



UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Julio de Mesquita Filho"

Instituto de Química de Araraquara
Programa de Pós-graduação em Química



MICHELE DE LIMA SOUZA

**Carbono orgânico solúvel em água no material particulado
de regiões canavieiras do estado de São Paulo**

Araraquara
2011

MICHELE DE LIMA SOUZA

**Carbono orgânico solúvel em água no material particulado
de regiões canavieiras do estado de São Paulo**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel F. Pupo Nogueira

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria L. A. M. Campos

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

S729c Souza, Michele de Lima
Carbano orgânico solúvel em água no material
particulado de regiões canavieiras do estado de São Paulo /
Michele de Lima Souza. – Araraquara : [s.n], 2011
98 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Coorientador: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

1. Química analítica. 2. Cana de açúcar. 3. Sazonalidade.
I. Título.

MICHELE DE LIMA SOUZA

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

Araraquara, 21 de julho de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Raquel F. Pupo Nogueira

Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Andrew G. Allen

Dr. Andrew George Allen
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Adalgiza Fornaro

Profª Drª Adalgiza Fornaro
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP, São Paulo

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome: Michele de Lima Souza
Filiação: Marcílio de Souza e Geny Alves de Lima Souza
Nascimento: 04/07/1985 - Assis Chateaubriand/PR- Brasil

Endereço Profissional

LAPOA- Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Instituto de Química de Araraquara

Rua Prof. Francisco Degni, s/n^o – Araraquara -SP
Quitandinha - Araraquara
CEP: 14800-900, SP – Brasil
Telefone: 16 3301 9600 (ramal 9742)
michelelsouza@gmail.com

Formação Acadêmica/ Titulação

2009-2011

Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista-UNESP-Araraquara, São Paulo.

Título: Carbono orgânico solúvel em água no material particulado de regiões canavieiras do estado de São Paulo

Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Co-orientadora: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2003-2007

Graduação em Bacharelado Química

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Cascavel, Brasil

Título: Construção e avaliação de um calorímetro para atividades didáticas com possíveis aplicações a pesquisa.

Orientador: Reinaldo Aparecido Bariccatti

2005-2006

Iniciação Científica: Estudo de Complexação da Amoxicilina em Ciclodextrina,
Conclusão: dezembro de 2006

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE)

Orientador: Reinaldo Aparecido Bariccatti

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Márcia Regina Simões, Tiago Araujo Costa, Michele Lima Souza, Juliana Cristina Holzbach, Leandro de Bispo Carneiro, Angela Maria Gubiani. Análise físico-química de linguças coloniais comercializadas no município de Toledo, estado do Paraná e comparação com valores fornecidos pelos fabricantes. **Acta Scientiarum Technology**, v.31, p.221 - 224, 2009.
2. R. A. Bariccatti, C. SILVA, M. L. Souza, C. A. Lindino, M. F. ROSA. Degradação hidrolítica e fotoquímica da amoxicilina na presença de beta-ciclodextrina. **Eclética Química**, v.33, p.79 - 84, 2008.
3. Ana Paula Pitarello, Cleber Antonio Lindino, Cristiana da Silva,, Elidia Aparecida Vetter, Michele de Lima Souza,Reinaldo Aparecido Bariccatti. Estudo fotoquímico da dipirona na presença de beta e gama ciclodextrina.. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, v.27, p.171 - 175, 2005.

Últimos trabalhos publicados em anais de congresso

1. Souza, M. L.; Cardoso, A. A.; Allen, A. G.; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Estudo do método de coleta e extração de carbono orgânico solúvel em água presente em aerossol atmosférico de uma região canavieira. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.
2. Maria Lúcia de Arruda Moura Campos; Michele de Lima Souza; Daniely de Godoy Silva; Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Roberta Cerasi Urban; Maria Eugênia Costa Queiroz;Andrew George Allen; Arnaldo Alves Cardoso. Tendência e sazonalidade na concentração de carbono orgânico solúvel na atmosfera rural do estado de São Paulo. In: IV Conferência regional sobre mudanças globais, 2011, São Paulo.
3. Daniely de Godoy Silva; Michele Lima Souza,Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Maria Lúcia de Arruda Moura Campos. Concentração de Carbono Orgânico em Amostras de Água de Chuva de Araraquara-SP. In. 2ª Fase do XXII Congresso de iniciação científica da UNESP, 2010, Marília.
4. Daniely de Godoy Silva; Michele Lima Souza, Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Maria Lúcia de Arruda Moura Campos. Concentração de carbono orgânico em amostras de água de chuva de Araraquara-SP. In. 1ª Fase do XXII Congresso de iniciação científica da UNESP, 2010, Araraquara.
5. Silva, D. G.; M. L. Souza, Nogueira, R. F. P., Campos, M. L. A. M. Remoção de carbono orgânico da atmosfera pela chuva em Araraquara-SP, 2010. In. 33* Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2010, Águas de Lindóia.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela presença suprema e constante em minha vida...

Aos meus pais, por tudo. Por terem me apoiado sempre com amor incondicional em toda minha vida e em todas minhas decisões, amo muito vocês.

À professora Raquel por acreditar em mim e pelo apoio e orientação neste trabalho.

À professora Lúcia Campos pela co-orientação neste trabalho e sugestões sempre muito valiosas.

Ao Andrew pela amizade, e orientação neste trabalho, onde quando tudo parecia não ter resposta você tinha uma explicação, espero que sua estadia no Brasil seja longa

Ao professor Arnaldo pelas contribuições e sugestões durante todo o desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

À Letícia que durante estes dois anos compartilhamos muitas amostragens, discussões sempre muito construtivas a respeito de tantas e tantas dúvidas, foi muito bom trabalhar com você.

À Daniely pela amizade e agradável convivência durante estes dois anos sempre com muita paciência em ensinar tudo no trabalho com água de chuva.

Ao Juliano pela amizade e contribuição no desenvolvimento de parte desse trabalho.

À todos os integrantes do projeto temático pelas reuniões que foram sempre muito construtivas e valiosas para o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Arnaldo e Pedro pelas contribuições valiosas no exame de qualificação.

Aos participantes da campanha Ourinhos, foi uma experiência muito boa trabalhar em campo, e ter a companhia de todos vocês.

À Daniely, Letícia e Roberta por fornecerem seus dados para correlacionar com os dados deste trabalho.

À todos os integrantes do grupo, Daniely, João, Thiago, Flávio e Natacha, e aos ex-integrantes Mariana, Ivonete e Jorge obrigada pelas discussões construtivas em relação ao trabalho, pelo harmonia, carinho e amizade.

Ao todo o pessoal do Paraná que está aqui em Araraquara, Andréia, Andressa, Vanessa, Juliana, Lisinéia, Leandro, Marcelo, Rafael, Adriana, Silvana com a presença de todos vocês os dias são mais alegres, amo muito todos vocês.

Aos amigos do departamento de química analítica, é muito bom ter a companhia e a alegria de todos vocês.

Aos amigos Luciano, João, Mariana, Luis, Mauricio, Elaine, Viviane, Andreice, Franciele, Rodrigo, Glauce, Edianara, Paulo, vocês são muito especiais.

E por fim, não menos importante...

À minha família, que mesmo de longe sempre esteve presente e na torcida...

Minhas irmãs Josiane e Susane e meu cunhado Ademir, por sempre me apoiarem e incentivaram a seguir em frente, na busca de meus objetivos. Obrigada por todo amor, carinho e amizade, amo muito vocês.

Ao Bruno, por todo amor, carinho e compreensão, você é muito especial, obrigada por tudo.

As minhas queridas amigas de república Juliana Gubiani e Lisinéia Zanardi, obrigado pela amizade, apoio, pela maravilhosa convivência, e pela alegria que sempre esteve presente em nossa casa.

“... Bom mesmo é ir à luta com determinação,
abraçar a vida com paixão,perder com classe
e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence
a quem mais se atreve...
E a vida é muito para ser insignificante...”

Charles Chaplin

RESUMO

A cultura de cana de açúcar está em contínua expansão no Brasil, principalmente no estado de São Paulo, devido à alta demanda por etanol. Grande parte da colheita é feita após a queima da palha da cana de açúcar que resulta em uma alta emissão de compostos orgânicos e inorgânicos para a atmosfera. Algumas das partículas emitidas a partir da queima da biomassa são solúveis em água e podem atuar de forma direta na formação de núcleos de condensação de nuvens. O estudo da composição química do aerossol atmosférico auxilia na compreensão da sua capacidade de nucleação de nuvens e sua influência nas mudanças climáticas. O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração de carbono orgânico solúvel em água (COSA_T) no aerossol coletado na cidade de Araraquara e Ourinhos, estado de São Paulo. Na cidade de Araraquara as amostragens foram feitas durante o período de safra de abril a novembro de 2010 de entressafra, de dezembro a março de 2011. A concentração média de COSA_T no aerossol coletado durante a safra da cana de açúcar em Araraquara foi de $15,2 \pm 10,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (n=108) e na entressafra $5,58 \pm 2,83 \mu\text{g m}^{-3}$ (n=34). Na época de safra, as concentrações de COSA_T no aerossol foram tão elevadas quanto na Amazônia, região notoriamente conhecida pela elevada queima de biomassa. Estes resultados sugerem que a queima da palha da cana de açúcar contribui consideravelmente para a formação de partículas contendo elevado conteúdo de carbono orgânico solúvel em água. Um sistema de amostragem com dois filtros em série foi utilizado a fim de avaliar a influência de adsorção de gases orgânicos solúveis em água que ficam retidos no filtro. O sistema de amostragem de pequeno volume e de grande volume não mostraram uma boa correlação entre as concentrações de COSA_T, que pode ser atribuída à diferente retenção de compostos voláteis nos dois sistemas. As concentrações de COSA_T determinadas em amostras de aerossol da atmosfera de Ourinhos apresentaram correlações significativas com as partículas de maior diâmetro. As concentrações de açúcares totais mostraram uma boa correlação com a concentração de levoglucosano, um carboidrato usado como marcador atmosférico para queima de biomassa. A correlação entre COSA e os gases ozônio, dióxido de nitrogênio e monóxido de nitrogênio mostrou a importância das fontes locais de queima de biomassa e das reações fotoquímicas. A comparação da concentração de COSA_T no aerossol mostrou uma dependência elevada da sazonalidade.

Palavras-chave: Aerossol, Carbono orgânico solúvel em água, sazonalidade, queima de palha de cana de açúcar.

ABSTRACT

Crops of sugar cane is in continuous expansion in Brazil, mainly in São Paulo state, due to high demand for ethanol. Much of the harvest is done after the burning of sugar cane straw leading to a high emission of organic and inorganic compounds into the atmosphere. Some of the particles emitted from biomass burning is water soluble and can act directly in the formation of cloud condensation nuclei. The study of the chemical composition of atmospheric aerosols helps in the understanding of the ability of nucleation of clouds and their influence on climate change. The objective of this study was to determine the concentration of water-soluble organic carbon (COSA) in aerosol collected in the city of Araraquara and Ourinhos in the state of São Paulo. In the city of Araraquara samplings were made during the harvest period from April to November 2010 and non-harvest period from December to March 2011. The average concentration of COSA_T in aerosol collected during the sugar cane harvest in the atmosphere of Araraquara was $15.2 \pm 10.6 \mu\text{g m}^{-3}$ (n = 108) and after the harvest $5.58 \pm 2.83, \mu\text{g m}^{-3}$ (n = 34). At the time of harvest, the concentrations of COSA_T in aerosol were as high as in the Amazon, a region notoriously known for high biomass burning. These results suggest that the burning of sugar cane straw contributes significantly to the formation of particles containing high content of water-soluble organic carbon. A sampling system with two filters in series was used to assess the influence of adsorption of water-soluble organic gases that are retained in the filter. The sampling system of small volume and high volume did not show a good correlation between the concentrations of COSA, which can be attributed to different retention of volatile compounds in both systems. The concentrations of COSA determined in samples of atmospheric aerosol in Ourinhos showed significant correlation with the larger diameter particles. Concentrations of total sugars showed a good correlation with the concentration of levoglucosan, a carbohydrate used as an atmospheric marker for biomass burning. The correlation between COSA_T and gases such as ozone, nitrogen dioxide and nitrogen monoxide showed the importance of local sources of biomass burning and photochemical reactions. The comparison of the concentration of COSA_T in aerosol showed a high dependence of seasonality

Keywords: Aerosol, water-soluble organic carbon, seasonal, straw burning of sugar cane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de distribuição de aerossóis atmosféricos, principais fontes de processos envolvidos na inserção de massa em cada modalidade, e os principais mecanismos de remoção (extraído de Rocha et al., 2009).	21
Figura 2- Produção de cana de açúcar (milhões de toneladas) no Brasil e em São Paulo no período de 1990-2009 (União da Indústria, 2011)	26
Figura 3- Esquema dos principais produtos de decomposição da pirólise ($T > 300^{\circ}\text{C}$) da celulose (extraído de Simoneit et al., 1999)	28
Figura 4- Localização dos sítios de amostragens.	34
Figura 5- Foto das instalações de amostragem em Araraquara	35
Figura 6 - Foto das instalações de amostragem em Ourinhos-SP, Campus experimental da UNESP	36
Figura 7 - a) Medidores de velocidade e direção do vento, intensidade radiação de luz, temperatura e umidade. b) pluviômetro.	38
Figura 8 – Suporte de filtro usado em amostrador de pequeno volume.	38
Figura 9 – Suporte de filtro com membranas que correspondem ao branco (a), período diurno (b) e período noturno (c).	39
Figura 10 - Sistema de amostradores de pequeno volume com proteção contra a chuva.	40
Figura 11 - a) Amostrador de grande volume. b) Membrana de branco. c) Membrana após amostragem de material particulado total.	42
Figura 12 - Sistema utilizado para a determinação de gases adsorvidos na membrana	45
Figura 13 - Concentração de CO_{SA_T} no material particulado com amostragens de 12 horas (08:00 - 20:00 e 20:00 - 08:00) e 24 horas na cidade de Ourinhos	55
Figura 14- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), umidade (%) durante o mês de agosto de 2010 na cidade de Ourinhos, segundo a estação do INMET.	56
Figura 15 - Concentração de carbono orgânico solúvel em água total no material particulado em Ourinhos, no período diurno (10:30-16:00) e noturno (20:00-06:30). A amostragem diurna no dia 16 foi das 10:30 até às 19:00, e a noturna das 19:00 às 06:30.	57
Figura 16 -Número de partículas de $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ e partículas de $0,5 - 1,0 \mu\text{m}$ no dia 16 de agosto de 2010 em Ourinhos- SP, no período das 10:30 às 21:00.	58
Figura 17 - Concentração de CO_{SA_T} no material particulado de Araraquara no período diurno (10:00 - 16:30 horas) e no período noturno (20:00-06:30 horas) em amostrador de pequeno volume ($n=142$).	59
Figura 18 - Concentração de CO_{SA} no material particulado na safra ($n=108$) e na entressafra ($n=34$), durante o período diurno e noturno em Araraquara.	60
Figura 19 - Variação da média mensal da concentração de CO_{SA_T} e seu desvio padrão e o número de focos de queimadas durante o período de maio de 2010 a março de 2011.	61

Figura 20 - Correlação entre a concentração de COSA _T e o número de partículas de diâmetro 3,0 – 5,0 µm para as amostragens de Ourinhos. a) no período diurno (n=20), e b) no período noturno (n=20).	64
Figura 21 - Concentração de COSA identificados durante o dia e noite no material particulado e do material adsorvido como gás em Araraquara, de outubro de 2010 a março de 2011.....	71
Figura 22 - Concentração média de COSA e desvio padrão no período de safra e entressafra em relação ao material particulado e ao material adsorvido como gás, nas amostras coletadas em Araraquara.	72
Figura 23 - Concentração média de COSA e desvio padrão no período diurno e noturno da em relação ao material particulado e ao material adsorvido como gás, nas amostras coletadas em Araraquara.	73
Figura 24 - Concentração de COSA no período de agosto de 2010 em Ourinhos – SP coletado com amostrador de grande volume (n=27). Dia (10:00-16:30 horas); noite (20:00-06:30 horas).	74
Figura 25 - Curva analítica do derivado de Levoglucosano em solução de antrona. As barras se referem ao desvio padrão da análise em triplicata.	76
Figura 26 - Concentração de açúcares totais em amostras de material particulado de amostrador grande volume em agosto de 2010 em Ourinhos.	77
Figura 27 – Correlação entre levoglucosano e açúcares totais no mês de agosto em Ourinhos-SP.....	79
Figura 28 - Correlação entre COSA _T em amostras de material particulado coletadas por dois sistemas distintos. A linha tracejada indica uma correlação perfeita e linha vermelha a melhor reta obtida entre os dados.....	81
Figura 29 - Distribuição das partículas analisadas pelo contador ótico na presença e na ausência do amostrador de pequeno volume.....	82
Figura 30 - Comparação da concentração média de COD na água de chuva e COSA _T no material particulado nos períodos de safra e entressafra na cidade de Araraquara- SP.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de cana de açúcar em 2008 dos principais países produtores (Food and Agricultura, 2011).....	25
Tabela 2- Concentração de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em água de diferentes purificadores. As amostras foram analisadas em triplicata (n=3)	49
Tabela 3- Concentração de COSA nos extratos aquosos de diferentes membranas e desvio padrão relativo (DPR)	50
Tabela 4 - Concentração de COSA em extratos aquosos de membranas de fibra de quartzo e fibra de vidro não calcinadas, recém calcinadas, e armazenadas após calcinação.....	52
Tabela 5 - Comparação dos procedimentos de extração de COSA por ultrassom e vórtice.....	53
Tabela 6 - Concentração de COSA no material particulado provenientes de alguns sítios de amostragem	63
Tabela 7 - Correlações de $COSA_T$ em função do número de partícula para cada faixa de tamanho de diâmetro específico	65
Tabela 8 - Correlações entre a concentração de $COSA_T$ e os diferentes gases	67
Tabela 9 - Concentração de COSA de diferentes membranas e amostras de material particulado coletados em julho de 2010. Cada membrana foi sub-dividida em 4 partes (n=4) e submetidas separadamente ao processo de extração	69
Tabela 10 - Teste de recuperação do padrão de levoglucosano	77
Tabela 11 - Correlações entre os traçadores de queima de biomassa e $COSA_T$ no material particulado em agosto 2010 em Ourinhos-SP	79

LISTA DE ABREVIATURAS

COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CI	Carbono Inorgânico
CO	Monóxido de Carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COSA	Carbono Orgânico Solúvel em Água
CT	Carbono Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DPR	Desvio Padrão Relativo
FAO STAT	Food and Agriculture Organization of the United Nations
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPMET	Instituto de Pesquisas Meteorológicas
LD	Limite de Detecção
LIDAR	Light Detection and Ranging
LQ	Limite de Quantificação
TOC	Total Organic Carbon
NO	Monóxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
O ₃	Ozônio
PTFE	Politetrafluoretileno
PTS	Particulado Total em Suspensão
SODAR	Sonic Detection and Ranging
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNICA	União da indústria de Cana de açúcar
WSOC	Water Soluble Organic Carbon

SUMÁRIO

1.1 Composição química da atmosférica e poluição	16
1.2 Aerossol atmosférico	18
1.3 Propriedades e composição química do material particulado	21
1.4 Compostos orgânicos na atmosfera	22
1.5 Queima de biomassa	24
1.6 Marcadores de queima de biomassa	27
1.7 Efeito dos aerossóis sobre o clima e a saúde	30
1.8 Efeito dos aerossóis na formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN)	31
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Local de estudo	34
3.2 Amostragem e equipamentos	35
3.2.1 Sítio de amostragem em Araraquara	35
3.2.2 Sítio de amostragem em Ourinhos	36
3.3 Obtenção de dados meteorológicos	37
3.4 Procedimento de amostragem	38
3.4.1 Procedimento de amostragem com amostrador de pequeno volume	38
3.4.2 Amostragens com o amostrador de grande volume	41
3.5 Descontaminação da vidraria	42
3.6 Extração de carbono orgânico solúvel em água total (COSA _T) presente no material particulado	42
3.6.1 Extração de COSA _T nas amostras coletadas em amostrador de pequeno volume	42
3.6.2 Extração de COSA total nas amostras coletadas no amostrador de grande volume	43
3.7 Determinação de COSA	43
3.8 Determinação da concentração de COSA adsorvido como gás nas amostragens de material particulado	44
3.9 Determinação de açúcares totais	46
3.9.1 Teste de recuperação	47
3.9.2 Extração e determinação do açúcar total nas amostras	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Avaliação da qualidade de água purificada	49
4.2 Avaliação do branco das membranas de nitrato de celulose, fibra de quartzo e fibra de vidro	50
4.3 Avaliação dos procedimentos de extração de COSA por ultrassom e vórtice	52
4.4 Estratégia de amostragem de material particulado	54
4.5 Concentração de COSA _T total no material particulado de Ourinhos	55
4.6 Concentração de COSA _T no material particulado de Araraquara	58
4.7 Correlações entre COSA _T e tamanho de partícula	63
4.8 Correlações entre COSA e gases atmosféricos	65
4.9 Avaliação da retenção de gases nas amostragens de material particulado	68
4.9.1 Concentração de gases orgânicos retidos no filtro	70

4.10 Concentração de CO_2 em amostras provenientes de amostrador grande volume.....	73
4.11 Determinação de açúcar total no material particulado	74
4.12 Açúcares totais no material particulado.....	77
4.13 Comparação dos sistemas de amostragem pequeno volume e grande volume	80
4.14 Efeito da sazonalidade na concentração de carbono orgânico em água de chuva e material particulado	83
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS.....	88

INTRODUÇÃO

1.1 Composição química da atmosférica e poluição

A atmosfera é composta de várias camadas, dentre elas a troposfera é a única que faz contato direto com a superfície, e é considerada a de maior interesse em relação ao estudo de poluição do ar. Porém, nas últimas décadas a estratosfera vem chamando atenção devido a emissões antrópicas provenientes da troposfera que causam alteração na camada de ozônio, responsável pela filtração da maior parte da radiação ultravioleta (Rocha et al., 2005).

