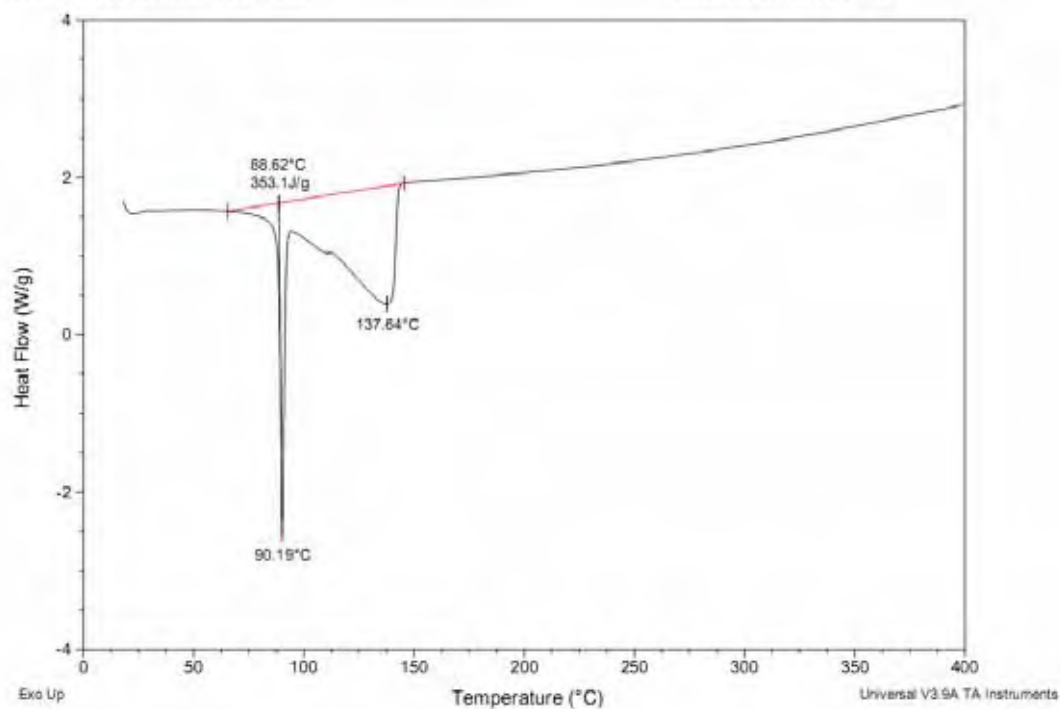
File: C:\...02 naftaleno 30-11-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 30-Nov-10 18:37
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC acenaftileno 30-11-2010
Size: 2.4000 mg
Comment: DSC acenaftileno 30-11-2010

DSC

File: C:\...03 acenaftileno 30-11-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 30-Nov-10 20:01
Instrument: 2910 DSC V4.4E

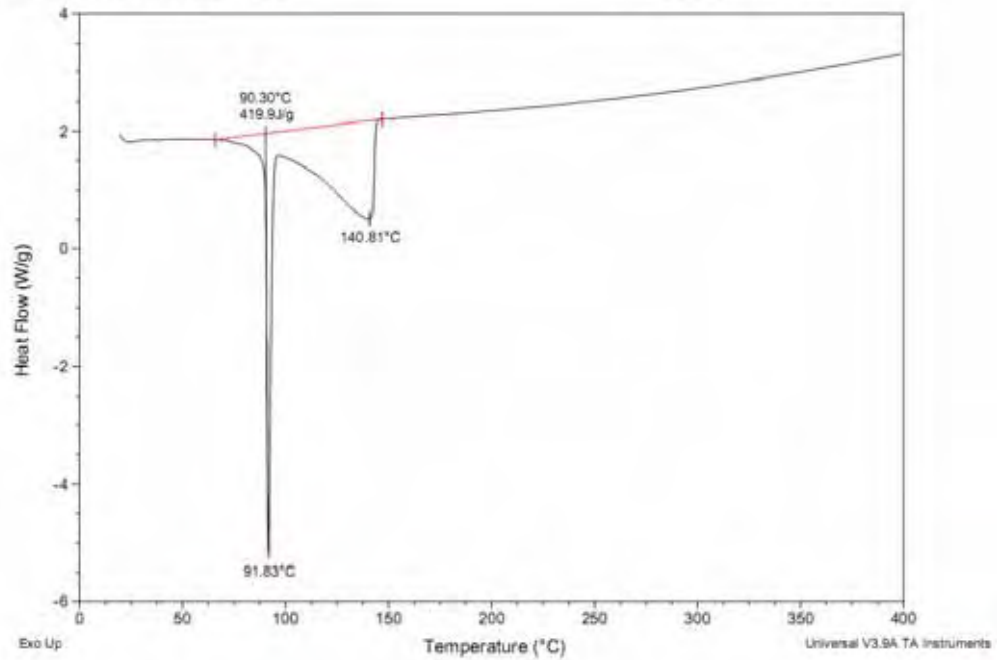


Sample: DSC acenafeno 30-11-2010
Size: 2.1000 mg

DSC

File: C:\...\04 acenafeno 30-11-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 30-Nov-10 21:17
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Comment: DSC acenafeno 30-11-2010