Os gases majoritários como o nitrogênio (78,1%) e o oxigênio (20,9%) compõem cerca de 99% da atmosfera. Uma porção menor do que 1% compreende gases traços como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, ozônio, hidrogênio, óxido de nitrogênio, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre. O vapor de água é o componente particularmente mais variável na atmosfera, reside praticamente na troposfera média e baixa. Sua variação nos trópicos pode corresponder a 1% nos desertos e regiões polares e pode chegar até 4% na troposfera baixa (Singh, 1995).

Os gases majoritários permanecem relativamente constantes, porém a porcentagem de algumas espécies dos gases traços próximo à superfície da Terra tem aumentado. Os gases traços compreendem uma variedade de gases e muitos encontram-se em nível de partes por trilhão, mas ainda podem ter efeitos significativos no ambiente tendo importante participação nos processos atmosféricos. O dióxido de carbono (CO_2) representa 0,04% da atmosfera e tem importante participação na fotossíntese, porém a emissão de dióxido de carbono por ações antrópicas proveniente da queima de combustíveis fósseis e mudanças quanto ao uso da terra (desmatamentos e queimadas, principalmente) constituem importantes alterações nos estoques naturais de carbono e tem um papel fundamental na mudança do clima (Singh, 1995; Salby, 1996; Nascimento, 2010).

A atmosfera mantém em suspensão partículas que são denominadas aerossóis que inclui uma mistura de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a 100 μm . Essas partículas provenientes de fontes

naturais ou antrópicas influenciam fortemente o balanço radiativo da atmosfera e o clima (Alves, 2005; Artaxo et al., 2006). Portanto, a atmosfera é formada por gases e partículas, e constitui o principal meio de transporte e depósito para os compostos orgânicos e inorgânicos provenientes de fontes naturais ou antrópicas (Artaxo et al., 2006; Alves, 2005; Ram e Sarin 2010).

O impacto das emissões na atmosfera depende das fontes de emissão, como também de fatores climáticos e topográficos. As emissões antrópicas vêm provocando efeitos adversos ao meio atmosférico, que por sua vez podem gerar efeitos agudos de poluição do ar, caracterizados por eventos de curta duração, mas que resultam em graves consequências.

Segundo a resolução nº3 Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (1990), define-se poluente atmosférico como: “qualquer forma de material ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que tornem ou possam tornar o ar impróprio; inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, a fauna e flora; prejudicial a segurança ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade.”

A interação entre as fontes de emissões de poluentes e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores. A determinação da qualidade do ar é feita em geral, por um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância como fator de poluição.

O índice de qualidade do ar é determinado por alguns poluentes consagrados universalmente: partículas totais em suspensão; fumaça; partículas inaláveis; dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. A razão da escolha destes parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada à maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente e à saúde de acordo com a resolução CONAMA nº3 de 28/06/1990.

Dentre estes, as partículas em suspensão são uma das principais contribuições para a poluição ambiental, são encontradas em diferentes tamanhos e produzidas por uma variedade de fontes, que inclui combustões incompletas,

indústrias, construções, ressuspensão de solo, aerossol marinho, atividades vulcânicas e queima de biomassa (Artaxo, et al., 2006).

As partículas menores possuem uma maior mobilidade e um maior potencial para causar problemas à saúde e atuam como veículo de entrada no organismo de outros poluentes adsorvidos pelo próprio aerossol na sua superfície (Querol et al., 2004; Fang et al., 2004; Carvalho-Oliveira et al., 2005).

1.2 Aerossol atmosférico

Segundo a discussão apresentada por Alves (2005), o interesse científico pelos aerossóis atmosféricos (ou material disperso no ar) teve início no século XVII, na era do Iluminismo, onde meteorologistas reconheceram as múltiplas influências que os aerossóis exercem na precipitação, na visibilidade atmosférica e no balanço térmico e radiativo.

Desde então, é crescente a preocupação com a qualidade do ar atmosférico decorrente do intenso desenvolvimento urbano, industrial, do crescimento populacional, aumento da frota veicular e queima de biomassa que reflete entre outras coisas em mudanças no clima e efeitos à saúde.

A composição dos aerossóis atmosféricos depende de fontes locais e externas. Este material é constituído de uma mistura de classes de compostos que incluem alifáticos, aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos e nitratos (Kalaitzoglou et al., 2004; Kavouras et al., 1999).

Várias teorias surgiram para explicar a origem dos aerossóis atmosféricos, processos de formação, deposição e propriedades físico-químicas. Posteriormente, surgiram trabalhos referentes à distribuição dos aerossóis separados em classes de tamanho.

As partículas podem ser classificadas pelo seu tamanho, ou seja, seu diâmetro aerodinâmico. As seguintes descrições são usadas: aerossóis com diâmetro superior a 2,0 μm podem ser denominadas de partículas grandes ou modo de sedimentação; aerossóis com diâmetro inferior a 2 μm são partículas finas que são subdivididas entre 0,1 a 2 μm denominadas intervalo de acumulação, e as

partículas com diâmetros menores que 0,1 µm partículas ultra-finas ou núcleos de Aitken (**Figura 1**) (Rocha et al., 2009).

As partículas finas geralmente são formadas por processos de condensação de vapores de baixa volatilidade e coagulação de partículas menores, e as partículas grossas são produzidas por indústrias, construção dentre outros e são removidas da atmosfera normalmente por sedimentação e chuva (Paterlini, 2007).

A nucleação é o processo que ocorre quando moléculas gasosas se juntam formando aglomerados. Se o raio deste aglomerado atingir um raio crítico, o aglomerado se torna estável originando uma partícula. A coagulação ocorre quando duas partículas colidem e se juntam formando uma partícula maior, havendo, portanto uma redução em número, mas uma conservação em massa das partículas na atmosfera (Ynoue, 2004).

As partículas pertencentes aos núcleos de Aitken devido à sua alta reatividade química e física têm curto tempo de residência e estes compostos são incorporados às partículas do modo de acumulação, que corresponde a parte significativa de massa do aerossol. As principais fontes do núcleo de Aitken são os processos de combustão e nucleação homogênea inclusive de precursores naturais. As partículas grossas possuem baixa concentração em termos de número, mas grande contribuição em massa e são geradas principalmente por processos mecânicos. Devido a estas propriedades das partículas grossas elas não conseguem se aglomerar e são rapidamente removidas por processos de sedimentação (Nascimento, 2010).

A classificação mais simples dos aerossóis se dá pela sua origem e processos de formação como primários ou secundários (Alves, 2005). Partículas orgânicas e inorgânicas podem ser emitidas diretamente para a atmosfera denominadas partículas de fontes primárias, e as de fontes secundárias formadas em reações químicas pelos compostos em fase gasosa. Ambos os aerossóis primários e secundários podem ser de origem antrópica ou natural. As contribuições relativas dessas duas fontes dependem dos locais de emissão, meteorologia e condições químicas e atmosféricas da região. Dependendo do tipo de formação, os

aerossóis podem ser limitados à região geográfica ou eventualmente, transportados para longas distâncias (Jacobson et al., 2000).

O material particulado primário é proveniente principalmente dos processos de combustão, sendo que importantes fontes de emissão incluem queima de biomassa, emissão veicular e fontes industriais, e em regiões menos impactadas a nucleação homogênea de precursores gasosos naturais pode predominar. Partículas secundárias podem ser produzidas por oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (COV) emitidos por fontes naturais ou antrópicas e reações envolvendo precursores inorgânicos (Paterlini, 2007).

As partículas secundárias resultam dos mecanismos de conversão gás-partícula. Os aerossóis de sulfato são formados pela oxidação de dimetil sulfeto emitido pelos processos biológicos, vulcões ou pela transformação deste e de outros compostos resultantes de atividades antrópicas, a dióxido de enxofre, e posteriormente a ácido sulfúrico (Alves, 2005).

Os aerossóis de nitrato resultam da oxidação de NO_x e neutralização de NH_3 emitidos naturalmente ou de atividades antrópicas. Os aerossóis orgânicos são também formados por processos de condensação de compostos voláteis emitidos pelas plantas, meios que envolvem queima de combustível e indústrias (Alves, 2005).

O monitoramento de poluentes na atmosfera é medido pela quantificação das principais substâncias poluentes presentes no ar por meio dos indicadores de qualidade do ar que são compostos ou elementos como chumbo e metais traço encontrados na atmosfera. A utilização de marcadores emitidos por fontes específicas é importante por indicar a fonte de emissão e sua contribuição nos níveis de poluição.

Uma das principais fontes de emissão de material particulado na atmosfera de regiões tipicamente canavieiras do Brasil é a queima de biomassa pois a queima da palha da cana de açúcar na época de safra (abril- novembro) ainda é muito praticada.

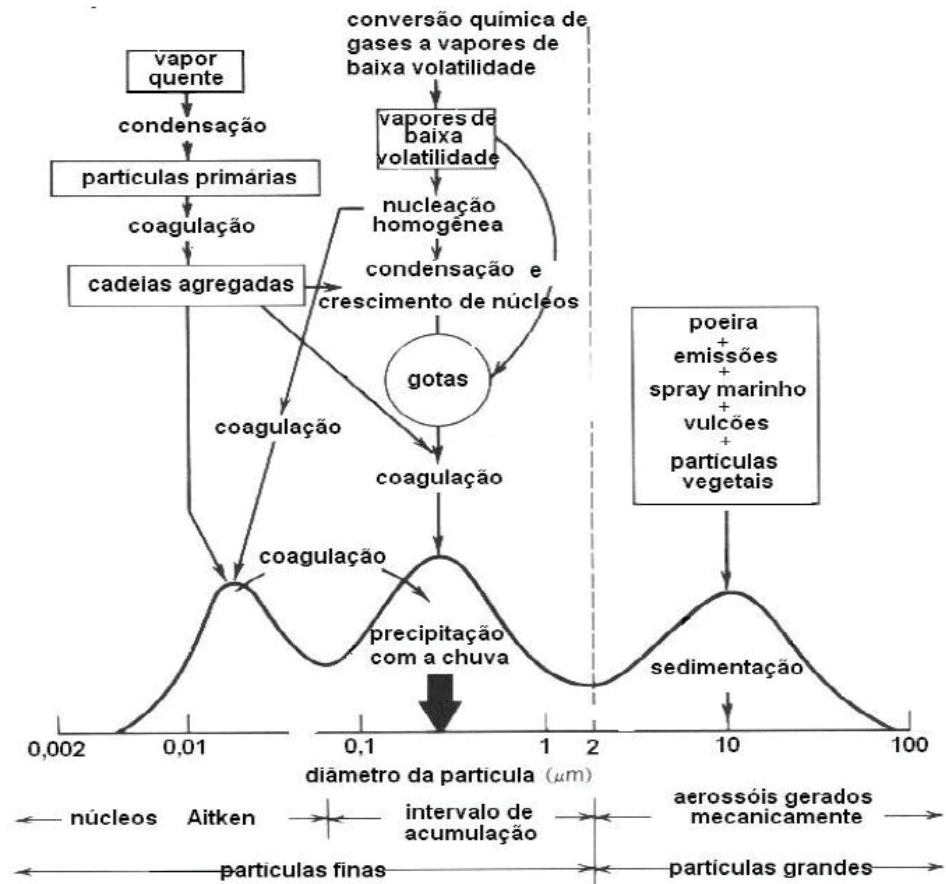


Figura 1 – Esquema de distribuição de aerossóis atmosféricos, principais fontes de processos envolvidos na inserção de massa em cada modalidade, e os principais mecanismos de remoção (extraído de Rocha et al., 2009).

Medidas de redução de emissão de poluentes para a atmosfera vêm sendo tomadas por meio da secretaria do meio ambiente, para eliminar totalmente a prática da queima da palha da cana de açúcar no estado de São Paulo. Porém, a cana de açúcar ainda continuará a ser queimada no restante do país, e o “bagaço” continuará a ser queimado em usinas de geração de energia.

1.3 Propriedades e composição química do material particulado

A caracterização do material particulado é muito importante para identificar suas fontes e a contribuição de sua composição principalmente no que se diz respeito à saúde pública. Para isso se faz necessário o monitoramento contínuo dos aerossóis atmosféricos.

A composição do aerossol nos grandes centros urbanos é altamente complexa, pois são provenientes de diversas fontes que liberam grande quantidade de poluentes para a atmosfera. Segundo Castanho e Artaxo (2001) em estudo realizado na região metropolitana de São Paulo em 1997 foi possível constatar que nas partículas finas, a composição mostrou-se dividida em diferentes grupos sendo que 28% originou-se de emissão veicular, 25% de ressuspensão do solo, 18% de uso de óleo combustível, 23% de sulfatos e 5% de emissões industriais. Para as partículas grossas a distribuição é menos complexa compreendendo 75% de ressuspensão de solo, 14% de emissões industriais e 11% de aerossol marinho.

Segundo Stanier et al. (2004), as concentrações de partículas na área rural da Pensilvânia foi em média cerca de duas a três vezes menor do que na área urbana, uma vez que a área rural não é tão impactada pelo tráfego de veículos e as concentrações encontradas são comparáveis as encontradas em estudos de amostragem similares na Europa do Norte.

Na Amazônia a queima de florestas é uma das principais fontes de material particulado e emissões gasosas para a atmosfera. As partículas de aerossóis emitidos em regiões tropicais com queima de biomassa são ativas como núcleos de condensação de nuvens e exercem uma forte influência sobre as concentrações e tamanhos de gotículas de nuvem (Artaxo et al., 1993).

1.4 Compostos orgânicos na atmosfera

Os aerossóis de fonte primária constituídos de carbono representam uma mistura de compostos inorgânicos, carbono orgânico, e carbono elementar. O carbono elementar e carbono orgânico constituem em parte produtos primários de origem antrópica. Porém, outra parte do carbono orgânico é resultante da condensação de moléculas orgânicas sobre a superfície de partículas durante a permanência destas na atmosfera (Alves, 2005).

As principais fontes de aerossóis constituídos de carbono são a queima de biomassa, de combustíveis fósseis e pela oxidação atmosférica de compostos orgânicos voláteis (COV), biogênica ou antropogenicamente produzidos. Outras

fontes primárias de aerossóis em geral são poeiras provenientes de revolvimento dos solos nas atividades agrícolas, emissões vulcânicas que são fontes esporádicas de partículas e compostos sulfurosos para a atmosfera, partículas de sal marinho, partículas resultantes de atividades industriais e partículas biogênicas de componentes vegetais e matéria húmica (Alves, 2005).

Os trabalhos de Campos et al. (2007) e Coelho et al. (2008) demonstraram que nas cidades de Araraquara e Ribeirão Preto há uma importante fonte regional de carbono orgânico para a atmosfera. As médias das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) nas chuvas da época de safra foram cerca de duas vezes maiores que aquelas da época da entressafra. Além disso, as médias da concentração de COD na época de safra foram cerca de duas vezes mais elevadas que aquelas observadas nas chuvas da Amazônia Central (Williams et al., 1997), e cerca de seis vezes mais elevadas que em Piracicaba, uma cidade com elevada produção canavieira (Lara et al., 2001). Esse elevado conteúdo de carbono orgânico dissolvido na chuva é reflexo da composição do aerossol atmosférico.

Na remoção das substâncias presentes na atmosfera, é importante considerar os processos de deposição úmida, configuração topográfica e ainda os fatores meteorológicos (ventos, temperatura, umidade relativa, intensidade de radiação solar, intensidade de chuva dentre outros), que contribuem para o evento.

As partículas finas são geralmente formadas por processos de condensação de vapores de baixa volatilidade e coagulação de partículas menores. As partículas grossas são usualmente produzidas por processos mecânicos como vento e erosão. As partículas finas e grossas são removidas da atmosfera normalmente por sedimentação e chuva (Paterlini, 2007).

A água de chuva tem um importante papel na remoção de substâncias da atmosfera, sendo que a determinação da sua composição química auxilia a compreensão da dispersão local e regional de contaminantes atmosféricos e seu potencial impacto nos ecossistemas (Mouli et al., 2005).

Os compostos orgânicos voláteis são motivo de grande preocupação uma vez que se encontram no estado gasoso, têm grande mobilidade e fácil dispersão. O aumento destes compostos na atmosfera representa um grande risco à saúde

pública e contribuem em geral para o aumento de hidrocarbonetos reativos na atmosfera (Golfinopoulos et al., 2001).

Estes compostos orgânicos voláteis ocorrem em vários produtos incluindo combustíveis, solventes, tintas, colas e também por processos como emissão veicular, queima de biomassa dentre outros. São liberados no ambiente durante sua produção, distribuição, armazenamento, manuseio e uso (Golfinopoulos et al., 2001).

Em trabalho de Campos et al. (2007), foram observadas elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis nas amostras de água de chuva, o que pode ser atribuído as emissões veiculares devido à grande frota de veículos movidos a etanol ou veículos bicombustíveis. Portanto, é importante avaliar as concentrações de compostos orgânicos voláteis na água de chuva, e também de carbono orgânico solúvel em água no material particulado cujo papel é ainda desconhecido na nucleação das nuvens.

Uma estimativa correta dos compostos orgânicos no material particulado é importante porque pode modificar as propriedades termodinâmicas e químicas das partículas atmosféricas alterando seu papel na atmosfera. Além disso, o material particulado orgânico pode afetar a higroscopicidade de partículas, que tem um grande efeito sobre o tamanho das partículas (Malm et al., 2005).

1.5 Queima de biomassa

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de açúcar, seguido pela Índia (**Tabela 1**). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a safra 2011/2012 deve alcançar uma produção de 641,98 milhões de toneladas sendo 48,1% destinada à produção de açúcar e 51,9 % para a produção de etanol, produção 1,8% menor que a safra 2010/2011 devido à estiagem prolongada.

Tabela 1 - Produção de cana de açúcar em 2008 dos principais países produtores (Food and Agricultura, 2011)

País	Produção (milhões toneladas)
Brasil	645
Índia	348
China	124
Tailândia	73,5
Paquistão	63,9

O maior produtor nacional de cana de açúcar é o estado de São Paulo que representa 52,8% da produção nacional, seguido do estado de Minas Gerais que representa 8,77% de acordo com a safra 2011/2012 (CONAB, 2011). O aumento da produção da cultura de cana de açúcar é reflexo da campanha Proálcool firmada em 1975, com a finalidade de substituição dos derivados de petróleo pelo combustível a álcool. Desde então é crescente a demanda por etanol, que vem estimulando o aumento das áreas plantadas com a cultura, substituindo áreas de pastagens e agrícolas com outras culturas, conseqüentemente repercutindo também no aumento do número de queimadas. O aumento da produção de cana de açúcar no período de 1991-2009 é decorrente do aumento do preço do petróleo e o estímulo aos biocombustíveis devido ao aumento de CO₂ e o aquecimento global (**Figura 2**).

A prática da queima da palha da cana de açúcar se dá devido à necessidade de aumento da capacidade diária de corte; redução no número de acidentes ocupacionais e por animais peçonhentos; redução na quantidade de matéria estranha como folhas e ervas daninhas; menor desgaste das moendas por operarem com matéria prima com menor teor de fibra e aumento no volume esmagado por unidade de tempo (Arbex, 2001).

A queima da palha da cana de açúcar é responsável por grandes emissões de gases e partículas para a atmosfera. Ante esta situação, surge a necessidade de algumas medidas de controle de emissão destes compostos para a atmosfera. O projeto ambiental "Etanol Verde" baseado na Lei Estadual 11.241 de 2002 estabelece o fim da queima da cana de açúcar em 2021 para áreas mecanizáveis e

2031 para áreas não mecanizáveis. E mais recente em 2009 a Secretaria de Estado do Meio Ambiente firmou um acordo inédito por meio de um protocolo entre o governo do Estado de São Paulo e o setor sucroalcooleiro que estabelece uma antecipação do final da queima em 2014 e 2017 para áreas mecanizáveis e não - mecanizáveis respectivamente.