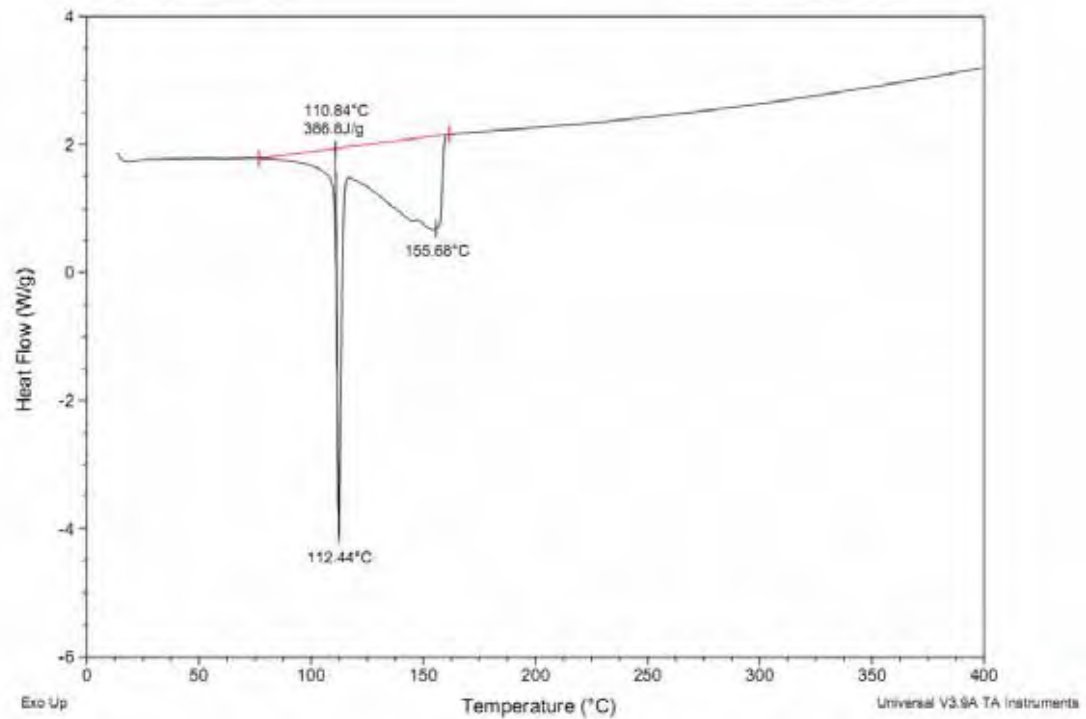


Sample: DSC fluoreno 30-11-2010
Size: 2.1900 mg

DSC

File: C:\...\Padrões\05 fluoreno 30-11-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 30-Nov-10 22:52
Instrument: 2910 DSC V4.4E

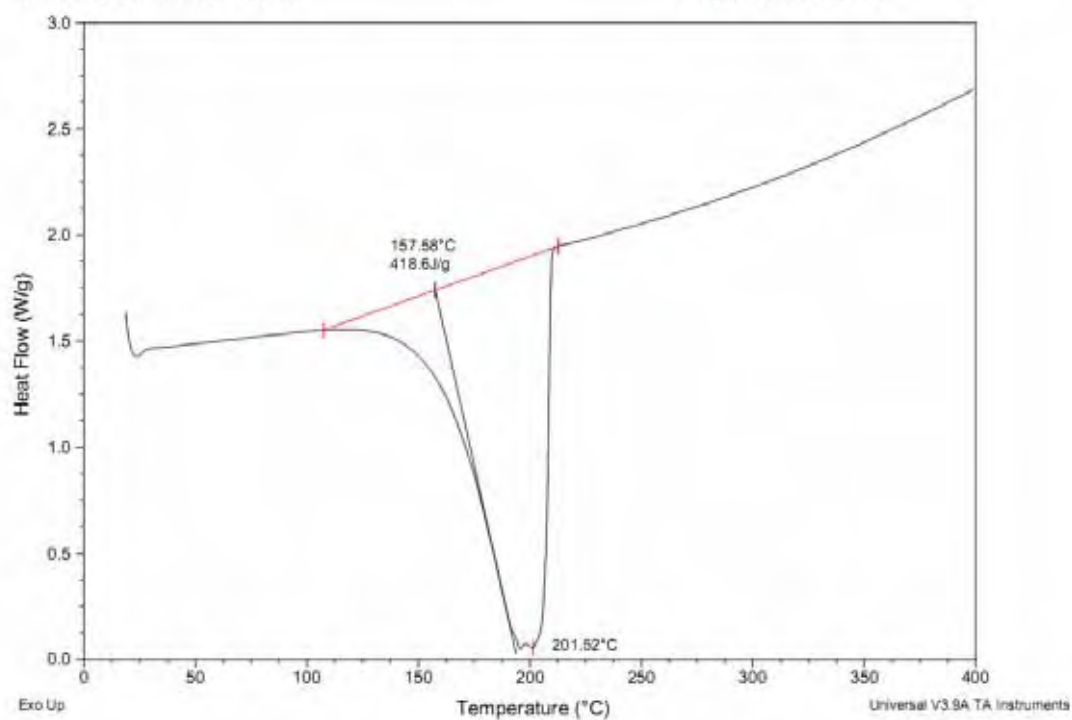
Comment: DSC fluoreno 30-11-2010



Sample: DSC antraceno 01-12-2010
Size: 2.5000 mg
Comment: DSC antraceno 01-12-2010

DSC

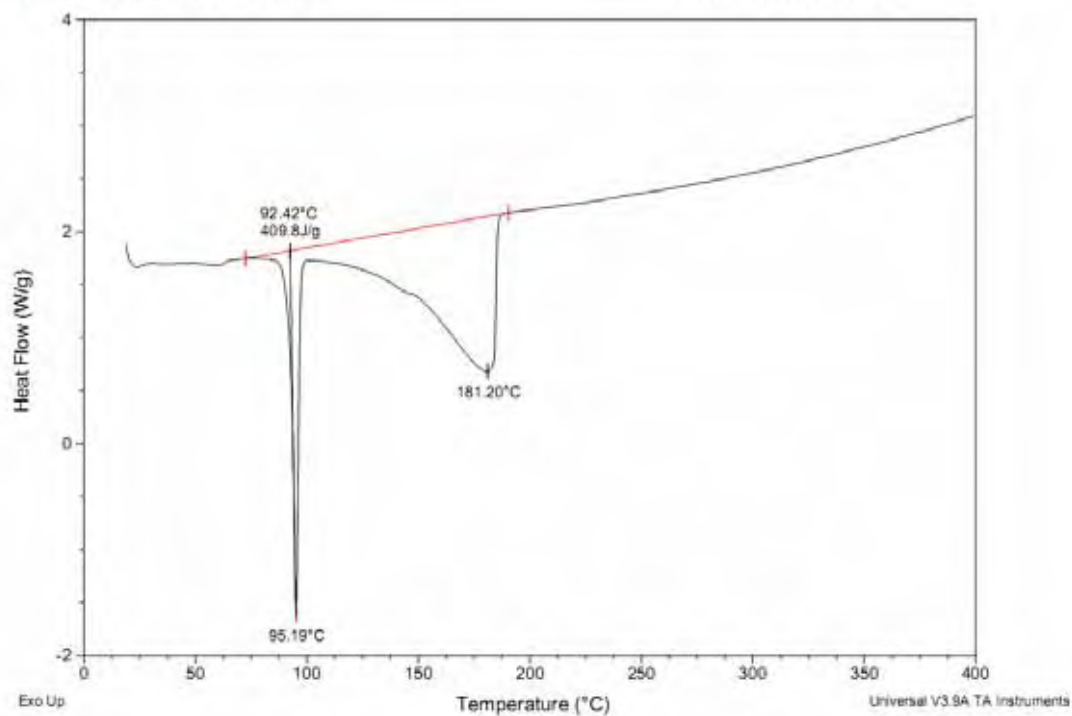
File: C:\...06 antraceno 01-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 1-Dec-10 22:25
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC fenantreno 01-12-2010
Size: 2.1900 mg
Comment: DSC fenantreno 01-12-2010