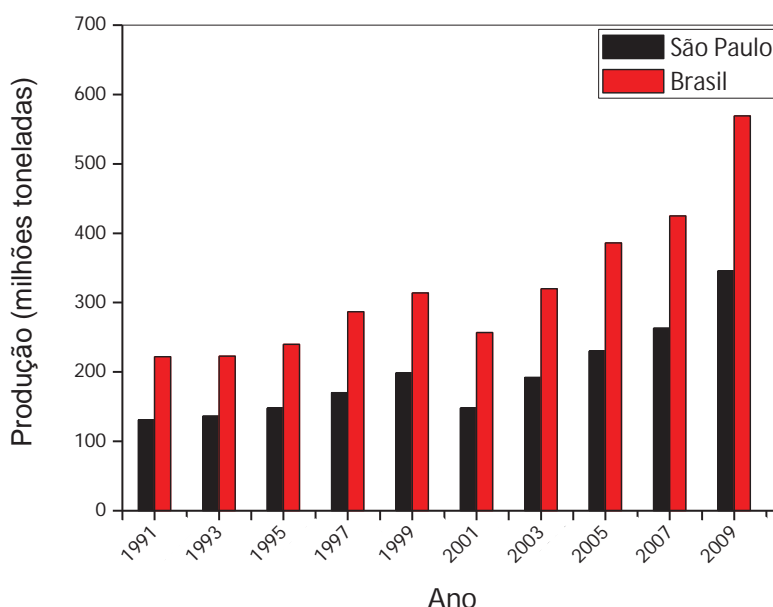


Figura 2- Produção de cana de açúcar (milhões de toneladas) no Brasil e em São Paulo no período de 1990-2009 (União da Indústria, 2011)

Considerando-se os dados da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, verifica-se que houve um aumento de 14,9% de colheita crua em 2009, sem a utilização de fogo, que contribui para a redução da emissão de poluentes atmosféricos e alterações climáticas. As massas provenientes da queima da palha da cana de açúcar é assim descrita pela Secretaria de Estado do Meio Ambiente:

“No Brasil, para cada tonelada de cana-de-açúcar são queimados 140 kg de palha, e, considerando a metodologia da Agência Ambiental dos Estados Unidos, para cada tonelada de cana queimada verifica-se a emissão de 3 kg de material particulado, 35 kg de monóxido de carbono e 5 kg de hidrocarbonetos (Secretaria de estado do meio ambiente, 2009).”

Durante o período de safra da cana de açúcar (abril a novembro) no estado de São Paulo, a queima da biomassa tem uma contribuição significativa em massa de material particulado (incluindo concentrações entre 15 a 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ em uma média de 24 horas). Porém, durante o restante do ano a contribuição da queima é menor (Maenhaut et al., 2002; Lara et al., 2005).

Com o aumento da produção de cana de açúcar o Brasil pode se tornar um grande exportador, porém para isso barreiras sócio-ambientais e protocolos agro-ambientais devem ser cumpridos: como a eliminação da queima nos terrenos com declividade menor que 12% até 2014, e para terrenos com declividade maior que 12% até 2017; não substituir áreas designadas para a produção de alimento, conservação das matas ciliares e outros (Rudorff et al., 2010).

Os aerossóis atmosféricos em geral, e particularmente aerossóis provenientes da queima de biomassa, têm sido objeto de pesquisas devido ao seu potencial em afetar o clima em escala local e global (Ramanathan et al., 2001).

1.6 Marcadores de queima de biomassa

O íon potássio é utilizado como marcador da queima de biomassa, porém sua aplicação é limitada. O potássio também é proveniente de outras fontes como indústrias e nas regiões canavieiras tem-se a aplicação de potássio como fertilizante o que dificulta identificar sua origem. Porém o potássio de origem pirogênica (queima da folha) corresponde à fração fina e quando o mesmo é proveniente de ressuspensão do solo corresponde à fração grossa (Coelho et al., 2008; Mochida et al., 2010).

O monossacarídeo levoglucosano (1,6-Anidro- β -D-glucopiranosose) foi proposto como um marcador específico para queima de biomassa, pois este é liberado durante a pirólise da celulose em temperaturas acima de 300 °C (Simoneit et al., 1999; **Figura 3**).

Como o levoglucosano é bastante estável na atmosfera quando exposto a condições ambientais e à luz solar, este pode ser utilizado como marcador de queima de biomassa. Devido à sua estabilidade, pode ser transportado até longas

distâncias, o que foi confirmado pela sua presença nas regiões polares (Mochida et al., 2010).

Os monossacarídeos são gerados durante a combustão e pirólise de celulose e hemicelulose e são uma importante classe de compostos nos aerossóis orgânicos (Dye et al., 2005). A combustão de materiais que não sejam de biomassa, como combustíveis fósseis, ou biodegração e hidrólise da celulose não produzem levoglucosano (Fraser e Lakshmanan, 2000).

Diversas são as técnicas para determinação de levoglucosano: Cromatografia iônica com detector de pulso amperométrico (IC-PAD), Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-MS); Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID); Cromatografia Líquida de Alta resolução (HPLC) de exclusão aniônica; HPLC exclusão aniônica com detector de pulso amperométrico dentre outras técnicas que quantificam o levoglucosano e seus isômeros. A detecção por ultravioleta normalmente não é escolhida para a determinação de carboidratos porque eles não absorvem facilmente nessa região (Schkolnik e Rudich, 2006; Caseiro et al., 2007).

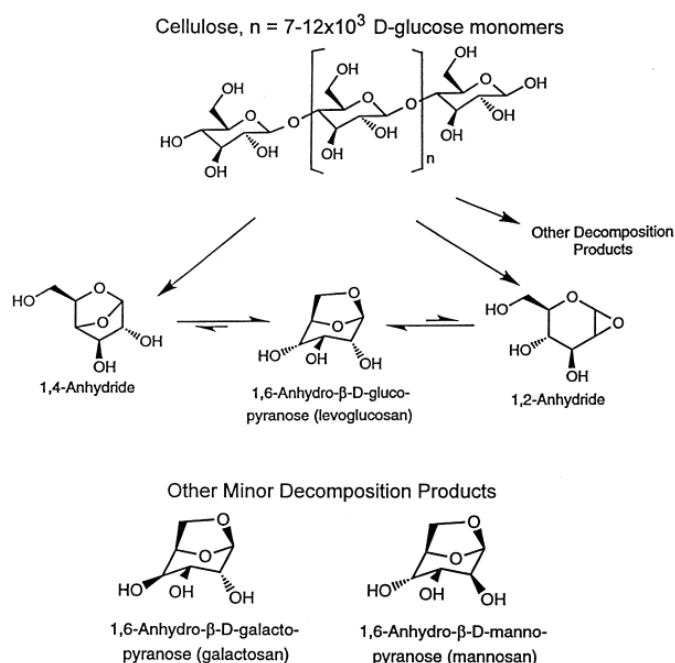


Figura 3- Esquema dos principais produtos de decomposição da pirólise ($T > 300^\circ\text{C}$) da celulose (extraído de Simoneit et al., 1999)

O levoglucosano é emitido em concentrações muito maiores (2 - 3 ordens de magnitude) do que outros possíveis marcadores da queima de biomassa, por isso sua quantificação é facilitada em relação a outros sacarídeos. O percentual de levoglucosano formado com relação à concentração total de componentes analisados na fumaça, proveniente da queima controlada de espécies representativas da vegetação da floresta amazônica, variou de 10 a 92% para gimnospermas, de 20 a 100% para angiospermas, e de 22 a 100% para gramíneas (Simoneit et al., 1999). Esses autores também observaram que a eficiência na formação do levoglucosano depende da intensidade da chama, da aeração, da duração e temperatura do fogo e do tipo de vegetação queimada. A razão entre levoglucosano e potássio durante o fogo latente (sem chama - noite) foi superior àquela obtida quando prevalecia a combustão ardente (alta chama – diurno) (Schkolnik et al., 2005).

Na Amazônia, durante a estação seca, as concentrações de levoglucosano no material particulado ($MP_{2,5}$) variaram de 0,08 a 5,9 $\mu\text{g m}^{-3}$, caindo abaixo do limite de detecção durante a estação chuvosa, quando há menor número de focos de incêndio. É encontrado nas frações finas das partículas, indicando ser um produto primário de combustão (Schkolnik et al., 2005).

Embora os fatores de emissão dos isômeros de levoglucosano, manosano e galactosano sejam tipicamente menores que do levoglucosano, estes açúcares também podem ser utilizados como traçadores de combustão de biomassa (Engling et al., 2006).

Durante o período da queima de palha de trigo na China, foi determinada concentração de levoglucosano 4030 ng m^{-3} e outros açúcares que também são encontrados porém em menores proporções como a glicose 186 ng m^{-3} , arabitol 195 ng m^{-3} , manitol 123 ng m^{-3} e outros (Wang et al., (2011).

1.7 Efeito dos aerossóis sobre o clima e a saúde

As grandes emissões de material particulado e gases para a atmosfera resultantes da combustão da palha da cana de açúcar ocorrem no período de safra, causando um forte impacto à saúde da população com aumento significativo no número de internações hospitalares de crianças e idosos, devido a doenças respiratórias, nas áreas infectadas (Arbex et al., 2004).

A queima da palha de cana de açúcar reduz a qualidade do ar, tanto pela emissão indesejável de fuligem como a emissão de poluentes como monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos para a atmosfera, que afetam a saúde da população (Ribeiro, 2008). Em Piracicaba-SP região canavieira (1997-1998) foi observado aumento em cerca de 2 a 3 vezes no número de internações hospitalares de crianças e idosos na época de safra devido a problemas respiratórios (Cançado, et al., 2006). Em Araraquara-SP (2003-2004) também observou-se aumento nas internações provocadas por asma e hipertensão no período de safra onde ocorre a queima da palha de cana de açúcar (Paterlini, 2007).

Aerossóis afetam a temperatura da terra e o clima, alterando as propriedades radiativas da atmosfera, afetando a visibilidade, e a saúde das pessoas expostas as altas concentrações de partículas. Estas alterações tem consequências locais, regionais e até globais (Jacobson, 2001; Artaxo et al., 2006).

Os efeitos dos aerossóis em suspensão na atmosfera são muito complexos e têm importantes consequências na poluição antrópica global. As partículas de aerossol de sulfato espalham a radiação solar, enquanto que as partículas de carbono absorvem a radiação aquecendo a atmosfera. As partículas de aerossóis atuam também como núcleos de condensação de nuvens, afetando a microfísica e o tempo de residência das nuvens (Lohmann e Feichter, 2005; Stier et al., 2007; Artaxo et al., 2006).

A emissão de gases e partículas de aerossóis pela queima de biomassa ocorre de forma significativa atuando no montante das emissões globais podendo ter consequências de longo alcance. Emissões de monóxido de nitrogênio (NO), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e hidrocarbonetos não metano (HCNM),

compostos orgânicos voláteis (COV) aumentaram como resultado da queima de biomassa (Andreae e Crutzen, 1997).

A queima de biomassa tem uma significativa contribuição com material particulado orgânico, onde a maior fração destes compostos orgânicos são solúveis em água e possuem uma mistura complexa de compostos com diferentes composições molecular e propriedades físico químicas. Estes compostos orgânicos têm um significativo impacto no clima alterando a atividade dos aerossóis nos núcleos de condensação das nuvens (Wang et al., 2011).

Se por um lado, a área destinada ao plantio de cana tem aumentado no Estado de São Paulo, por outro lado, a mecanização da colheita também está sendo ampliada, provocando uma rápida modificação nas emissões atmosféricas. No entanto, a queima do bagaço da cana na indústria sucroalcooleira e atividades correlatas tende a seguir a tendência de aumento, contribuindo nas emissões de carbono orgânico para a atmosfera.

1.8 Efeito dos aerossóis na formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN)

Carbono orgânico solúvel em água (COSA) constitui uma significativa fração em massa de aerossol carbonáceo no material particulado e essa interação do aerossol com o vapor de água atmosférico tem um papel importante na atuação como núcleo de condensação de nuvens (NCN).

Essas partículas possuem a propriedade de condensar água em sua superfície, formando as gotículas de nuvens. Dentre os vários processos físicos, mas principalmente pelo choque com outras gotas menores, que vão se agregando e aumentando seu volume. Essas gotículas tornam-se mais pesadas e a gravidade tende a puxá-las para baixo, porém a corrente de ar ascendente dentro da nuvem criada pelo ar aquecido em contato com o chão tende a manter as gotas suspensas a medida que a nuvem vai crescendo torna-se mais difícil sustentá-las e elas caem como chuva. Compostos orgânicos do aerossol afetam a atividade dos NCN pelo fornecimento de material solúvel e alteração na tensão superficial da gota (Artaxo et al., 2005; Roberts e Andreae, 2001).

O número de partículas de aerossol e seu tamanho são os principais preditores para a variabilidade da concentração de núcleos de condensação de nuvens (NCN) na camada limite de ar, seguida pela composição da partícula e higroscopicidade. Se o ambiente é relativamente limpo e não poluído são poucos os NCN, na disputa pelos vapores de água, então eles crescem rapidamente colidindo com os núcleos menores e caem como chuva, neste caso a nuvem cresce rapidamente chegando a uma altitude máxima de 4 ou 5 km. Se a atmosfera for poluída como na época da queimada com um grande número de NCN então a disputa pelos vapores é grande e as gotas crescem pouco e devagar, diminuindo as chances de chuva. As gotas evaporam junto com os aerossóis que não retornam ao chão e são levados pelo vento a outros locais (Artaxo et al., 2005; Gunthe et al., 2009; Andreae et al., 2002)

As queimadas também contribuem com grande emissão de fuligem “carbono negro” que absorvem radiação. Gotículas de nuvens ricas em fuligem absorvem radiação muito eficientemente, evaporando-se antes de precipitarem, intensificando a supressão da precipitação (Artaxo et al., 2005).

No estudo do ciclo biogeoquímico do carbono, quantificar e compreender os mecanismos de emissão e remoção dos compostos orgânicos solúveis em água na atmosfera é de suma importância uma vez que os balanços globais dependem de estudos regionais.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a fração solúvel do carbono orgânico, presente no material particulado da atmosfera de regiões canavieiras do estado de São Paulo devido à importância dessa fração na formação de núcleos de condensação de nuvens e também padrões de precipitação, que por sua vez afeta o poder de reflexão da atmosfera e conseqüentemente o clima. Para atingir tal objetivo foi proposto:

- ✓ Desenvolver um método para a determinação de carbono orgânico solúvel em água presente no material particulado.
- ✓ Avaliar a fração orgânica do carbono solúvel em água presente no material particulado atmosférico.
- ✓ Determinar o interferente orgânico gasoso retido na matriz do filtro
- ✓ Investigar a diferença na composição do material particulado entre períodos diurnos e noturnos
- ✓ Avaliar a concentração de açúcares totais presentes no material particulado por método espectrofotométrico.
- ✓ Avaliar a possível sazonalidade na concentração de carbono orgânico solúvel de acordo com a atividade canavieira da região.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Local de estudo

Foram avaliados dois sítios de amostragem no estado de São Paulo, a cidade de Araraquara e Ourinhos (**Figura 4**). Araraquara está localizada a 273 km de São Paulo. Possui uma área de 1.004 km², com uma população de 208.725 habitantes (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE); 2010 a).

A economia da cidade de Araraquara tem como base agroindústrias, em que o setor agrícola é quase que exclusivamente constituído da cultura de cana de açúcar e laranja. A área plantada com a cultura de acordo com o censo do IBGE 2009 corresponde a 48,8% dos 1.004 km² de área territorial do município.



Figura 4- Localização dos sítios de amostragens.

A segunda região de estudo, a cidade de Ourinhos, localiza-se na região sudoeste do estado, que possui uma área de 296 km² com 103.026 habitantes (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010 a). A região de Ourinhos também possui uma economia predominantemente agrícola onde cerca de 55,7%

de seu território corresponde à plantação da cultura de cana de açúcar (Instituto Brasileiro, 2009 b).

3.2 Amostragem e equipamentos

3.2.1 Sítio de amostragem em Araraquara

As coletas de material particulado na cidade de Araraquara foram feitas no Campus da Unesp de Araraquara, localizado no oeste da cidade no limite entre a área urbana e a área rural. O local é uma área delimitada dentro do campus destinada à realização das amostragens (**Figura 5**), e que serve também como uma estação meteorológica com vários instrumentos de medidas. As amostragens foram feitas na parte superior da instalação a aproximadamente 3 metros de altura.



Figura 5- Foto das instalações de amostragem em Araraquara

O sítio de amostragem possui um contador ótico de partículas TSI Aerotrak, modelo 8240 que faz medidas durante 2 minutos a cada 10 minutos. Nesse sistema é feito o monitoramento de partículas com diâmetro maior ou igual a $0,3 \mu\text{m}$ até

partículas com diâmetro maior que 10 μm . O equipamento acumula até 10.000 dados, que são armazenados em um registrador de dados que são transferidos a cada mês para um computador portátil.

O sítio possui também monitores contínuos dos gases O_3 (Thermo Environment, 49i), CO (Thermo Environment, 48C), NO, NO_2 , NO_x (Thermo Environment, 42C) que forneceram medidas a cada 10 minutos. Estes equipamentos requerem uma calibração periódica.

3.2.2 Sítio de amostragem em Ourinhos

Na cidade de Ourinhos foi feita uma campanha intensiva no Campus Experimental da UNESP (**Figura 6**), localizado próximo à área urbana, durante o mês de agosto de 2010.



Figura 6 - Foto das instalações de amostragem em Ourinhos-SP, Campus experimental da UNESP

Este sítio dispunha além dos equipamentos já citados que são utilizados em Araraquara, assim como outros equipamentos para monitoramento atmosférico, em

parceria com o Instituto de Pesquisas Meteorológicas da UNESP de Bauru (IPMET) que instalou o equipamento Sonic Detection and Ranging (SODAR) que utiliza o som para traçar perfis verticais que auxiliam na detecção de nuvens de aerossóis e na detecção de queimadas. O equipamento Light Detection and Ranging (LIDAR), foi instalado em parceria com o Instituto de Pesquisas Meteorológicas (INPE- São Paulo) e determina a altura de camadas de nuvens na atmosfera com alta resolução espacial e temporal, por meio de um laser, e possibilita detectar os aerossóis presentes na atmosfera.

A campanha teve duração de 26 dias com amostragens diárias e distribuídas em diferentes períodos amostrais com 5, 10, 12, 24 e 48 horas com o objetivo de caracterizar diferentes fontes de emissão.

3.3 Obtenção de dados meteorológicos

Foi montada uma mini-estação meteorológica no sítio amostral de Araraquara que conta com sensores para a coleta de informações como temperatura, umidade, intensidade da radiação solar, velocidade e direção do vento e pluviosidade (**Figura 7**). O pluviômetro fornece o somatório do volume de água em um intervalo de 10 minutos. Os sensores adquirem dados a cada 10 minutos, os quais são armazenados em um registrador de dados. Os dados meteorológicos são importantes para complementar as análises.

Na cidade de Ourinhos o sítio contou com uma estação meteorológica fixa do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) que fornece os dados de temperatura, umidade, ponto de orvalho, pressão, radiação solar, chuva, velocidade e direção do vento a cada hora.



a)

b)

Figura 7 - a) Medidores de velocidade e direção do vento, intensidade radiação de luz, temperatura e umidade. **b)** pluviômetro.

3.4 Procedimento de amostragem

3.4.1 Procedimento de amostragem com amostrador de pequeno volume

As coletas de material particulado foram feitas com amostradores de pequeno volume, que possui um diâmetro interno de 47 mm (chamados de “filter holder”) (Figura 8).



Figura 8 – Suporte de filtro usado em amostrador de pequeno volume.

Após a inserção da membrana os amostradores são conectados a uma bomba de vácuo por meio de um tubo de borracha de modo a gerar uma corrente de ar que chega até a membrana com vazão de aproximadamente 9 L min^{-1} . A vazão foi medida com um rotâmetro calibrado para ar atmosférico, no início e no final da amostragem obtendo-se uma vazão média.

O tempo de coleta em Araraquara foi programado de acordo com a densidade de partículas de material particulado. Avaliando-se o número de partículas com o contador ótico verificou-se dois períodos característicos: período diurno (10:30 - 16:00 horas), a partir deste período tem-se um período de transição com aumento acentuado no número de partículas que tende a se tornar constante as 20:00 horas, quando se inicia a amostragem noturna (20:00 – 06:30 horas) onde se tem novamente um período de transição com grande variação no número de partículas e então se dá início a amostragem diurna. Essas amostragens também coincidem com o período de queima da palha da cana de açúcar que ocorre principalmente no período da noite, onde a umidade é maior e ventos amenos.

São apresentadas na **Figura 9** três membranas que correspondem a: uma membrana em branco (a), após amostragem diurna (b) e outra após amostragem noturna (c).

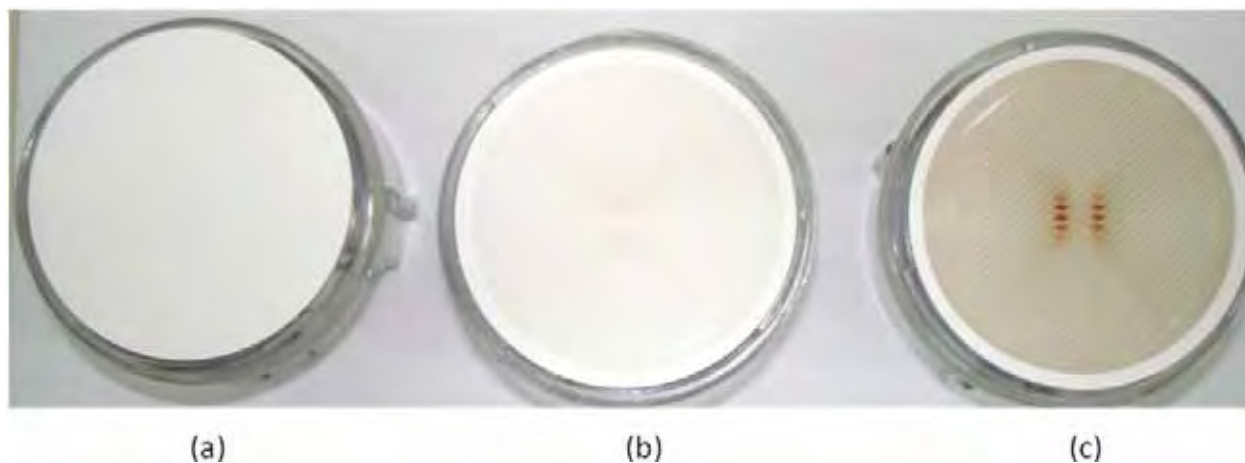


Figura 9 – Suporte de filtro com membranas que correspondem ao branco (a), período diurno (b) e período noturno (c).

Os amostradores foram posicionados com as membranas voltadas para a parte inferior do sistema e protegidos da chuva com uma garrafa PET cortada, de

modo a evitar a entrada de água e comprometer a coleta do material particulado (**Figura 10**).



Figura 10 - Sistema de amostradores de pequeno volume com proteção contra a chuva.

Foram estudados quatro tipos de membrana de 47,0 mm de diâmetro: membranas de teflon (PTFE, Millipore) com tamanho de poro de 1,0 μm ; membranas de nitrato de celulose (Sartorius Stedim Biotech) com tamanho de poro de 0,45 μm ; membranas de fibra de quartzo e fibra de vidro (Whatman) sem especificação de tamanho de poro pelo fabricante. As membranas de fibra de quartzo e fibra de vidro foram previamente calcinadas a 550 °C por 5 horas e 450 °C por 4 horas respectivamente a fim de eliminar resíduos orgânicos.

As amostragens com o amostrador de pequeno volume tiveram início em maio de 2010 em Araraquara prosseguindo até março de 2011 com exceção somente para o mês de agosto onde as amostragens foram feitas em Ourinhos, totalizando 11 meses de amostragem que resultaram em 142 amostras para a análise de carbono orgânico solúvel em água (COSA).

Em Ourinhos as coletas com amostradores de pequeno volume resultaram em 40 amostras para a determinação da concentração de Carbono orgânico solúvel em água total (COSA total), e as amostragens de grande volume (“high vol”) resultaram em 27 amostras em que se determinou a concentração de COSA total e de açúcares totais.

3.4.2 Amostragens com o amostrador de grande volume

A coleta do material particulado com amostradores de grande volume (**Figura 11 a**) foi feita na cidade de Ourinhos utilizando-se filtros de fibra de vidro (Whatman) sem especificação de tamanho de poro e sem calcinar, a uma vazão de $1,12 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Esta vazão era monitorada medindo-se a vazão inicial e final da amostragem com um manômetro, mantendo-se sempre a mesma vazão para não comprometer o tamanho das partículas amostradas. O amostrador de grande volume possui um sistema de contagem do tempo que juntamente com a vazão fornecem o volume de ar amostrado e também um temporizador que faz as programações de início e término das amostragens automaticamente.

No amostrador de grande volume foi utilizado um sistema de amostragem de particulado total com apenas um filtro de $401,8 \text{ cm}^2$ (17,7 x 22,7 cm) **Figura 11. b) e c)**.

As amostragens foram feitas no período noturno das 20 h às 6h30min e no período diurno das 10:00 às 16:00, também foram feitas amostragens de 24 e 48 horas. Após a coleta os filtros foram dobrados ao meio e embalados com filme de alumínio e armazenados em envelopes plásticos e então resfriados entre -12 e -18°C .

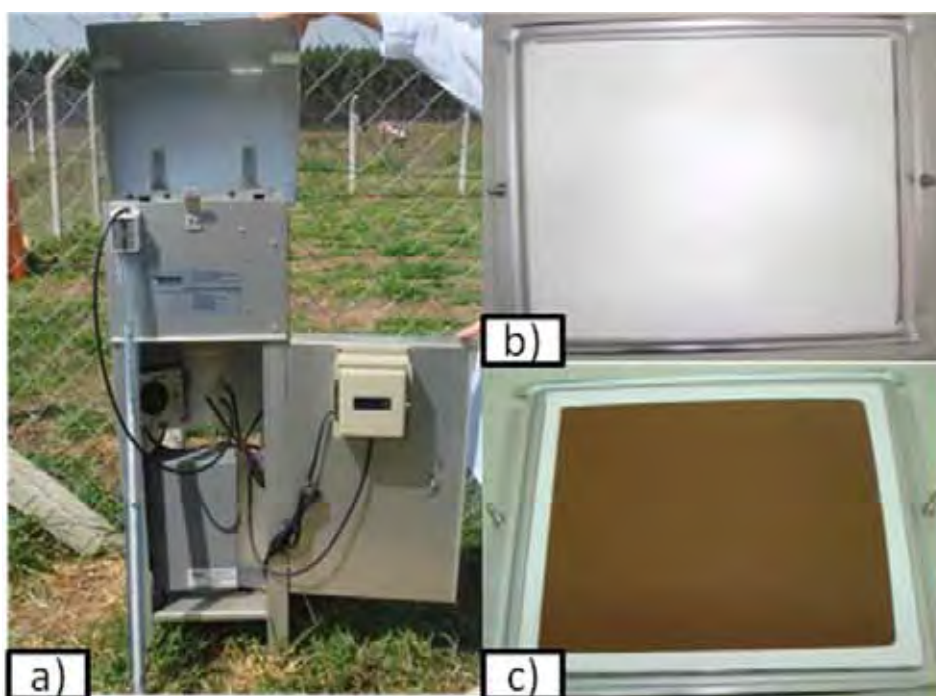


Figura 11 - a) Amostrador de grande volume. b) Membrana de branco. c) Membrana após amostragem de material particulado total.

3.5 Descontaminação da vidraria

Toda a vidraria utilizada na análise do material particulado para determinação de carbono orgânico foi descontaminada com solução de Fenton de acordo com o procedimento descrito por Campos et al. (2007) a fim de reduzir o teor de carbono orgânico. As concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso utilizadas foram 100 mmol L^{-1} e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ respectivamente, e o pH da solução de Fenton foi ajustado para 2,5. A vidraria ficou imersa nesta solução durante 1 hora e então foi enxaguada 10 vezes com água deionizada.

3.6 Extração de carbono orgânico solúvel em água total (COSA_T) presente no material particulado

3.6.1 Extração de COSA_T nas amostras coletadas em amostrador de pequeno volume

Para as análises as membranas foram divididas em duas (n=2) ou quatro (n=4) partes iguais. Cada parte da membrana foi pesada constituindo uma amostra.

O objetivo da pesagem foi somente verificar a igualdade da divisão da membrana e não a determinação da massa de material particulado coletado.

Cada parte da membrana foi cortada em pequenos pedaços, que foram colocados em tubos de centrifuga previamente descontaminados para proceder à extração. A extração dos compostos orgânicos solúveis em água do material particulado foi feita pela adição de 5,00 mL de água ultrapura à $\frac{1}{4}$ de membrana seguida de agitação em ultrassom (Ultracleaner) durante 15 minutos ou de vórtice (Tecnal) durante 5 minutos. Após a extração a amostra foi centrifugada (Centribio) por 10 minutos a 3.000 rpm. A avaliação dos brancos de membrana seguiu o mesmo procedimento.

Após a análise das diferentes membranas, e análise do processo de calcinação adotou-se o procedimento de utilizar metade da membrana seguindo o mesmo procedimento citado anteriormente com a adição de 5,00 mL de água ultrapura à metade da membrana para a extração dos compostos orgânicos solúveis em água.

3.6.2 Extração de COSA total nas amostras coletadas no amostrador de grande volume

Uma area de 4 cm² da membrana de coleta de material particulado foi utilizada para a análise. Este material foi cortado e colocado em um tubo de centrifuga onde se procedeu as extrações. Foram feitas duas extrações em ultrassom durante 15 minutos, cada uma com 1,00 mL de água deionizada, e a mistura foi então centrifugada por 5 min a 3000 rpm. A esta solução foram adicionados 2,5 mL de água de modo a chegar a um volume final de 4,5 mL. Esta solução foi centrifugada e submetida a análise de carbono orgânico.

3.7 Determinação de COSA

As determinações de COSA foram feitas em um analisador de carbono TOC 5000A - Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal. Este equipamento mede a concentração de carbono total e de carbono inorgânico (CI) da amostra.

Para a determinação de Carbono Total (CT), a amostra injetada é carregada em fluxo de ar sintético ultrapuro (livre de CO₂) para um tubo de combustão a temperatura de 680 °C contendo platina suportada em alumina onde é oxidada a CO₂. Para a determinação de Carbono Inorgânico (CI) a amostra é injetada em solução de ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO₂. O CO₂ produzido tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo (Fonseca et al., 2006).

A concentração de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área de pico vs concentração) feitas previamente por injeção de padrões de ftalato ácido de potássio para CT, e carbonato e bicarbonato de sódio para o CI, nas faixas de concentração de 0 a 25 mg L⁻¹ e 0 a 1,5 mg L⁻¹, respectivamente. O equipamento possui um limite de detecção de 0,12 mg L⁻¹ para CT.

As determinações de COSA nas amostras provenientes da extração de orgânicos do material particulado foram feitas imediatamente após procedimento de extração.

3.8 Determinação da concentração de COSA adsorvido como gás nas amostragens de material particulado

A coleta de material particulado leva à deposição de partículas sólidas, líquidas e também gases na membrana. A retenção de gases orgânicos juntamente com o material particulado durante a coleta pode levar a superestimar a concentração de carbono orgânico solúvel do material particulado (Viana et al., 2006; Subramanian et al., 2004). A adsorção dos gases depende acima de tudo da volatilidade e reatividade do gás, depende também do tipo de membrana, velocidade nominal, duração da amostragem, período de amostragem e das condições atmosféricas como temperatura e umidade relativa (Vecchi et al., 2009).

Neste trabalho utilizou-se um sistema de amostragem que consiste de dois amostradores em série, de modo a possibilitar a retenção do material particulado e gases na primeira membrana e somente gases na segunda membrana de acordo

com esquema demonstrado na **Figura 12**. Dado ao fato de que este sistema é ineficiente para a coleta de gases, estes passam rapidamente para a segunda membrana, sendo possível assim a sua quantificação.

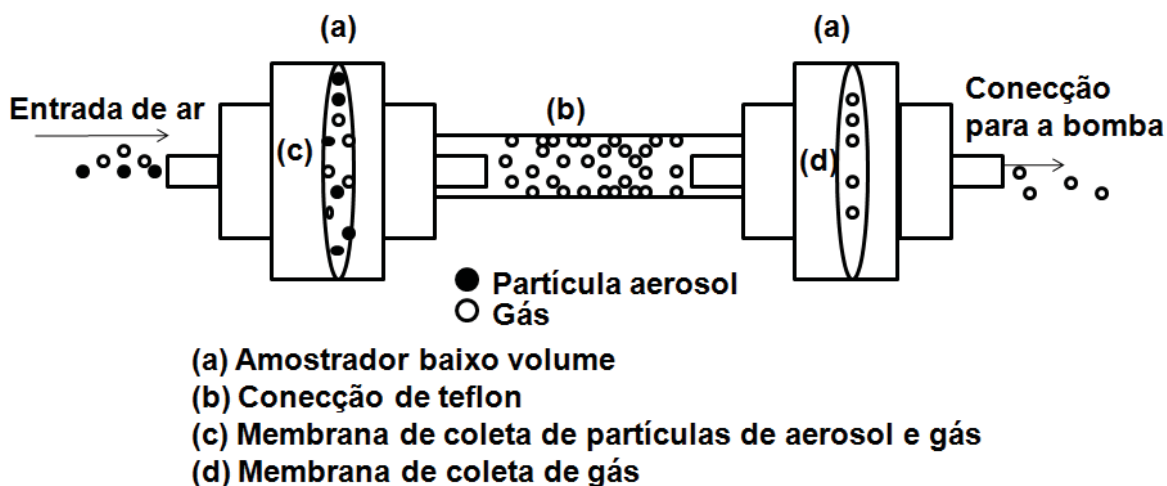


Figura 12 - Sistema utilizado para a determinação de gases adsorvidos na membrana

A determinação da concentração de COSA na membrana (c) denominado $COSA_{(c)}$ compreende, portanto o teor de material particulado $COSA_{(MP)}$, os gases adsorvidos na membrana $COSA_{(GÁS)}$ e o branco do filtro $COSA_{(B)}$, onde o branco consiste em uma membrana submetida as mesmas condições porém sem a sucção de ar pela bomba. Portanto para determinação das concentrações de carbono orgânico solúvel em água se faz necessário o uso de algumas equações como segue abaixo:

$$COSA_{(c)} = COSA_{(MP)} + COSA_{(GÁS)} + COSA_{(B)}$$

∴

$$COSA_{(MP)} = COSA_{(c)} - COSA_{(GÁS)} - COSA_{(B)} \quad (1)$$

A determinação de carbono orgânico solúvel em água dos gases adsorvidos na membrana (d) denominado $COSA_{(GÁS)}$ e obtido pela diferença entre $COSA_{(d)}$ e o branco de campo $COSA_{(B)}$, de acordo com a eq. 2, assim a porcentagem de gases pode ser obtida pela eq. 3

$$\text{COSA}_{(d)} = \text{COSA}_{(GÁS)} + \text{COSA}_{(B)} \quad \therefore \quad \text{COSA}_{(GÁS)} = \text{COSA}_{(d)} - \text{COSA}_{(B)} \quad (2)$$

$$\text{COSA}_{(GÁS)} (\%) = \frac{\text{COSA}_{(GÁS)} * 100}{\text{COSA}_{(MP)} + \text{COSA}_{(GÁS)}} \quad (3)$$

Foram analisadas as membranas de nitrato de celulose, fibra de quartzo e fibra de vidro para avaliar o teor de gás adsorvido nestas membranas durante a amostragem.

A denominação COSA_T se refere à concentração de carbono orgânico solúvel em água no material particulado incluindo a fração de gás adsorvido na membrana e a denominação COSA é usada quando essa concentração se refere somente ao material particulado isento de gás.

3.9 Determinação de açúcares totais

A determinação de açúcares totais foi feita por um método descrito por Yemm e Willis, (1954) e Fartas et al. (2009), que envolve uma etapa de derivatização com antrona. A reação consiste em uma reação de desidratação do açúcar em meio de H_2SO_4 com a antrona, que a quente sofre reação de condensação gerando um produto de coloração azul esverdeada que absorve em 620 nm.

As medidas de absorvância foram feitas no comprimento de onda de 620 nm. Este comprimento de onda embora não seja o de máxima absorção molecular da antrona, foi selecionado de modo a minimizar o efeito de interferência provocado pelo teor residual de açúcar.

O reagente antrona foi preparado pela dissolução de 0,2000 g (9,10-dihydro-9-oxoanthraceno) (REAGEN) em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado 97% (QHEMIS). O reagente foi preparado a cada dia e utilizado dentro de 12 horas devido à sua instabilidade.

O padrão utilizado para a construção da curva analítica foi 1,6- Anidro –Beta-D- Glicose (levoglucosano), 99% (Aldrich) que foi dissolvido em água ultrapura para resultar em solução 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

O volume de 2,00 mL do reagente antrona foi transferido para tubos de ensaio contendo 1,00 mL da solução de levoglucosano (0,00; 3,12; 5,00; 6,25; 10,0; 12,50; 17,50; 25,00; 50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$) em banho de gelo para evitar a carbonização, sendo que cada ponto foi analisado em triplicata.

As soluções foram transferidas para um banho a 90 °C durante 10 minutos para produzir o produto de coloração azul esverdeada, seguido de banho de gelo durante 5 minutos. Após esse período, os tubos foram mantidos em repouso durante 5 minutos à temperatura ambiente.

A absorbância em 620 nm foi medida em um espectrofotômetro Hitachi U-2000 usando como branco uma solução de antrona:água (2:1), e a curva analítica foi obtida na faixa de concentração de 0 a 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

3.9.1 Teste de recuperação

O teste de recuperação foi feito por meio da adição de solução padrão em filtros em branco de modo a se obter as concentrações de 6,25; 12,5 e 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Após a adição da solução padrão ao filtro, o mesmo foi seco em capela de fluxo laminar durante 2 horas. O filtro seco foi cortado e submetido a duas extrações cada uma de 1,00 mL de água deionizada, em banho de ultrassom durante 15 minutos e a mistura foi então centrifugada por 5 min a 3000 rpm. Uma alíquota de 1 mL foi submetida à reação de derivatização seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.9.4

3.9.2 Extração e determinação do açúcar total nas amostras

Uma área de 4 cm^2 da membrana do amostrador de grande volume foi utilizada para a análise. Este material foi cortado e colocado em um tubo de centrifuga onde foi adicionado 1 mL de água deionizada para a extração que foi

realizada em ultrassom por 15 minutos, seguido de 10 minutos de centrifugação a 3.000 rpm.

Uma segunda extração foi feita utilizando-se o mesmo procedimento. As alíquotas das duas extrações foram reunidas e novamente centrifugadas.

A 1,00 mL da solução resultante da extração foram adicionados 2,00 mL da solução derivatizante de antrona em banho de gelo e o mesmo procedimento feito para os padrões foi seguido para as amostras.

Foram analisadas 27 amostras correspondentes à campanha realizada em Ourinhos no período de agosto de 2010.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da qualidade de água purificada

A água utilizada nas análises necessita ser de baixo teor de carbono orgânico de forma a não interferir significativamente na determinação de carbono no material particulado.

Devido às baixas concentrações de carbono orgânico nas amostras de material particulado, foi feita uma avaliação da qualidade da água purificada a ser utilizada nas extrações. Deste modo, foram avaliados quatro purificadores sendo três de água deionizada: Millipore acadêmico, Millipore e Bursted e um purificador por osmose Gehaka.

As amostras foram analisadas em triplicata imediatamente após a coleta (**Tabela 2**), não apresentando diferença significativa entre as médias dos diferentes purificadores utilizados (teste-t; $P= 0,05$). Devido à maior disponibilidade, a água utilizada neste trabalho foi a do purificador Gehaka. Estes valores estão acima do limite de detecção do equipamento que é de $0,12 \text{ ug mL}^{-1}$.

Tabela 2- Concentração de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em água de diferentes purificadores. As amostras foram analisadas em triplicata ($n=3$)

Purificador	CT ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CI ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	COD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Millipore acadêmico	$0,38 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,03$
Millipore	$0,44 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,01$
Bursnted	$0,65 \pm 0,26$	$0,03 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,23$
Gehaka	$0,40 \pm 0,11$	$0,02 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,11$

4.2 Avaliação do branco das membranas de nitrato de celulose, fibra de quartzo e fibra de vidro

Realizou-se um estudo inicial para avaliar diferentes tipos de membrana que poderiam ser utilizadas na coleta de material particulado para posterior determinação da concentração de carbono solúvel em água. O uso da membrana de teflon foi prontamente descartado, devido à sua hidrofobicidade, verificada pela pobre extração do material particulado retido na mesma.

Membranas virgens de nitrato de celulose, fibra de quartzo e fibra de vidro (cortadas em 2 ou 4 partes) foram submetidas ao procedimento de extração com água purificada em ultrassom durante 15 minutos, seguido de 10 minutos de centrifugação a 3000 rpm. A concentração média de carbono total solubilizado das membranas de nitrato de celulose foi significativamente maior do que a de fibra de quartzo calcinada e fibra de vidro calcinada (teste t; $P=0,05$) (**Tabela 3**). Esse resultado possivelmente se deve ao fato de que as membranas de fibra de quartzo e fibra de vidro foram previamente calcinadas, enquanto que as membranas de nitrato de celulose não passaram por nenhum tratamento. Dessa forma apesar do branco da membrana de nitrato de celulose apresentar um valor maior de CT, o desvio padrão relativo foi menor quando comparado com a membrana de fibra de quartzo, não inviabilizando seu uso. A membrana de fibra de vidro apresentou o menor desvio padrão, porém o desvio padrão relativo ainda foi maior do que da membrana de nitrato de celulose.

Tabela 3- Concentração de COSA nos extratos aquosos de diferentes membranas e desvio padrão relativo (DPR)

Tipo de membrana	COSA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	DPR (%)	n
Nitrato de celulose	$5,42 \pm 0,61$	11,3	19
Fibra de quartzo	$2,88 \pm 1,31$	45,5	40
Fibra de vidro	$1,31 \pm 0,35$	26,4	12

Neste trabalho optou-se por utilizar a membrana de nitrato de celulose para coleta de material particulado porque possui um custo relativamente baixo, isto é cerca de 20% em relação à de fibra de quartzo, comumente utilizada em outros trabalhos na análise de carbono solúvel (Viana et al., 2007). A membrana de fibra de vidro também possui um custo menor em relação à membrana de fibra de quartzo cerca de 23%, que também é uma alternativa por apresentar um baixo valor de branco e também um menor desvio padrão relativo em relação à membrana de fibra de quartzo.