DSC

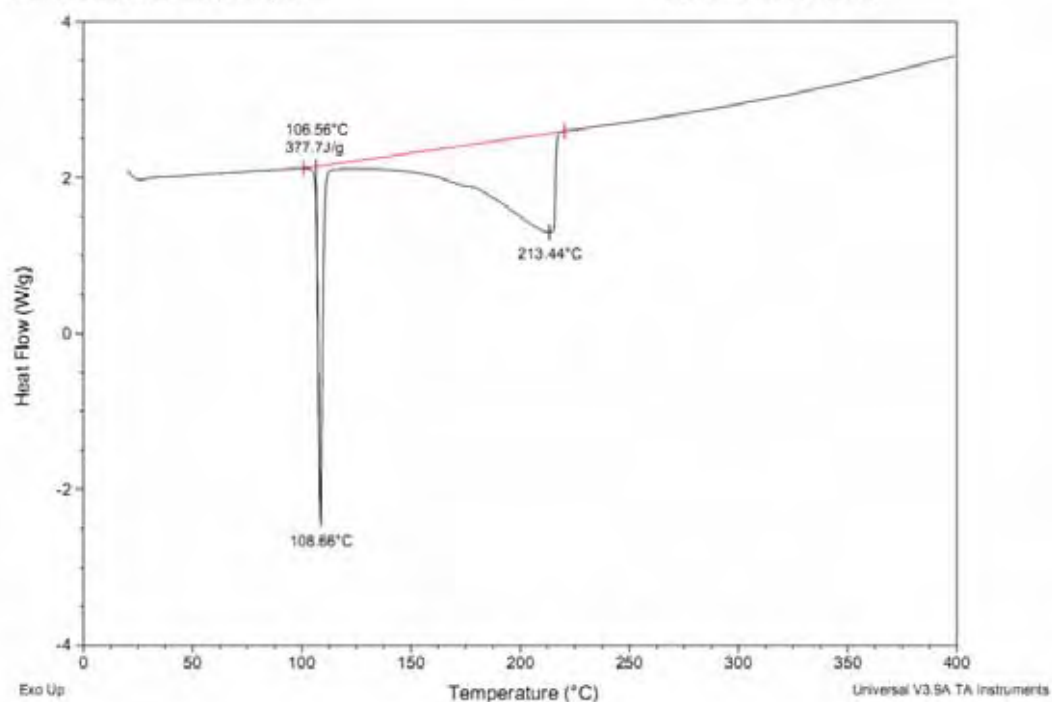
File: C:\...07 fenantreno 01-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 2-Dec-10 00:59
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC fluoranteno 01-12-2010
Size: 1.9600 mg
Comment: DSC fluoranteno 01-12-2010

DSC

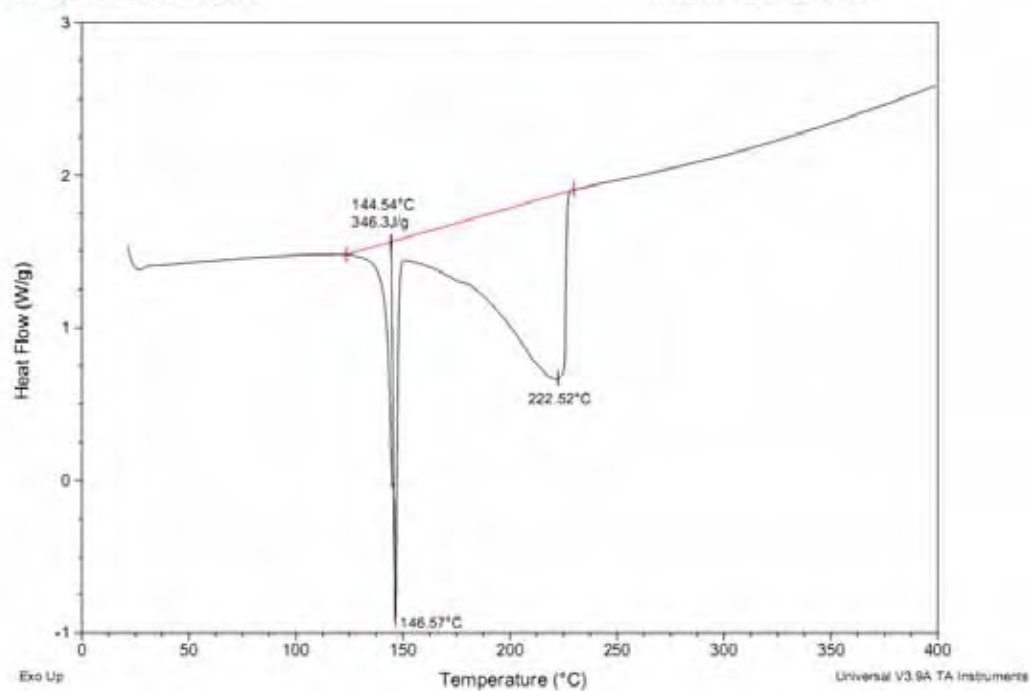
File: C:\...\08 fluoranteno 01-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 2-Dec-10 02:07
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC pireno 02-12-2010
Size: 2.6500 mg
Comment: DSC pireno 02-12-2010