O limite de detecção para o sistema de pequeno volume para a membrana de nitrato de celulose foi $2,54 \mu\text{g m}^{-3}$, e para a membrana de fibra de vidro $2,62 \mu\text{g m}^{-3}$, o que corrobora para sua utilização na amostragem de material particulado.

Durante o estudo foi observado que as membranas de nitrato de celulose de um mesmo lote apresentavam concentrações de carbono menos variáveis que entre lotes diferentes. Portanto, adotou-se o procedimento de avaliar o branco das membranas antes de se iniciar a utilização de um novo lote, cujos valores variaram de $5,42 - 13,22 \mu\text{g mL}^{-1}$ de COSA.

A maior parte das amostragens de material particulado para análise de carbono é realizada com filtro de fibra de quartzo calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas, (Miyazaki, et al., 2009) chegando até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 10 horas, (Kundu, et al., 2010). Porém algumas amostragens também são realizadas sem a calcinação da membrana (Viana, et al., 2006; Xiao, et al., 2004).

A avaliação da concentração de COSA nas membranas calcinadas de fibra de quartzo e fibra de vidro (15 minutos de extração com ultrassom) teve significativa queda após a calcinação (teste t; $P=0,05$) (**Tabela 4**).

Para verificar uma possível contaminação da membrana de fibra de quartzo e fibra de vidro durante armazenamento após calcinação, foram analisadas membranas recém calcinadas e membranas de fibra de quartzo armazenadas por 20 dias e membranas de fibra de vidro armazenadas durante 30 dias, envolvidas em filme de alumínio, em caixa plástica, dentro do armário do laboratório.

Não houve diferença significativa após a armazenagem das membranas (teste t; P= 0,05), excluindo a possibilidade de contaminação durante a armazenagem.

Tabela 4 - Concentração de COSA em extratos aquosos de membranas de fibra de quartzo e fibra de vidro não calcinadas, recém calcinadas, e armazenadas após calcinação.

Membrana	CT ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cl ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	COSA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	n
Fibra de quartzo sem calcinar	2,74 \pm 0,37	0,33 \pm 0,04	2,42 \pm 0,35	4
Fibra de quartzo calcinada	1,71 \pm 0,11	0,38 \pm 0,09	1,33 \pm 0,07	4
Fibra de quartzo calcinada e armazenada 20 dias	1,84 \pm 0,23	0,74 \pm 0,10	1,10 \pm 0,29	6
Fibra de vidro sem calcinar	1,86 \pm 0,32	0,65 \pm 0,17	1,21 \pm 0,20	4
Fibra de vidro calcinada	1,63 \pm 0,51	0,58 \pm 0,25	0,71 \pm 0,20	4
Fibra de vidro calcinada e armazenada 30 dias	1,02 \pm 0,16	0,58 \pm 0,13	0,54 \pm 0,22	7

4.3 Avaliação dos procedimentos de extração de COSA por ultrassom e vórtice

Considerando que a coleta no filtro não ocorre de forma homogênea (**Figura 9c**), na divisão da membrana, tomou-se o cuidado de dividi-la de forma que a região de maior concentração do material particulado fosse equivalente em cada parte.

Neste trabalho, foi avaliada a extração por ultrassom, que consiste em uma extração baseada no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases denominado cavitação, em um líquido promovendo efeito de ativação em reações químicas que geram energias e temperaturas elevadas, conhecida também pelo efeito de sonólise que gera radical livre (Martines, et al., 2000).

O ultrassom é utilizado nas extrações sólido-líquido; líquido-líquido; separação granulométrica; desgaseificação; degradação de matéria orgânica e separação por co-precipitação e geração de reagentes (Korn et al., 2003). Como exemplo na extração de pesticidas em latossolo (Adams, 2002) e a extração de substâncias de plantas (Albu et al., 2004).

Para a avaliação da extração, utilizou-se além da técnica de extração em ultrassom, extração por agitador vórtice.

Os valores do branco das membranas de cada lote foram descontados na apresentação da concentração de COSA nas amostras coletadas. Para tanto estão apresentados na **Tabela 5** os resultados de carbono total referentes a amostragens feitas com 1 ou 2 amostradores em paralelo utilizando diferentes membranas. As membranas foram cortadas em 4 partes e cada par foi submetido a um procedimento de extração diferente por ultrassom (15 min) ou agitador vórtice (5 min).

Tabela 5 - Comparação dos procedimentos de extração de COSA por ultrassom e vórtice

Data da coleta	Membrana	Extração	COSA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	n
25-26/01/2010	Teflon	Ultrassom	0,83	2
	Teflon	Vórtice	1,14	2
	Nitrato de celulose	Ultrassom	3,51	2
	Nitrato de celulose	Vórtice	2,83	2
12-13/03/2010	Nitrato de celulose	Ultrassom	5,64	2
	Nitrato de celulose	Vórtice	5,31	2
	Fibra de quartzo	Ultrassom	5,39	2
	Fibra de quartzo	Vórtice	7,16	2
25-26/03/2010	Fibra de quartzo	Ultrassom	$3,19 \pm 0,35$	4
	Fibra de quartzo	Vórtice	$2,80 \pm 0,32$	4

Com exceção da membrana de teflon, em que não foi possível obter uma extração eficiente, ambos os métodos de extração resultaram em uma concentração de carbono bastante similar. Desta forma, nos experimentos posteriores foi adotado o processo de extração por ultrassom, porque apresentou alta eficiência de extração, baixo custo operacional e fácil operação.

Comparando dois métodos de agitação e sonicação na análise de hidrocarbonetos em membrana de extração de solvente também não foi encontrada diferença significativa entre os dois métodos (Szekeres, et al., 2009).

4.4 Estratégia de amostragem de material particulado

Foram analisados diferentes períodos de amostragem de 12 horas diurnas e noturnas e também de 24 horas não simultâneas e em dias diferentes, avaliando a concentração de carbono orgânico em cada período amostrado (**Figura 13**).

É importante levar em consideração o tempo de residência dos compostos na atmosfera, que estão associados ao tamanho de partícula e as condições que favoreçam a sua permanência na atmosfera.

As concentrações diurnas ainda estão associadas também a emissões e aos produtos de reações secundárias e aos produtos de reação (degradação) que permanecem durante o dia. A concentração no período noturno é favorecida em parte pela significativa fonte de emissão de carbono orgânico proveniente da queima de palha de cana de açúcar e a permanência dessas partículas na atmosfera e pela dificuldade de dispersão devido ao abaixamento da camada limite no período noturno que concentra estes compostos na atmosfera e também favorecem e influenciam na concentração de carbono orgânico diurno. Em ambos os períodos tem-se a ressuspensão do solo que irá depender principalmente das atividades agrícolas e velocidade de vento.

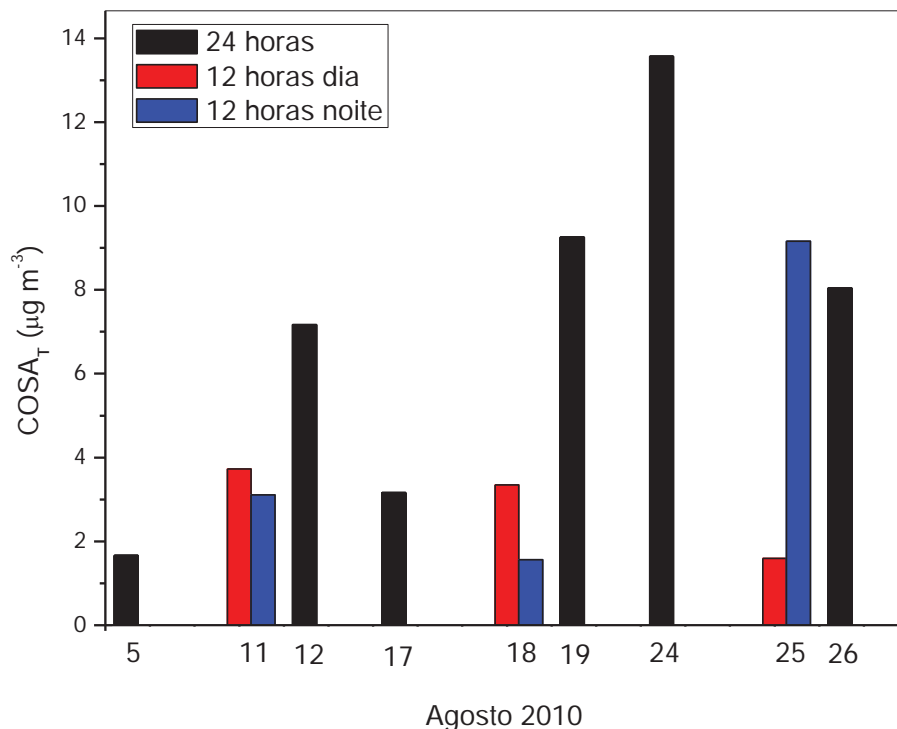


Figura 13 - Concentração de COSA_T no material particulado com amostragens de 12 horas (08:00 - 20:00 e 20:00 - 08:00) e 24 horas na cidade de Ourinhos

4.5 Concentração de COSA_T total no material particulado de Ourinhos

A campanha realizada em Ourinhos no mês de agosto de 2010 foi caracterizada por dois períodos diferentes: a primeira e a segunda quinzena. A primeira quinzena foi marcada pela chegada de frentes frias, temperaturas amenas e alta umidade relativa, de acordo com os dados fornecidos pelo INMET a cada hora (**Figura 14**). O único evento de precipitação durante todo o mês de agosto foi no dia dois onde ainda não se havia dado início as amostragens, porém esta forma de deposição úmida é responsável pela eliminação do material particulado na atmosfera e que contribui para uma redução da concentração de COSA_T.

A segunda quinzena foi marcada por temperaturas elevadas principalmente no fim do mês de agosto em que a umidade atingiu índices menores que 20%, com muitos focos de queimada não somente provenientes da queima da palha de cana

de açúcar mas também de arbustos, gramíneas dentre outros, que refletiram também na concentração de CO_2 .

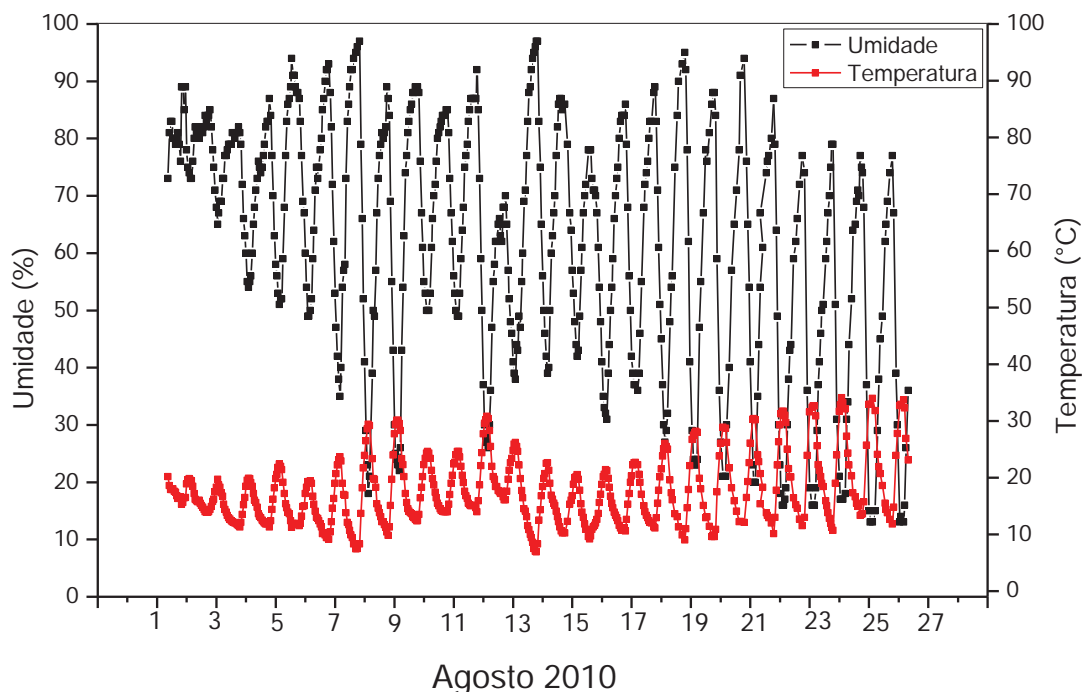


Figura 14- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), umidade (%) durante o mês de agosto de 2010 na cidade de Ourinhos, segundo a estação do INMET.

A concentração de CO_2 em Ourinhos variou de 3,16 a 30,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (**Figura 15**). Como se pode observar existe um aumento na concentração de CO_2 no decorrer de todo o mês com concentrações maiores na segunda quinzena principalmente no fim do mês. A análise das concentrações durante as duas quinzenas resultaram em concentrações médias de $10,32 \pm 5,05 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n=18$) durante a primeira quinzena é de $15,36 \pm 6,86 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n=22$) na segunda quinzena do mês. Desta forma, a média da segunda quinzena é significativamente distinta daquela da primeira quinzena com 95% de confiança (teste-t.).

São destacados no gráfico três conjuntos de dados importantes, sendo eles (1a), (1b), (2) e (3). Os dados referentes ao grupo (1a) e (1b) as concentrações

durante o dia e noite são muito próximas, como já discutido anteriormente no item 4.4.

As concentrações de COSA_T apresentaram variações grandes entre o período diurno e noturno, porém não foi possível observar uma tendência no período diurno e noturno para os vários dias. A concentração média no período diurno foi de $13,78 \pm 5,79 \mu\text{g m}^{-3}$ e no período noturno de $12,91 \pm 7,48 \mu\text{g m}^{-3}$, não apresentando diferença significativa (teste t; $P=0,05$).

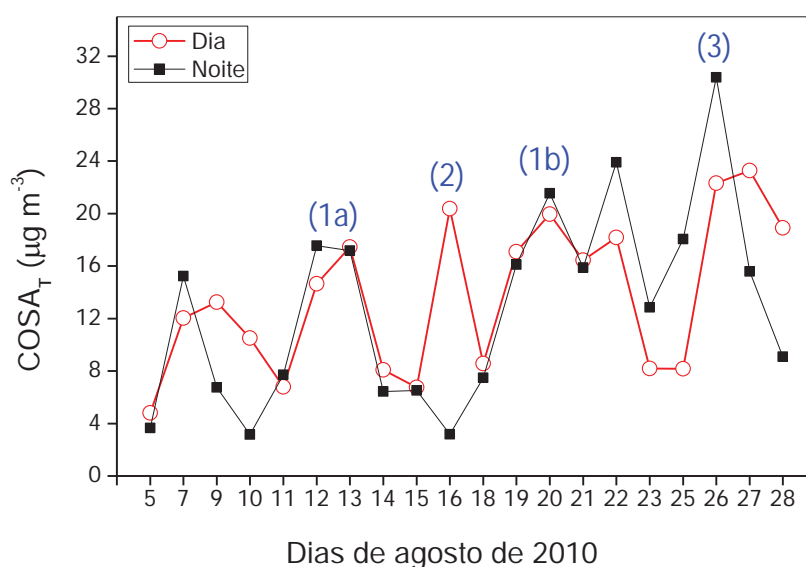


Figura 15 - Concentração de carbono orgânico solúvel em água total no material particulado em Ourinhos, no período diurno (10:30-16:00) e noturno (20:00-06:30). A amostragem diurna no dia 16 foi das 10:30 até às 19:00, e a noturna das 19:00 às 06:30.

Outro conjunto de dados é em (2) onde em particular, no dia 16 de agosto, o sítio de amostragem foi tomado por fumaça proveniente de queima de arbustos e gramíneas muito próxima ao sítio de amostragem, fato este que demandou de uma amostragem diferente para o período diurno onde a amostragem se prolongou até as 19:00 horas, quando então se deu início à amostragem noturna. A fumaça nas proximidades foi refletida, sobretudo no aumento acentuado do número de partículas $0,3 \mu\text{m} - 0,5 \mu\text{m}$ e $0,5 - 1,0 \mu\text{m}$ como se pode observar na (Figura 16), principalmente no período das 17:00 às 19:00 horas, o que vem a justificar a

concentração de COSA no dia 16 de agosto superior no período diurno em relação ao período noturno.

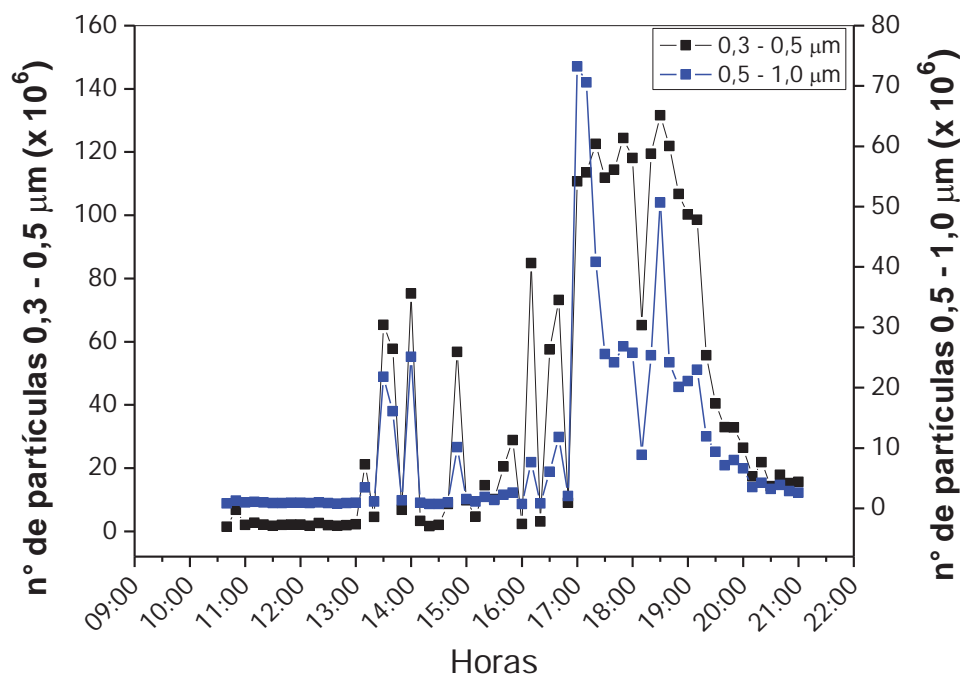


Figura 16 -Número de partículas de 0,3 – 0,5 µm e partículas de 0,5 – 1,0 µm no dia 16 de agosto de 2010 em Ourinhos- SP, no período das 10:30 às 21:00

O outro caso em (3) referente aos dias 25 e 26 a concentração é influenciada por queima de biomassa a noite. Apresentando concentração maior no período noturno em relação ao período diurno, onde as imagens de satélite e do LIDAR mostraram nuvem de pluma se aproximando do sítio de amostragem, porém estes dados ainda encontram-se em fase de processamento.

4.6 Concentração de COSA_T no material particulado de Araraquara

As amostragens de material particulado no sítio de amostragem na cidade de Araraquara foram realizadas no período de maio de 2010 a março de 2011 com exceção para o mês de agosto onde foi realizada uma campanha intensiva na cidade de Ourinhos.

Durante o período de maio de 2010 até março de 2011 foram coletadas 142 amostras, distribuídas entre o período diurno e noturno, na cidade de Araraquara. Na **Figura 17** é possível observar a variação da concentração de COSA_T ao longo dos 10 meses de amostragem. No período diurno, a concentração de COSA_T variou de $< 0,02$ a $35,9 \mu\text{g m}^{-3}$ e no período noturno de $1,44$ a $39,7 \mu\text{g m}^{-3}$. O mês de maio pertence ao período de safra porém a concentração foi abaixo dos demais meses, de junho até novembro. O mês de setembro apresentou amostras com as maiores concentrações, período este extremamente seco assim como no final de agosto em Ourinhos. A concentração de COSA_T no período de dezembro apresenta uma significativa diminuição que permanece até março, onde além de ser um período de entressafra também é um período com umidade relativa elevada o que contribui para a dispersão e até mesmo a eliminação deste material da atmosfera com a chuva.