DSC

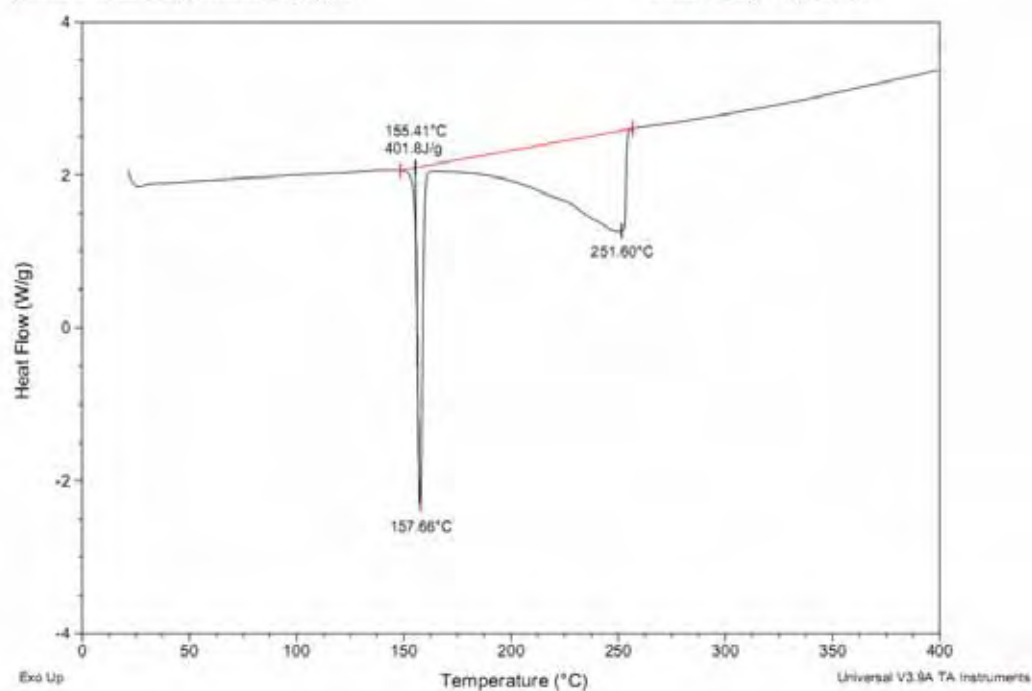
File: C:\...\Padrões\09 pireno 02-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 01:08
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC benzo(a)antraceno 02-12-2010
Size: 1.9900 mg
Comment: DSC benzo(a)antraceno 02-12-2010

DSC

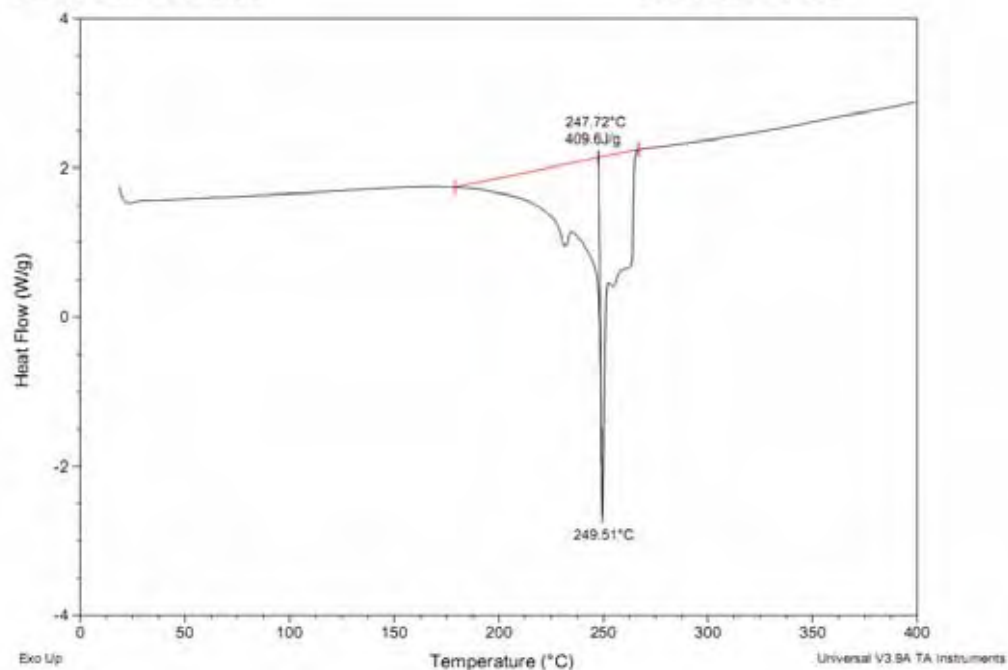
File: ...110 benzo(a)antraceno 02-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 02:18
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC criseno 02-12-2010
Size: 2.3300 mg
Comment: DSC criseno 02-12-2010

DSC

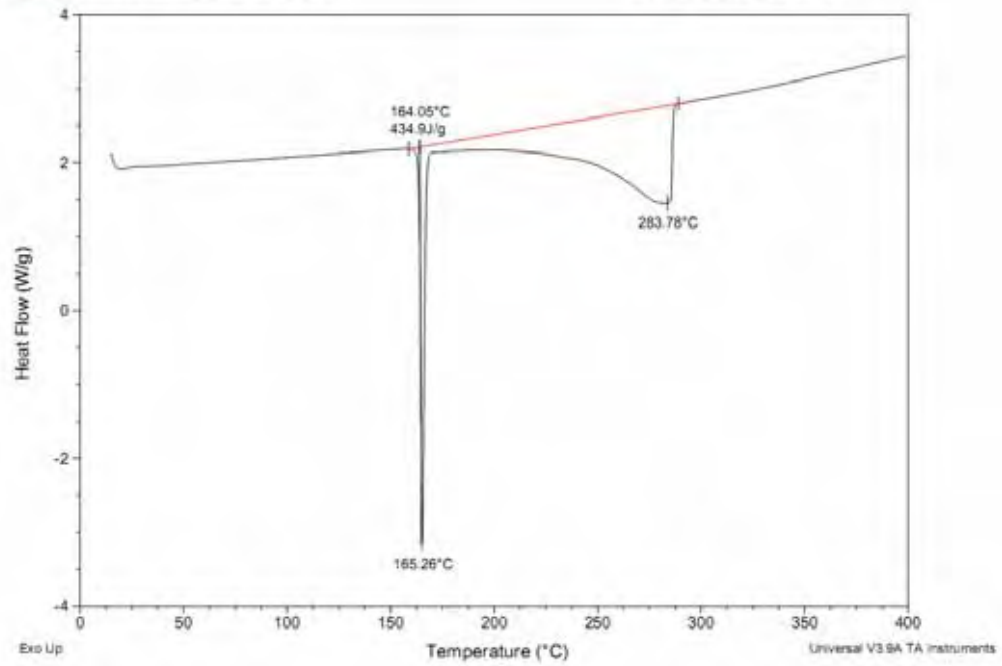
File: C:\...\Padrões\11 criseno 02-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 03:24
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC benz(b)fluoranten 03-12-2010
Size: 1.9300 mg
Comment: DSC benz(b)fluoranten 03-12-2010

DSC

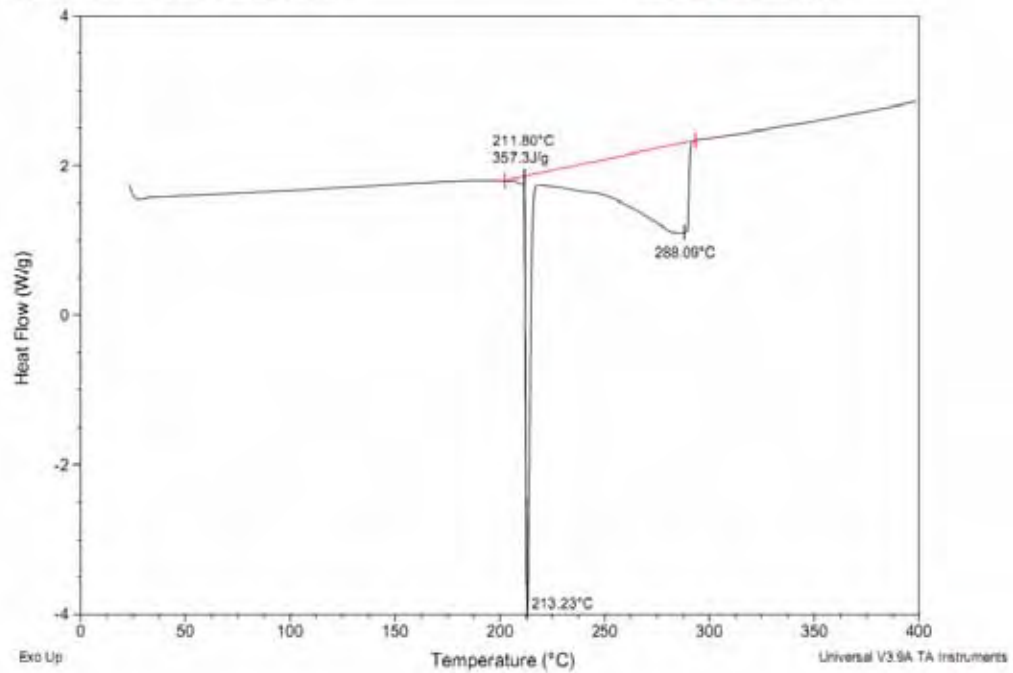
File: 12 benzo(b)fluoranteno 03-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 15:53
Instrument: 2910 DSC V4.4E