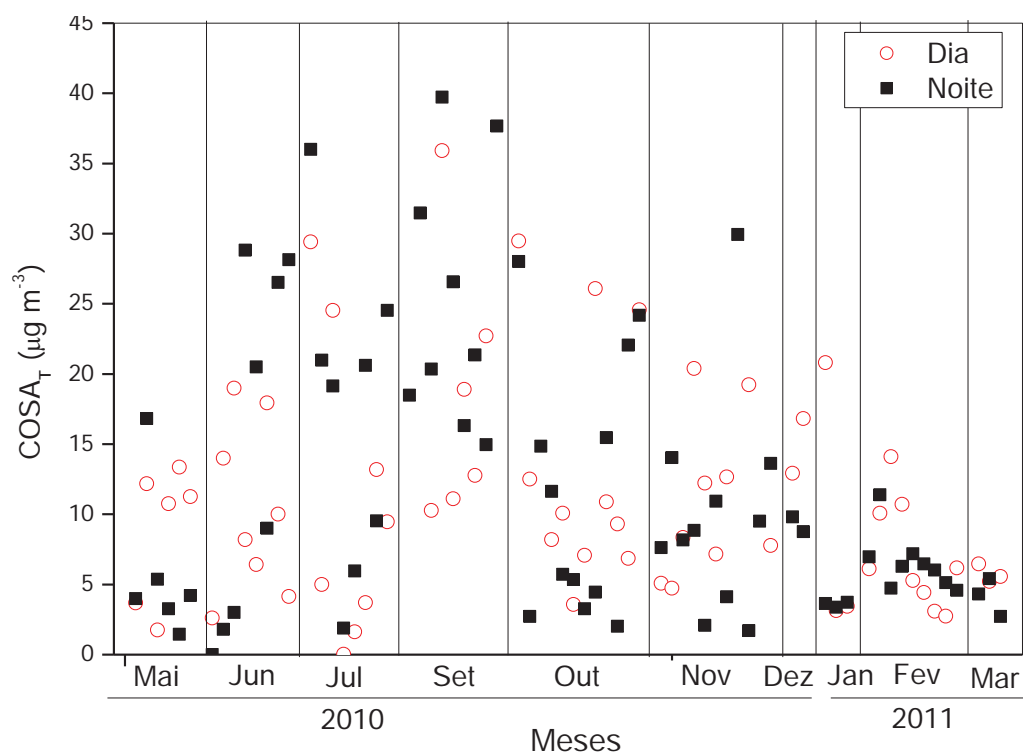


Figura 17 - Concentração de COSA_T no material particulado de Araraquara no período diurno (10:00 - 16:30 horas) e no período noturno (20:00-06:30 horas) em amostrador de pequeno volume (n=142).

Em Araraquara na safra (maio a novembro) o período noturno (n= 54) apresentou uma concentração média de COSA_T de $15,2 \pm 10,6 \mu\text{g m}^{-3}$ e no período diurno (n= 54) a concentração média foi de $11,4 \pm 8,01 \mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações do período diurno e noturno não apresentaram diferença significativa (teste t; $P=0,05$). O alto desvio padrão é decorrente da grande variação das concentrações de COSA_T (**Figura 18**).

No entanto é notável a variação da concentração de COSA_T no período noturno de safra (n=108) $15,2 \pm 10,6 \mu\text{g m}^{-3}$ em relação à entressafra (n= 34) $5,58 \pm 2,83 \mu\text{g m}^{-3}$, confirmando a forte influência da queima de biomassa na região.

Segundo Allen e colaboradores (2004) em Araraquara o período de inverno é caracterizado como seco devido à baixa umidade na troposfera, e baixo índice de precipitação. Essas condições juntamente com a ampla queima de cana-de-açúcar favorecem a formação e acúmulo de substâncias na atmosfera. Ao contrário do verão, é um período mais úmido, caracterizado por processos de deposição úmida.

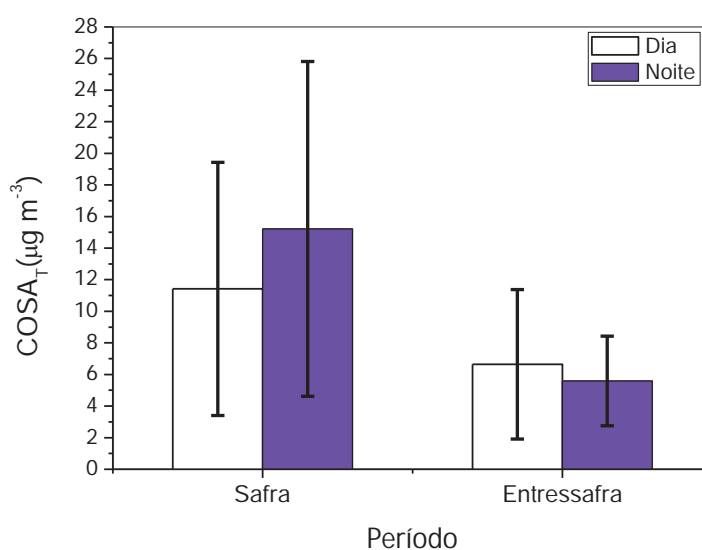


Figura 18 - Concentração de COSA no material particulado na safra (n=108) e na entressafra (n=34), durante o período diurno e noturno em Araraquara.

As regiões canavieiras do estado embora estejam em processo de mecanização ainda sofrem forte influência das queimadas, fato este que pode ser

notado visualmente pela quantidade de fuligem que é liberada no período de safra durante a noite.

O Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE) por meio de satélites realiza um mapeamento do número destes focos de queimada (monitorando o número de queimadas). São vários os satélites utilizados para este mapeamento, sendo que neste trabalho utilizou-se a opção disponibilizada pelo INPE que fornece os dados de todos os satélites. Na **Figura 19** são mostradas as concentrações mensais médias de $\text{CO}_{2.5}$ mensal e o número de focos de queimada durante cada mês obtido por meio do somatório de todos os satélites considerando as coordenadas do município. É possível observar que a concentração de $\text{CO}_{2.5}$ apresenta uma tendência similar com o número de queimadas, indicando a forte influência da queima de cana de açúcar na concentração de $\text{CO}_{2.5}$ no material particulado.

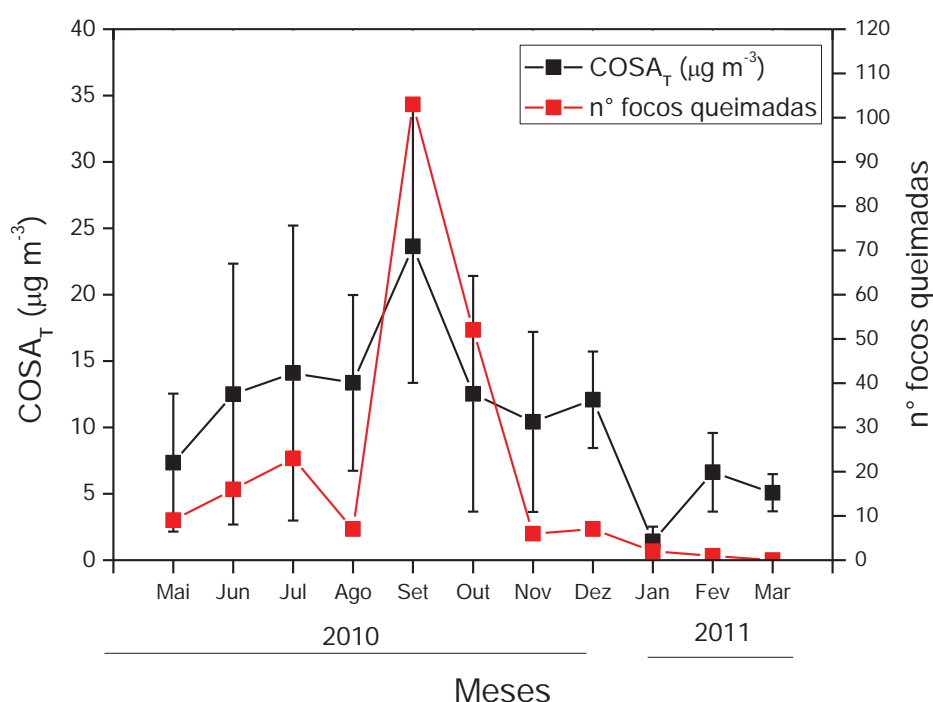


Figura 19 - Variação da média mensal da concentração de $\text{CO}_{2.5}$ e seu desvio padrão e o número de focos de queimadas durante o período de maio de 2010 a março de 2011.

A **Tabela 6** traz a concentração de COSA_T total em Araraquara em comparação com outros sítios de amostragem. Em campanha realizada em 2002 em Rondônia (Amazônia) amostras coletadas em períodos intensivos de queima de biomassa resultou em concentrações maiores durante o dia. As concentrações elevadas de COSA encontradas indicam a capacidade das partículas de aerossóis atuarem como núcleos de condensação de nuvem e influenciar a nebulosidade e o clima (Kundu, et al., 2010; Hoffer et al., 2006).

Em campanha realizada em 2004 a 2006 em três diferentes sítios amostrais Barcelona, Amsterdam e Ghent, foram avaliados o período de inverno e verão e se observou uma dependência da concentração de COSA com as características do local de amostragem e com as fontes de emissão. As concentrações de COSA foram relativamente semelhantes nos três locais e nas diferentes estações e mostram uma dependência com a meteorologia (Viana et al., 2007).

Segundo Ram e Sarin (2010) a concentração de carbono orgânico solúvel em água no material particulado na Índia no inverno 2004 foi de $17,7 \pm 5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ em Allahabad área urbana caracterizado por queima de biomassa, emissão veicular e fonte industrial e em Jaduguda área rural é influenciada por poluentes através das correntes de vento e de indústria de carvão foi de $16,2 \pm 3,5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Neste trabalho, as concentrações de COSA_T total na cidade de Araraquara e Ourinhos, alcançaram concentrações significativas quando comparadas a outras regiões que também são impactadas pela queima de biomassa como a Índia e Rondônia indicando a forte influência da queima da cana de açúcar, predominante na região como fonte de material particulado solúvel em água, e também em áreas urbanas como na China.

Este material particulado solúvel em água é importante por adsorver vapores de água em sua superfície é atuar como núcleo de condensação de nuvem.

Tabela 6 - Concentração de COSA no material particulado provenientes de alguns sítios de amostragem

Sítio	Tipo	Amostrador	Período amostragem	COSA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	n	Referências
Araraquara		Pequeno	Safra	$13,3 \pm 9,6$	108	
2010-2011	Rural	volume	Entressafra	$6,11 \pm 3,9$	34	Este trabalho
Ourinhos		Pequeno	Dia	$13,8 \pm 5,8$	20	
2010	Rural	volume	Noite	$12,9 \pm 7,5$	20	Este trabalho
Barcelona		Pequeno	Inverno	$6,11 \pm 3,9$	63	
2004	Urbano	volume	Verão	$1,6 \pm 0,7$		
Amsterdam		Pequeno	Inverno	$1,9 \pm 1,5$	62	Viana et al. (2007)
2005-2006	Urbano	volume	Verão	$1,0 \pm 0,6$		
Ghent		Pequeno	Inverno	$2,3 \pm 2,2$	65	
2004-2005	Urbano	volume	Verão	$1,0 \pm 0,4$		
Índia	Urbana	Grande	Dez. 2004	$17,7 \pm 5,9$	19	
2004	Rural	volume	Dez. 2004	$16,2 \pm 3,5$	7	
	Alta altitude		Dez. 2007- Fev. 2008	$6,7 \pm 3,2$	9	Ram e Sarin, (2010)
Rondônia	Rural	Grande	Dia	18,4 - 51	6	Kundu et al. (2010);
2002		volume	Noite	22,2 - 45,6	6	Hoffer, et al. (2006)
China	Urbana	Grande	Chuva	$5,26 \pm 3,42$	115	Xiao e Liu (2004)
2003		volume	Sem chuva	$15,19 \pm 2,60$	67	

4.7 Correlações entre COSA_T e tamanho de partícula

Para avaliar a possível correlação da concentração entre COSA_T com o tamanho e a abundância de partícula, obteve-se a somatória do número de partículas para cada intervalo de tamanho previamente definido, durante todo o período em que a amostragem foi conduzida.

Um exemplo para a cidade de Ourinhos é dado na **Figura 20**, onde se observa uma boa correlação linear entre o número de partículas de 3 a 5 μm e a

concentração de COSA_T , tanto para o período diurno quanto para o período noturno. Nesse exemplo também se nota que há um maior número de partículas no período noturno com concentrações de COSA_T também maiores.

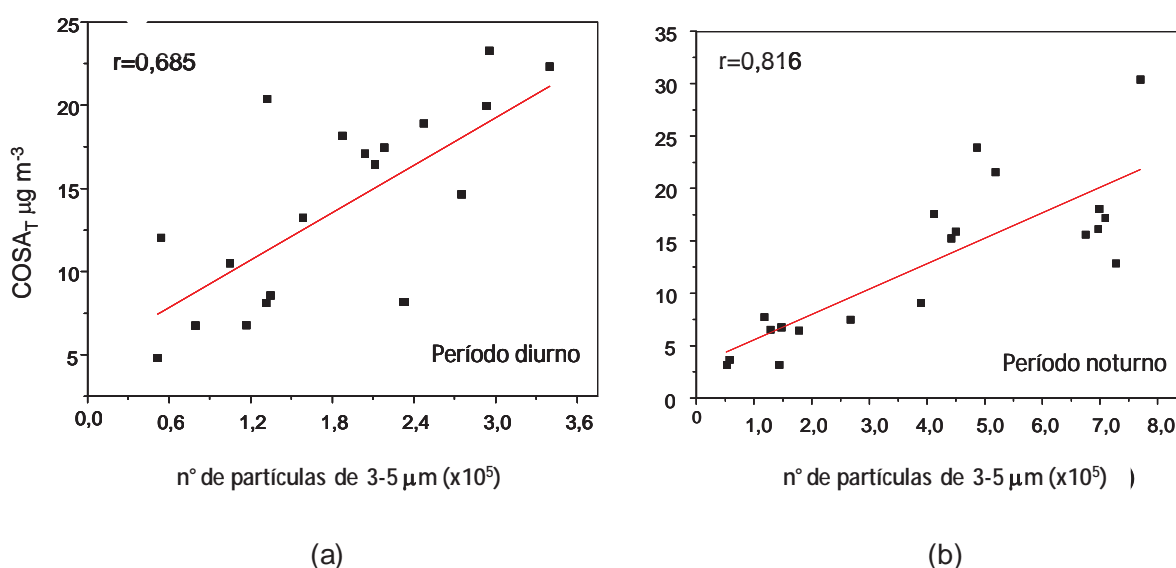


Figura 20 - Correlação entre a concentração de COSA_T e o número de partículas de diâmetro 3,0 – 5,0 μm para as amostragens de Ourinhos. a) no período diurno ($n=20$), e b) no período noturno ($n=20$).

As correlações lineares entre a concentração de COSA_T e número de partículas foram realizadas para os demais tamanhos de partícula, e os índices de correlações lineares foram calculados e inseridos na **Tabela 7**. Foi feito o (teste-t, $P=0,05$) para avaliar se essa correlação é significativa, sendo que apenas para as partículas de 0,5 a 1,0 μm no período noturno, a correlação linear não foi significativa.

As partículas emitidas durante o processo de combustão da matéria orgânica apresentam composição e tamanhos variados que implicam em distintas propriedades físicas e químicas. Uma melhor correlação entre as variáveis implica que as fontes de material particulado nesse período são mais homogêneas havendo maior concentração de carbono solúvel de acordo com o aumento do número de partículas. As partículas finas ($< 2 \mu\text{m}$) tem uma maior mobilidade e composição

química bastante diversa, enquanto que partículas maiores podem ser resultantes de ressuspensão de solo, partículas vegetais, entre outras, que possuem uma menor complexidade e de composição química mais homogênea.

Tabela 7 - Correlações de COSA_T em função do número de partícula para cada faixa de tamanho de diâmetro específico

Diâmetro de partícula (μm)	(r)	(r)
	Período diurno	Período noturno
0,3 – 0,5	0, 592	0, 526
0,5 - 1,0	0, 634	0, 334*
1,0 – 3,0	0, 774	0, 579
3,0 – 5,0	0, 685	0, 816
5,0 – 10	0, 678	0, 819
≥ 10	0, 664	0, 788

*coeficiente de correlação linear não significativo para 95% de confiança.

De modo geral, analisar os períodos diurnos e noturnos separadamente leva a uma melhor caracterização da composição atmosférica em relação ao diâmetro das partículas. Segundo Rocha e colaboradores (2005) em estudo feito na cidade de Araraquara de 1999 a 2001 foi possível observar dois intervalos de tamanho de partícula que apresentam uma maior concentração de determinados íons como amônio, potássio e sulfato com predominância no modo de acumulação (0,1 - 1,0 μm) e sódio e magnésio presente nas partículas grossas.

4.8 Correlações entre COSA e gases atmosféricos

Foram utilizados medidores contínuos de CO, NO, NO₂, NO_x e O₃ durante a campanha de Ourinhos e a partir de então também em Araraquara.

A existência de correlações com estes gases é importante, pois pode indicar as fontes de carbono no material particulado. Os compostos oxidantes são de grande importância, pois atuam como modificadores da composição química na atmosfera. Dentre eles o ozônio é um dos principais, pois é o promotor das cadeias de oxidações primárias que acontecem na atmosfera. O ozônio é formado através de

reações fotoquímicas e é o promotor da formação de outros gases como, por exemplo, NO₂ formado a partir de NO, de acordo com a equação 4:



Entretanto, NO pode reagir com outras espécies tais como HO₂ e RO₂, em atmosferas limpas ou poluídas, numa seqüência de reações em cadeia, sendo convertido a NO₂.

Foi observada uma boa correlação entre O₃ diurno e a concentração de COSA_T no período diurno, indicando que com o aumento da concentração de ozônio aumenta a concentração de carbono orgânico mostrando a importâncias das reações fotoquímicas mediadas pelo ozônio, que podem levar à formação de partículas orgânicas secundárias (**Tabela 8**).

Na Amazônia foram observados eventos de aumento da concentração de ozônio durante o período noturno, resultantes do transporte vertical de massas de ar descendentes, provenientes da média troposfera, que possui maior concentração de ozônio e menor umidade (Artaxo et al., 2005).

Em trabalho feito na Finlândia em 2006, foi observada uma correlação positiva entre as concentrações de ozônio e COSA_T (r= 0,45), o que indica que uma grande fração do COSA_T observada inclui produtos secundários formados em processos fotoquímicos, que também são ligados à produção de ozônio (Miyazaki, et al., 2009).

A emissão de nitrogênio reativo para a troposfera ocorre primeiramente como NO e NO₂ (em conjunto é denominado NO_x) e NH₃ que são consideradas as maiores fontes de nitrogênio reativo na atmosfera que influenciam a fotoquímica e a formação de partículas secundárias (Machado et al., 2008). As importantes fontes de NO_x para a atmosfera são a combustão antrópica, emissões e solo. É importante notar que o futuro cenário de emissões de NO_x da queima de combustíveis fósseis está intimamente ligada as emissões de CO₂, de modo que as limitações sobre a taxa de emissão de CO₂ irão afetar diretamente as de NO_x (Singh, 1995).

O gás NO diurno (**Tabela 8**) apresentou uma correlação linear negativa com a concentração de COSA_T, indicando uma variação inversa da concentração de carbono orgânico com a presença do gás NO. Essa correlação pode não ter sentido

químico, uma vez que tanto o NO como o carbono orgânico volátil e material particulado têm fontes locais importantes na queima de biomassa e de combustíveis veiculares.

Tabela 8 - Correlações entre a concentração de COSA_T e os diferentes gases

Gás	(r)	(r)
	Período diurno	Período noturno
CO	0,582 *	0,537 *
O ₃	0,677 *	0,374
NO	-0,409 *	0,307
NO _x	0,277	0,446 *
NO ₂	0,683 *	0,335

*coeficiente de correlação linear significativa para 95% de confiança.

Segundo Machado e colaboradores (2008) em estudo realizado na cidade de Araraquara em 2004 e 2005 foi observado uma boa correlação entre NO e NO₂ indicando origem similar destes gases. No período de safra a concentração de NO₂ ($28,2 \pm 13,2$ ppbv) e NO ($5,3 \pm 6,0$ ppbv) mudando significativamente a concentração na entressafra, NO₂ ($12,2 \pm 2,9$ ppbv) e NO ($1,4 \pm 0,9$ ppbv) alterando profundamente os mecanismos que regulam a composição atmosférica.

Segundo Ugucione e colaboradores (2009) em Araraquara as concentrações de NO₂ apresentaram concentrações elevadas durante a noite e nos meses de inverno, período predominante da queima da palha da cana de açúcar. Essa concentração de NO₂ diminui durante o dia devido aos processos fotoquímicos eficientes na remoção de NO₂.

Neste trabalho, a concentração de COSA_T apresentou uma melhor correlação linear com NO₂ no período diurno que com NO no mesmo período. Isto é um indicativo de que a fonte de material mais distante pode ser relevante, permitindo conversão do NO a NO₂, durante transporte na massa de ar. Uma explicação plausível também é a rápida conversão do NO em NO₂, através das reações fotoquímicas justificando a relação com as fontes locais de queima de biomassa.

Um fator de importância relevante nas concentrações de NO e NO₂, é o processo de desnitrificação, onde devido à adubação do solo, decomposição da

matéria orgânica, ocorre um aumento da concentração de NO e NO₂, na atmosfera (Pierzynski, et al., 2005; Siqueira Neto, et al., 2010).

Em escala global, a maior fonte de monóxido de carbono é por emissões antrópicas, com maior ênfase para a queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis e atividades industriais (Singh, 1995).

O monóxido de carbono neste trabalho apresentou correlações com COSA_T semelhantes no período diurno e noturno, demonstrando que a queima de biomassa e combustíveis não é um fator limitante nas concentrações de carbono orgânico diurna e noturna.

4.9 Avaliação da retenção de gases nas amostragens de material particulado

O sistema mostrado na **Figura 12** foi aplicado utilizando três diferentes membranas, a saber nitrato de celulose, fibra de quartzo e fibra de vidro. A retenção de gases foi calculada a partir da concentração de carbono orgânico solúvel em água pela equação 3. As amostragens foram feitas em paralelo com dois amostradores ligados simultaneamente das (20:00 as 06:30 horas) afim de avaliar a variabilidade das membranas.