Sample: DSC benz(k)fluoranten 03-12-2010
Size: 2.3300 mg
Comment: DSC benz(k)fluoranten 03-12-2010

DSC

File: ...113 benz(k)fluoranten 03-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 17:06
Instrument: 2910 DSC V4.4E

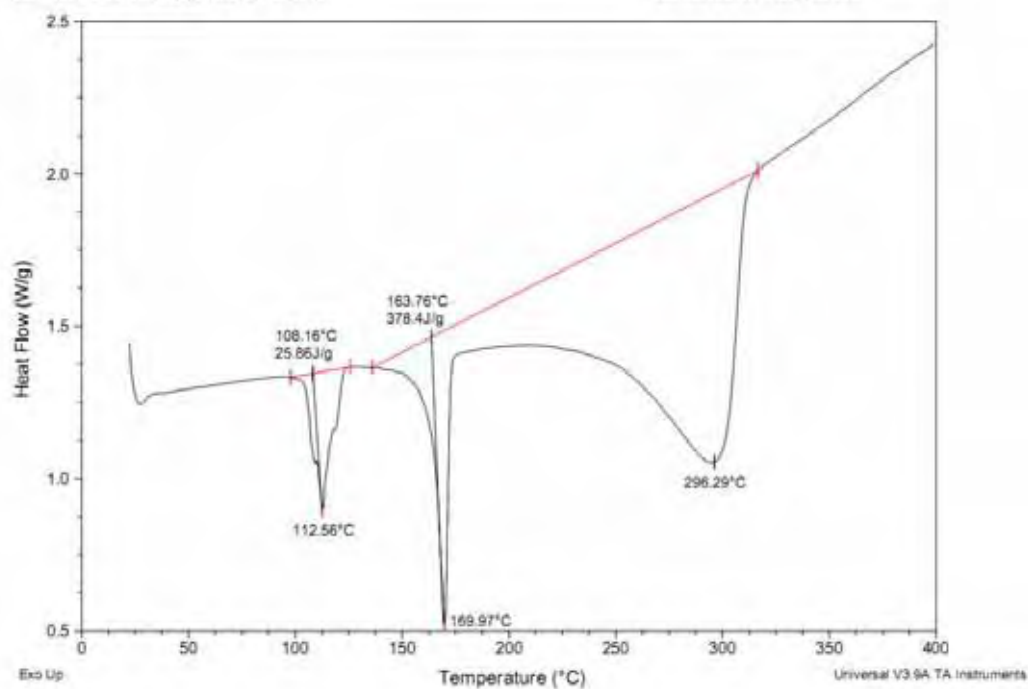


Sample: DSC benz(a)pireno 03-12-2010
Size: 2.8000 mg

DSC

File: C:\14 benzo(a)pireno 03-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 18:17
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Comment: DSC benzo(a)pireno 03-12-2010