Utilizando as membranas de nitrato de celulose, as concentrações de carbono orgânico solúvel em água tanto na fase gasosa como na fase particulada apresentaram baixa variabilidade entre os dois sistemas amostrais, demonstrando uma boa reprodutibilidade (**Tabela 9**).

É possível observar que para as diferentes membranas utilizadas a coleta de material particulado em uma única membrana levaria a superestimar a concentração de carbono orgânico solúvel do material particulado, pois a porcentagem de gases nas membranas analisadas variou de 15,01% com a membrana de fibra de vidro a 23,5% com a membrana de nitrato de celulose.

Tabela 9 - Concentração de COSA de diferentes membranas e amostras de material particulado coletados em julho de 2010. Cada membrana foi sub-dividida em 4 partes (n=4) e submetidas separadamente ao processo de extração

Dia	Membrana	Fase	CT ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CI ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	COSA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	COSA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	% gás
07	Fibra de quartzo	Gasosa	3,68 \pm 0,19	0,40 \pm 0,13	3,28 \pm 0,19	6,05	17,7
		Particulada	12,72 \pm 1,48	0,35 \pm 0,05	12,37 \pm 1,49	28,23	
09	Fibra de vidro	Gasosa	2,80 \pm 0,36	0,49 \pm 0,20	2,31 \pm 0,22	3,78	15,01
		Particulada	10,87 \pm 1,98	0,31 \pm 0,10	10,55 \pm 0,56	21,38	
		Gasosa	11,30 \pm 1,05	0,19 \pm 0,03	11,10 \pm 1,04	4,95	23,5
09	Nitrato de celulose	Particulada	16,45 \pm 1,93	0,15 \pm 0,02	16,30 \pm 1,94	16,14	
		Gasosa	11,26 \pm 1,08	0,17 \pm 0,04	11,07 \pm 1,04	4,26	20,0
		Particulada	17,47 \pm 0,26	0,14 \pm 0,01	17,32 \pm 0,27	17,10	

Arhami e colaboradores (2006), utilizando um sistema similar, admitem que o teor de carbono medido seja inteiramente devido a orgânicos adsorvido em fase gasosa, onde medidas de carbono elementar próximas de zero confirmaram a eficiência do sistema de filtro.

Ainda que este sistema seja ineficiente para coleta de gases, é um sistema que favorece uma condição para a determinação da concentração dos gases que atuam como interferentes nas amostragens de material particulado e na concentração de carbono orgânico solúvel em água.

Durante a coleta de material particulado a interação entre semi voláteis e orgânicos voláteis com o meio filtrante pode causar a volatilização dos orgânicos da fase particulada levando a se subestimar a concentração de carbono, ou também a adsorção de orgânicos de fase gasosa, superestimando a concentração de carbono (Vecchi et al., 2009; Miyazaki, et al., 2009).

Outra forma de determinar a fração de gases é através do uso de denuder, que é um instrumento que contém um adsorvente que é colocado antes do filtro de amostragem de forma que o gás não passa para a membrana de coleta de material particulado (Arhami et al., 2006).

4.9.1 Concentração de gases orgânicos retidos no filtro

Com os resultados de determinação de gases pôde-se observar que as membranas adsorvem um valor mensurável de carbono na forma de gás, como estes valores comprometem a concentração de carbono orgânico solúvel em água no material particulado, a coleta com dois amostradores em série passou a fazer parte dos sistema de amostragem.

A partir de outubro de 2010 as amostragens foram sempre realizadas utilizando o sistema ilustrado na **Figura 12**, obtendo-se além da concentração de carbono orgânico solúvel em água do material particulado também a fração de gases adsorvidos na membrana durante a amostragem. No período de outubro de 2010 até março de 2011 (68 amostras), a porcentagem de gases variou de 1% a 95% (**Figura 21**). Isso corresponde a uma média de gases $30 \pm 18\%$. O objetivo era quantificar a fração gasosa adsorvida no filtro e então corrigir para as amostras coletadas no período anterior, porém devido à grande variação, isto não foi possível.

Em amostragens realizadas na Finlândia, em março de 2006 a fevereiro de 2007, utilizando o mesmo sistema de amostragem que neste trabalho, foi encontrado de 12 a 28% de COSA adsorvido como gás na membrana (Saarikoski, et al., 2008).

As amostras de material particulado de Araraquara foram divididas considerando o período de safra, outubro e novembro (n=34), e entressafra de dezembro a março (n=34) (**Figura 22**). O mês de novembro corresponde a um período de transição da safra para a entressafra, mas foi incluído dentro do período de safra. A concentração de COSA da fase gasosa, no entanto não apresentou diferença significativa (teste t P=0,05) do período de safra $2,78 \pm 2,19 \mu\text{g m}^{-3}$ em relação ao período de entressafra $2,15 \pm 2,01 \mu\text{g m}^{-3}$. Portanto a concentração de COSA na fase gasosa é também proveniente de outras fontes e não necessariamente somente da queima de biomassa.

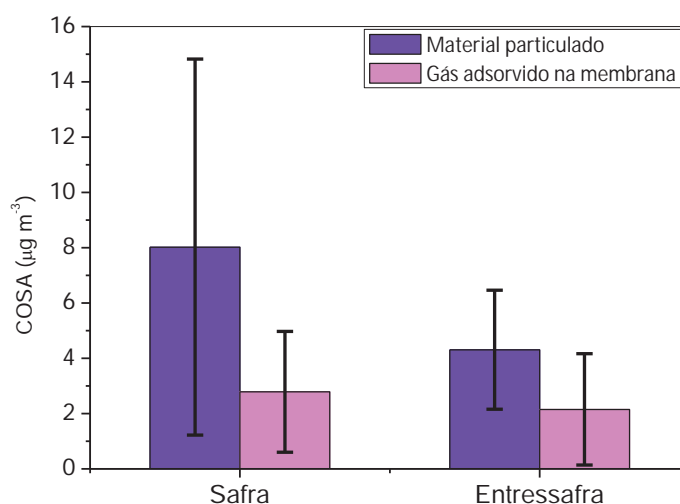


Figura 22 - Concentração média de COSA e desvio padrão no período de safra e entressafra em relação ao material particulado e ao material adsorvido como gás, nas amostras coletadas em Araraquara.

As amostras correspondentes à fase particulada, para o período de safra (n=34) a média foi de $8,02 \pm 6,80 \mu\text{g m}^{-3}$ e no período de entressafra (n=34) a concentração média foi de $4,30 \pm 2,14 \mu\text{g m}^{-3}$.

A variação da concentração de COSA na fase gasosa no período diurno e noturno durante a safra também não apresentou diferença significativa (teste t $P=0,05$), como pode ser observado na **Figura 23**. A concentração de COSA no material particulado durante o dia foi $8,19 \pm 6,92 \mu\text{g m}^{-3}$, e no período noturno de $8,26 \pm 6,84 \mu\text{g m}^{-3}$, e na fase gasosa no período diurno foi de $2,80 \pm 2,33 \mu\text{g m}^{-3}$ e no período noturno de $2,88 \pm 2,10 \mu\text{g m}^{-3}$. Portanto isto indica que a variação da concentração de COSA na fase gasosa não varia de forma tão significativa nos diferentes períodos assim como também foi observado no período de safra e entressafra, porém o desvio padrão é relativamente grande em relação à média de COSA.

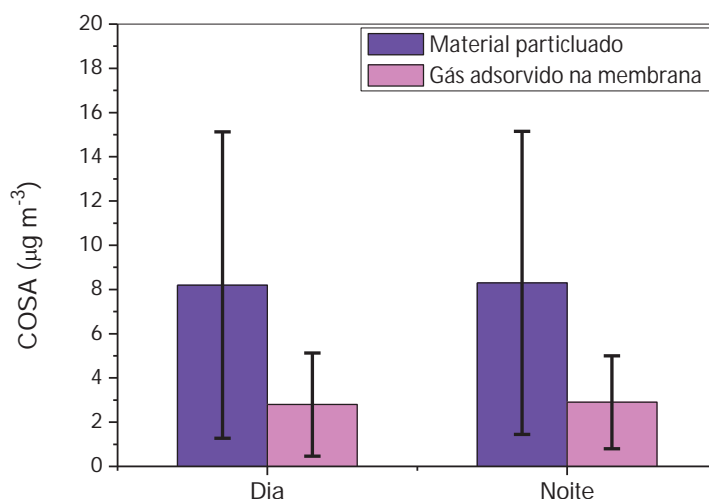


Figura 23 - Concentração média de COSA e desvio padrão no período diurno e noturno da em relação ao material particulado e ao material adsorvido como gás, nas amostras coletadas em Araraquara.

4.10 Concentração de COSA_T em amostras provenientes de amostrador grande volume

Nesta parte do trabalho as amostragens foram feitas utilizando amostrador de grande volume para comparação com os demais compostos que foram avaliados também da mesma membrana. Essas amostragens foram realizadas no mês de

agosto, na cidade de Ourinhos em períodos diurno (10:00-16:30), noturno (20:00-06:30), e também amostragens de 24 e 48 horas.

A concentração média de CO_2 durante o mês de agosto foi de $6,1 \mu\text{g m}^{-3}$ com uma variação de $0,73$ a $14,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (**Figura 24**). Um dos pontos interessantes a se destacar é o dia 13 de agosto que apresentou a maior concentração de CO_2 durante todo o mês de agosto. Estes dados foram interpretados de acordo com os focos observados visualmente, porém uma análise mais aprofundada poderá ser realizada com os dados de satélite, radar, LIDAR, SODAR, que irão auxiliar na melhor interpretação dos dados obtidos para o restante do período de agosto também. Porém estes dados ainda se encontram em fase de processamento.

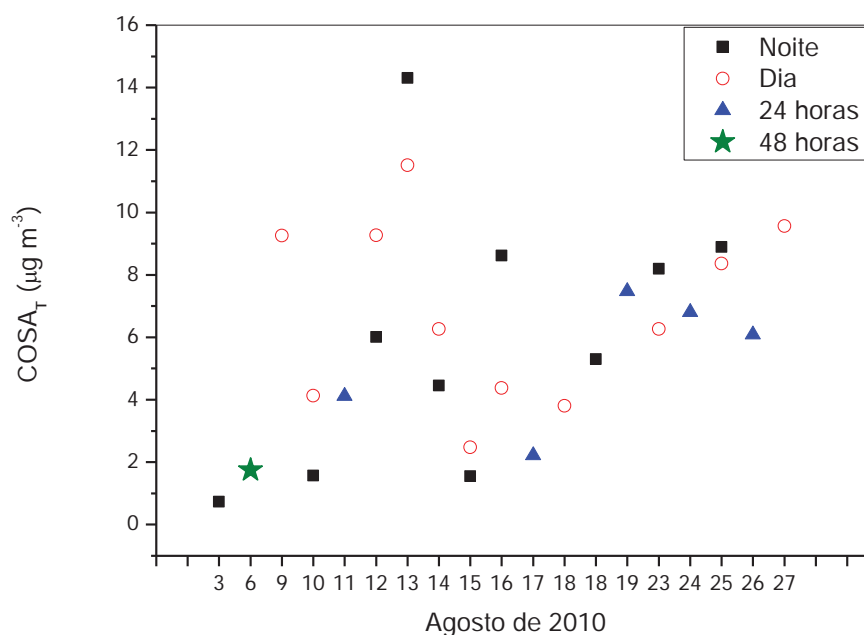


Figura 24 - Concentração de CO_2 no período de agosto de 2010 em Ourinhos – SP coletado com amostrador de grande volume ($n=27$). Dia (10:00-16:30 horas); noite (20:00-06:30 horas).

4.11 Determinação de açúcar total no material particulado

Uma maneira de identificar as fontes de emissão é fazer a determinação de alguns traçadores que são emitidos por fontes específicas. Neste contexto, a queima de biomassa, em específico a cana de açúcar, pode ser relacionada a

alguns traçadores como potássio. Apesar de não ser tão específico, pois também é proveniente de outras fontes, dentre elas o próprio solo e fertilizantes é utilizado como traçador da queima de biomassa (Mochida, et al., 2010).

O levoglucosano, que é um açúcar proveniente da pirólise da celulose, que é um excelente traçador da queima de biomassa. Encontrado nas partículas finas, é estável na atmosfera não apresentando decomposição até 8 horas de exposição às condições ambientais e à irradiação solar (Simoneit, et al., 1999; Simoneit, 2002).

O levoglucosano possui uma absorção em torno de 193 nm, próximo do limite do espectro do ultravioleta, e baixa volatilidade o que dificulta sua detecção por espectrometria e cromatografia gasosa, respectivamente.

Devido à limitação da determinação de açúcar por absorção no ultravioleta, foi proposta neste trabalho com o padrão de açúcar glicose e uma derivatização com o cloreto de benzoíla a fim de substituir as 3 hidroxilas pelo grupo benzoíla e aumentar a absorção, tornando possível então a quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência com o detector de arranjo de diodos, porém no cromatograma não observou-se o pico do composto derivatizado somente o do cloreto de benzoíla, várias tentativas foram realizadas no sentido de controlar o meio reacional porém a reação não apresentou resultados significativos (Formato et al., 1994; Thompson et al., 1978).

Portanto inserido no contexto deste trabalho foi proposto então um método antigo e conhecido para determinação de açúcares totais, o método da Antrona descrito por Yemm e Willis, (1954) e Fartas et al., (2009), com o propósito de traçar um perfil da queima de biomassa na região de Ourinhos.

A reação com antrona não é específica para levoglucosano pois a antrona reage com açúcares pelas hidroxilas ligadas ao anel. Portanto a determinação é de açúcares totais.

Uma curva analítica foi contruída com o padrão de levoglucosano derivatizado com solução de antrona, na faixa de concentração de 3,12 a 50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (**Figura 25**). Foi verificado um comportamento linear da curva analítica na faixa de concentração entre 3,12 a 50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com obediência à Lei de Lambert-Beer e um ótimo coeficiente de correlação linear ($r=0,9998$).

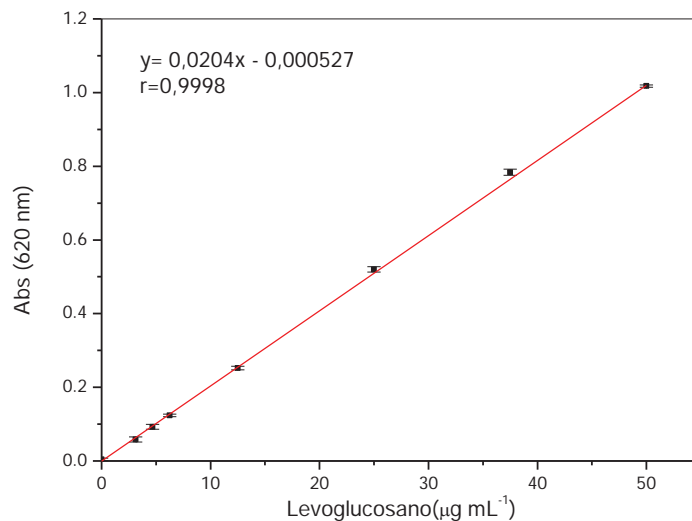


Figura 25 - Curva analítica do derivado de Levoglucosano em solução de antrona. As barras se referem ao desvio padrão da análise em triplicata.

O limite de detecção foi calculado pelo desvio padrão do branco (σ) ($n=8$) conforme eq.6 (Miller, 2000):

Onde B é o coeficiente angular da curva :

$$LD = \frac{3\sigma}{B} \quad (6)$$

O limite de quantificação (LQ) foi calculado por (Miller, 2000):

$$LQ = \frac{10\sigma}{B} \quad (7)$$

O limite de detecção calculado foi de $0,90 \mu\text{g mL}^{-1}$ e o limite de quantificação do método $3,04 \mu\text{g mL}^{-1}$.

O teste de recuperação foi feito pela adição de solução aquosa do padrão de levoglucosano de concentração conhecida no filtro em branco de modo a se encontrar as concentrações intermediárias da curva. A adição foi feita em triplicata e em diferentes concentrações de forma a resultar nas seguintes concentrações $6,25$; $12,5$ e $25 \mu\text{g mL}^{-1}$. O teste resultou em uma recuperação média de $94,2 \pm 6,4 \%$ como se observa na **Tabela 10**, onde na primeira coluna se encontra a concentração adicionada e na terceira a concentração final encontrada.

Tabela 10 - Teste de recuperação do padrão de levoglucosano

Padrão levoglucosano ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Abs (620 nm)	Concentração final ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recuperação (%)	Recuperação média
6,25	0,167	5,91	94,5	$95,0 \pm 2,39$
	0,165	5,81	92,9	
	0,171	6,10	97,6	
12,5	0,281	11,5	92,0	$94,6 \pm 2,76$
	0,295	12,2	97,5	
	0,287	11,8	94,3	
25,0	0,511	22,8	91,1	$93,0 \pm 2,06$
	0,520	23,2	92,8	
	0,532	23,8	95,2	

4.12 Açúcares totais no material particulado

Para a determinação de açúcares totais foram avaliadas as amostras de Ourinhos coletadas em amostrador de grande volume, referentes ao mês de agosto, totalizando 27 amostras (**Figura 26**). As amostras referentes à segunda quinzena apresentam valores mais elevados. O ponto de maior concentração de açúcar foi referente ao dia 13 de agosto, assim como a concentração de COSA grande volume

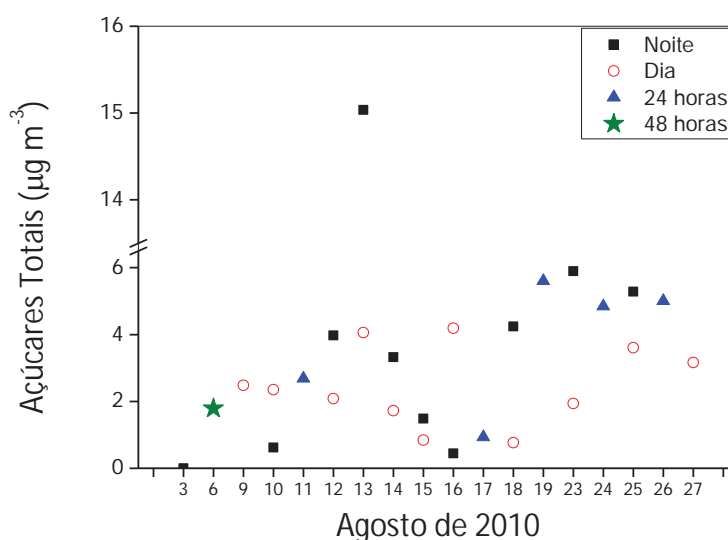


Figura 26 - Concentração de açúcares totais em amostras de material particulado de amostrador grande volume em agosto de 2010 em Ourinhos.

Como este trabalho está inserido no projeto temático “Efeito de emissões nos padrões de precipitação atual e futura no sudeste do Brasil”, financiado pela FAPESP, várias outras análises também estão sendo feitas. Desta forma, no futuro, será possível avaliar a fração de COSA no material particulado em conjunto com as demais análises para então avaliar a influência da queima de biomassa na atmosfera da região nos padrões de precipitação.

Neste trabalho, as concentrações de potássio nas amostras de material particulado foram cedidas pela aluna de doutorado Letícia Caetano da Silva deste Instituto, sendo as análises realizadas por cromatografia iônica.

Os dados de levoglucosano foram obtidos por Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas pela aluna de doutorado Roberta Cerasi Urban, da USP Ribeirão Preto que cedeu os dados para este estudo.

Os dados de correlações de carbono orgânico solúvel em água, potássio, levoglucosano e açúcares totais estão na **Tabela 11**. Foi possível observar correlações significativas (teste t; $P=0,05$) entre potássio e COSA_T grande volume ($r= 0,522$), assim como COSA_T grande volume e levoglucosano ($r= 0,693$), o que indica que ambos são oriundos da queima de biomassa mostrando boa concordância com os dois marcadores, é o levoglucosano por ser um marcador específico da queima de biomassa apresentou uma correlação maior.

Na Coréia em 2005, encontrou-se fraca correlação de COSA com potássio ($r= 0,27$), atribuído a baixa porcentagem de material particulado fino proveniente da queima de biomassa (Myazaki, et. al., 2009).

Tabela 11 - Correlações entre os traçadores de queima de biomassa e COSA_T no material particulado em agosto 2010 em Ourinhos-SP

	COSA _T (grande vol.)	COSA _T (pequeno vol.)	Levoglucosano	Açúcares	K ⁺
COSA _T (grande volume)	1				
COSA _T (pequeno volume)	0,612	1			
Levoglucosano (grande volume)	0,693	0,372	1		
Açúcares totais (grande volume)	0,755	0,377	0,911	1	
K ⁺ (pequeno volume)	0,522	0,369	0,336	0,410	1

*correlações em negrito apresentam correlação > 0,5

Os açúcares totais também apresentaram uma correlação significativa ($r=0,755$) com COSA_T, superior até mesmo à correlação de COSA_T com levoglucosano. A concentração de açúcares totais representam de 5,1 – 100% de COSA_T.

Foi observada uma correlação de $r= 0,911$ entre levoglucosano e os açúcares totais (**Figura 27**), sendo que levoglucosano representa uma fração de 0,31 – 19,2 % dos açúcares totais.