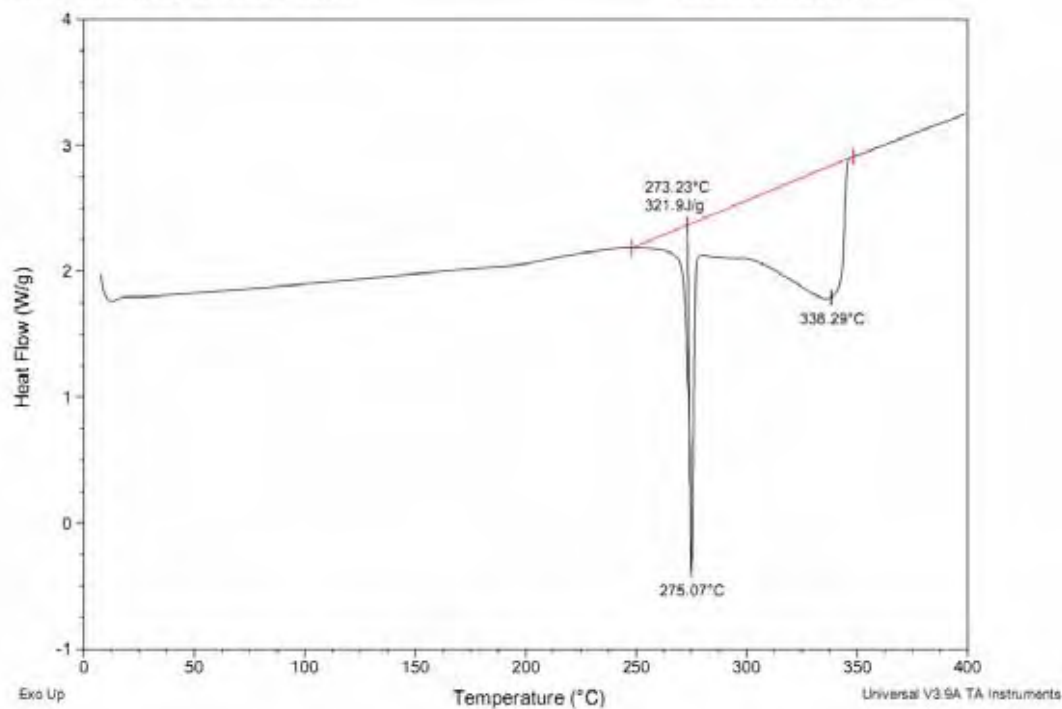


Sample: DSC benz(ghi)perileno 03-12-2010
Size: 2.0400 mg

DSC

File: C:\15 benz(ghi)perileno 03-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 19:38
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Comment: DSC benz(ghi)perileno 03-12-2010

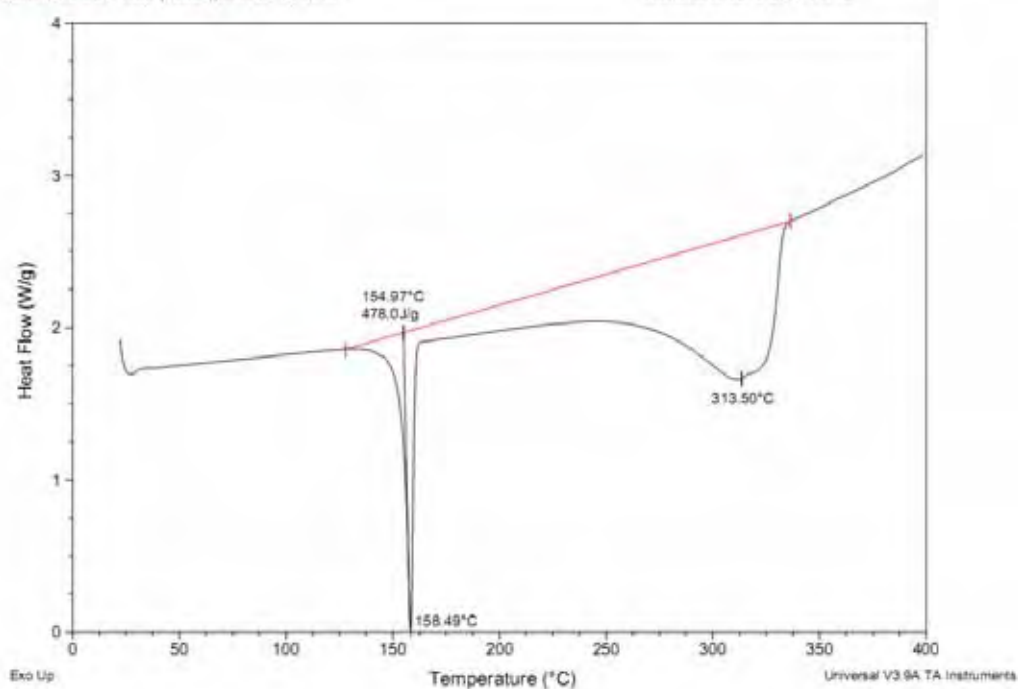


Sample: DSC inden(123cd)piren 03-12-2010
Size: 2.1200 mg

DSC

File: ...16 inden(123cd)piren 03-12-2010.001
Operator: Eric
Run Date: 3-Dec-10 21:04
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Comment: DSC inden(123cd)piren 03-12-2010



Sample: DSC dibenz(ah)antraceno 05-12-10
Size: 1.9700 mg

DSC

File: ...17 dibenz(ah)antraceno 05-12-10.001
Operator: Eric
Run Date: 5-Dec-10 03:20
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Comment: DSC dibenz(ah)antraceno 05-12-10