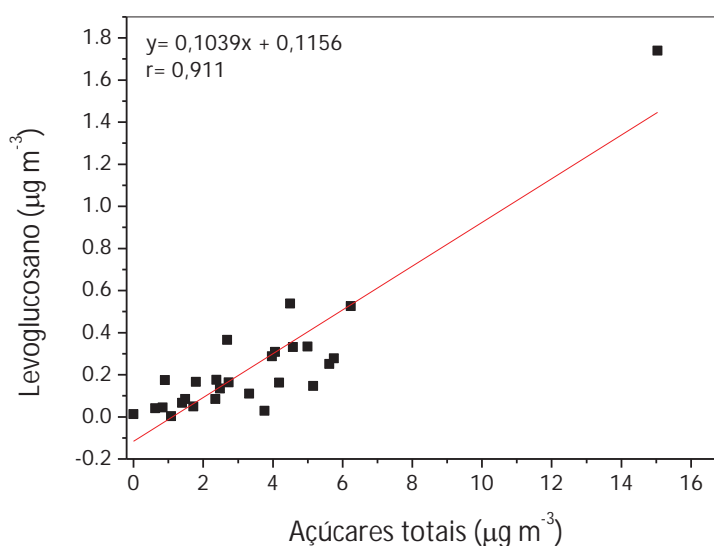


Figura 27 – Correlação entre levoglucosano e açúcares totais no mês de agosto em Ourinhos-SP.

O método apesar de não determinar o marcador específico levoglucosano, determina o teor de açúcares totais que também indica uma tendência de queima de biomassa proveniente da cana de açúcar. É um método bastante simples, rápido e barato quando comparado as demais técnicas utilizadas como CG-MS e HPLC (Schkolnik, e Rudich; 2006).

4.13 Comparação dos sistemas de amostragem pequeno volume e grande volume

As análises de COSA_T neste trabalho foram realizadas utilizando os dois sistemas de amostragem de pequeno volume e grande volume, houve então a necessidade de verificar se a concentração de COSA_T nos dois sistemas de amostragem seria equivalente. As concentrações de COSA_T nas amostras coletadas na campanha de Ourinhos com o amostrador de pequeno volume que utilizou membrana de nitrato de celulose foram na sua grande maioria menores que aquelas obtidas pelo amostrador de grande volume com filtro de fibra de vidro (**Figura 28**).

A correlação entre a concentração de COSA_T em amostradores coletadas nos dois sistemas de amostragem de pequeno volume e grande volume foi de $r = 0,612$, considerada baixa pois esperava-se um correlação maior por se tratar do mesmo período de amostragem. Outras espécies determinadas em amostrador de grande volume também apresentaram menor correlação com o sistema de pequeno volume. Por exemplo, o açúcar total que correlacionado com COSA_T pequeno volume $r = 0,377$, enquanto que com COSA_T grande volume foi de $r = 0,755$, duas vezes maior.

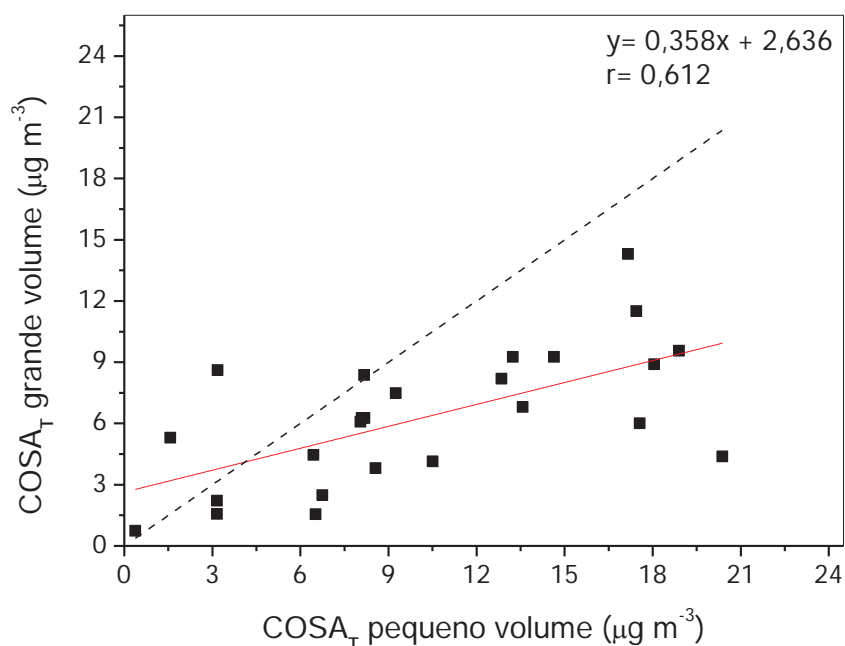


Figura 28 - Correlação entre COSA_T em amostras de material particulado coletadas por dois sistemas distintos. A linha tracejada indica uma correlação perfeita e linha vermelha a melhor reta obtida entre os dados.

Uma hipótese seria a diferença entre os dois sistemas de amostragem onde o sistema de pequeno volume possui pequeno orifício para a entrada de aerossol e suspeitou-se que poderia dificultar a entrada de partículas com diâmetro maior, o que implicaria em uma coleta com tamanhos específicos de partículas. Portanto, foram feitas medidas com o contador ótico de partículas podendo-se verificar que este amostrador coleta partículas de todos os tamanhos, classificado como Particulado Total em Suspensão (PTS). O ar entra pelo orifício do amostrador passando direto pelo detector.

A razão entre as partículas de 0,3- 0,5 µm com as partículas de 5-10 µm foi de 0,15, porém com a presença do amostrador na entrada do contador de partículas essa razão aumenta para 0, 78. Isso indica que o sistema de amostragem de pequeno volume inibiu a entrada das partículas maiores devido ao pequeno orifício para entrada de ar. O número de partículas de 0,3 a 0,5 µm foi maior com a presença do amostrador o que se deve a possíveis artefatos, uma vez que as

medidas não foram simultâneas mas com um intervalo de duas horas e o ambiente também sofre influência da passagem de veículos e ônibus ao lado do sítio de amostragem. Essas medidas foram realizadas durante uma hora, obtendo-se 5 medidas, com o amostrador e na ausência do mesmo (**Figura 29**).

O sistema de amostragem de pequeno volume é um sistema que possui um menor diferencial de pressão entre os dois lados do filtro, que propiciam maiores concentrações no sistema de amostragem de pequeno volume durante alguns dias. Porém por outro lado, quando a concentração de COSA_T no amostrador de grande volume é maior em relação ao sistema de pequeno volume, é atribuído à entrada das partículas maiores, o que pode contribuir para maiores concentrações de COSA_T no amostrador de grande volume.

No entanto, quanto às concentrações de potássio (Leticia Caetano da Silva; comunicação pessoal) nas amostras coletadas por amostrador de pequeno volume, quando comparada as concentrações de COSA_T com ambos os sistemas de amostragem estas foram próximas, devido provavelmente ao fato de que a maioria do potássio é de fonte pirogênica, e portanto presente em maior abundância nas partículas menores.

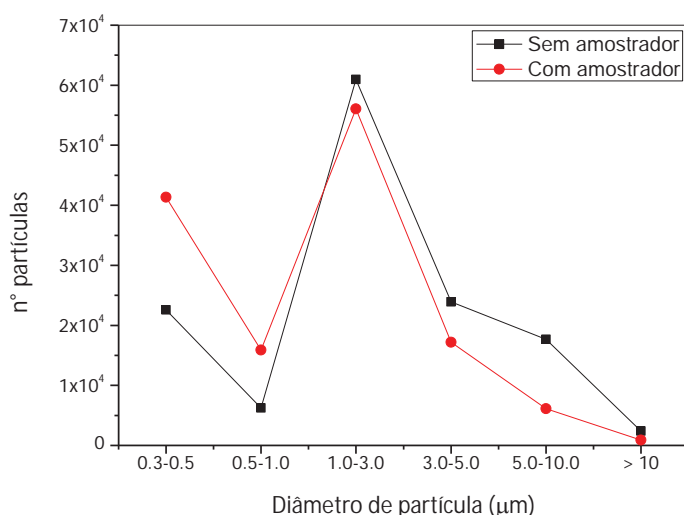


Figura 29 - Distribuição das partículas analisadas pelo contador ótico na presença e na ausência do amostrador de pequeno volume.

A hipótese em relação a diferentes membranas utilizadas aliada ao fato do branco da membrana de nitrato de celulose ser alto não justifica a diferença entre os dois sistemas de amostragem porque o limite de detecção do amostrador de baixo volume com membrana de celulose foi de $2,54 \mu\text{g m}^{-3}$ e amostrador de grande volume com membrana de fibra de vidro foi de $2,34 \mu\text{g m}^{-3}$.

4.14 Efeito da sazonalidade na concentração de carbono orgânico em água de chuva e material particulado

O estudo de carbono orgânico dissolvido (COD) em água de chuva vem sendo desenvolvido pelo grupo há alguns anos na cidade de Araraquara e Ribeirão Preto. Com dados da cidade de Araraquara dos últimos anos cedidos pela aluna Daniely de Godoy Silva foi possível fazer uma comparação das concentrações de COD na água de chuva com as concentrações de COSA_T determinadas neste trabalho. Considerando-se que o volume de chuva altera a concentração de COD, as concentrações médias sazonais de água de chuva são expressas por meio da média ponderada pelo volume, que leva em consideração a concentração de carbono orgânico dissolvido encontrado no evento (COD_i) e o volume de chuva coletado no evento (V_i), de acordo com a equação 6:

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n \text{COD}_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (6)$$

No período de janeiro de 2008 a novembro de 2009 foram medidas as concentrações de COD na água de chuva de Araraquara. A concentração média foi de $141,18 \pm 28,37 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=15$) no período de entressafra (chuvoso) e de $239,53 \pm 38,44 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=29$) no período de safra (seco),

A concentração média de COSA_T no material particulado em Araraquara no período de entressafra foi de $6,11 \pm 3,87 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n=34$), e no período de safra de $15,2 \pm 10,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n=108$).

Foi observado um nítido efeito da sazonalidade na concentração de COD na água de chuva em Araraquara, assim como se observa na concentração de COSA_T material particulado (**Figura 30**). A concentração de COSA_T teve um aumento acentuado no período de safra, também comprovando o efeito de sazonalidade na região bastante influenciada pela queima de biomassa. Portanto é possível concluir que a queima da palha da cana de açúcar contribui para o aumento de COD na água de chuva e de COSA_T no material particulado.

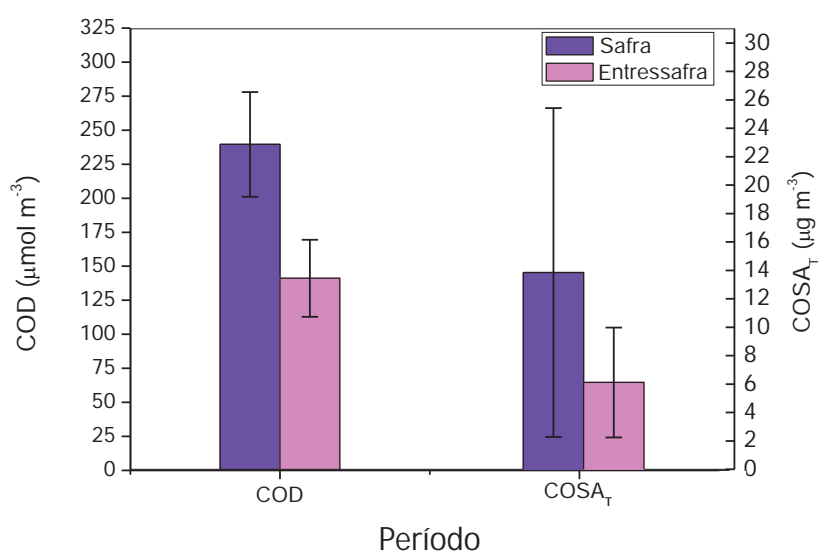


Figura 30 - Comparação da concentração média de COD na água de chuva e COSA_T no material particulado nos períodos de safra e entressafra na cidade de Araraquara- SP

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As membranas de nitrato de celulose, fibra de vidro e fibra de quartzo se mostraram adequadas para a coleta e determinação de COSA_T , sendo neste trabalho utilizado a membrana de nitrato de celulose que possui um menor custo em relação ao fibra de quartzo além de apresentar um desvio padrão relativo baixo e pouco variável. A avaliação do branco de cada lote é necessária devido a sua grande variabilidade.

Quanto aos métodos de extração avaliados, pôde-se observar que os resultados obtidos utilizando ultrassom e vórtice são bastante similares, sendo adotada a extração por ultrassom devido à sua simplicidade e praticidade.

A concentração de COSA total no material particulado de Ourinhos (n=40) variou de 3,16 a 30,4 $\mu\text{g m}^{-3}$, com menor concentração média na primeira quinzena (n=18) $10,32 \pm 5,05 \mu\text{g m}^{-3}$, período mais úmido, comparado com a segunda quinzena (n=22) $15,36 \pm 6,86 \mu\text{g m}^{-3}$ período mais seco, com baixa umidade relativa e temperaturas elevadas.

Em Araraquara a concentração de COSA (n= 142) variou de menor que 0,02 a 39,7 $\mu\text{g m}^{-3}$, sendo que no período de safra da cana de açúcar, a concentração média foi de $13,3 \pm 9,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (n=108) comparado com $6,11 \pm 3,9 \mu\text{g m}^{-3}$ (n= 34) na entressafra. Esse resultado evidencia a importância das fontes locais de compostos orgânicos solúveis para a atmosfera, o que se confirma pela boa correlação entre a concentração de COSA total e o número de focos de queimadas. As concentrações médias obtidas para o período diurno e noturno não apresentaram diferença significativa, sugerindo que as emissões de aerossóis contendo carbono orgânico solúvel em água, na média tem similar intensidade em ambos os períodos.

As três membranas avaliadas neste trabalho apresentaram retenção de gases, sendo necessário a utilização do sistema com dois amostradores de baixo volume em série, de modo a se avaliar a contribuição da fração de gases adsorvida na membrana.

A contribuição dos gases adsorvidos na membrana de nitrato de celulose foram significativas na concentração total de carbono orgânico dissolvido (n=68).

Esses compostos gasosos não apresentaram diferença significativa na concentração de COSA no período diurno ($2,8 \pm 2,3 \mu\text{g m}^{-3}$) e noturno ($2,9 \pm 2,1 \mu\text{g m}^{-3}$), e também em relação ao período de safra ($2,8 \pm 2,2 \mu\text{g m}^{-3}$) e entressafra ($2,2 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$) da cana de açúcar. Isso implica que apesar da grande variação da concentração de carbono orgânico volátil em relação a concentração de COSA, sua contribuição média foi similar para os diferentes períodos analisados.

Essa porcentagem significativo de compostos gasosos adsorvidos no filtro como gás faz com que se superestime a concentração de compostos orgânicos no material particulado na região.

A correlação entre a concentração de COSA_T e o número de partículas para os diversos tamanhos avaliados em Ourinhos foi melhor no período noturno, indicando que as fontes de material particulado nesse período são mais homogêneas. As partículas maiores que $3 \mu\text{m}$ apresentaram melhor correlação com a concentração de COSA_T , principalmente no período noturno.

Foi observada uma boa correlação entre ozônio diurno e a concentração de COSA_T , indicando que ambas as espécies têm sua origem ligada à mesma fonte, possivelmente processos oxidativos secundários. A melhor correlação linear entre a concentração de COSA_T e de dióxido de nitrogênio comparada com a de monóxido de nitrogênio, pode ser justificada pelo fato de haver uma rápida conversão do NO para a forma mais oxidada.

As concentrações de carbono orgânico solúvel no material particulado das regiões canavieiras estudadas foram similares àquelas observadas em mega cidades da China, com emissões reconhecidamente intensas de material particulado.

O método de determinação de açúcar total mostrou-se bastante eficiente como marcador de queima de biomassa, pois foi obtida uma excelente correlação linear entre este parâmetro e a concentração de levoglucosano, que é tido como marcador específico.

As concentrações de COSA total em Ourinhos utilizando amostrador de grande volume apresentou concentrações cerca 60% menor comparadas com o amostrador de pequeno volume, o que é um indicativo que estes sistemas coletam

partículas de forma diferenciada além de poder haver diferença também na retenção de voláteis.

A marcante sazonalidade observada na concentração de COSA_T observada neste trabalho evidencia a importância das atividades agrícolas locais e regionais na emissão de partículas com material solúvel.

A continuidade deste trabalho poderá auxiliar no esclarecimento do papel do carbono orgânico solúvel atmosférico na formação de núcleos de condensação de nuvens, além de contribuir para uma melhor compreensão do ciclo biogeoquímico do carbono regionalmente.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, M. M. **Estudo de diferentes métodos de extração por ultrassom de pesticidas em latossolo utilizando técnicas cromatográficas**. 2002. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- ALBU, S.; JOYCE, E.; PANIWNKY, L.; LORIMER, J. P.; MASON T. J. Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 261-265, 2004.
- ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.
- ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. **Science**, v. 276, p. 1052-1058, 1997.
- ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BRANDÃO, C.; CARSWELL, F. E.; CICCIOLI, P.; COSTA, A. L.; CULF, A. D.; ESTEVES, J. L.; GASH, J. H. C.; GRACE, J.; KABAT, P.; LELIEVELD, J.; MALHI, Y.; MANZI, A. O.; MEIXNER, F. X.; NOBRE, A. D.; NOBRE, C.; RUIVO, M. L. P.; DIAS, M. A. S.; STEFANI, P.; VALENTINI, R.; JOUANNE, J. V.; WATERLOO, M. J. Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: the LBA-EUSTACH experiments. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, p. 1-25, 2002.
- ARBEX, A. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana de açúcar sobre a morbidade respiratória na cidade de Araraquara – SP**. 2001. 204 f. Tese (Doutorado em Medicina) - Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- ARBEX, M. A.; CANÇADO, J. E. D.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 30, n. 2, p. 158-175, 2004.
- ARHAMI, M.; KUHN, T.; FINE, P. M.; DELFINO, R. J.; SIOUTAS, C. Effects of sampling artifacts and operating parameters on the performance of a semicontinuous particulate elemental carbon/organic carbon. **Environmental Science Technology**, v. 40, p. 945-954, 2006.

ARTAXO, P.; GERAB, F.; RABELLO, M. L. C. Elemental composition of aerosol particles from two atmospheric monitoring stations in the Amazon basin. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 75, p. 277-281, 1993.

ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; PROCÓPIO, A. S.; RIZZO, L. V. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 185-196, 2005.

ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P. H.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; RIZZO, L. V.; PIRES JUNIOR, C.; PAIXÃO, M. A.; LONGO, K. M.; FREITAS, S.; CORREIA, A. L. Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 21, n. 3a, p. 168-189, 2006.

CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; DAMETTO, P. R.; FRANCISO, J. G.; COELHO, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924-8931, 2007.

CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; ARBEX, M. A.; ZANOBETTI, A.; BRAGA, A. L. F. The impact of sugar cane-burning emissions on the respiratory system of children and the elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 5, p. 725-729, 2006.

CARVALHO-OLIVEIRA, R.; POZO, R. M. K.; LOBO, D. J. A.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; MARTINS JUNIOR, H. A.; BUSTILHO, J. O. W. V.; SAIK, M.; SATO, I. M.; SALDIVA, P. H. N. Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in São Paulo, Brazil. **Environmental Research**, v. 98, p. 1-7, 2005.

CASEIRO, A.; MARR, I. L.; CLAEYS, M.; KASPER-GIEBL, A.; PUXBAUM, H.; PIO, C. A. Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1171, p. 37-45, 2007.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

COELHO, C. H.; FRANCISCO, J. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Informações estatísticas sobre a produção de cana de açúcar, açúcar e etanol.** Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_27_11_53_13_boletim_cana_portugues_-_maio_2011_1o_lev.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Livro de resoluções do CONAMA:** indicadores de qualidade do ar. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>>. Acesso em: 04 abr. 2011.

DYE, C.; YTTRI, K. E. Determination of monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by use of high-performance liquid chromatography combined with high-resolution mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 6, p. 1853-1858, 2005.

ENGLING, G.; CARRICO, C. M.; KREIDENWEIS, S. M.; COLLETT, J. L. Jr.; DAY, D. E.; MALM, W. C.; LINCOLN, E.; HAO, W. M.; IINUMA, Y.; HERRMANN, H. Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 299-311, 2006.

FANG, G. C.; WU, Y. S.; CHEN, M. H.; HO, T. T.; HUANG, S. H.; RAU, J. Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3385-3391, 2004.

FARTAS, F. M.; OTHMAN, M. R.; RAJED, F. A. Determination of levoglucosan in PM10 and biomass close burning residue samples using anthrone-sulfuric acid colorimetric method. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 5, p. 1663-1667, 2009.

FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, p. 1-6, 2006.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Informações estatísticas sobre a produção de cana-de-açúcar mundial.** Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 08 jun. 2011.

FORMATO, M.; SENES, A.; SOCCOLINI, F.; COINU, R.; CHERCHI, G. M. A reversed phase HPLC method for the simultaneous determination of all monosaccharides contained in galactosaminoglycan isomers from human aorta proteoglycans. **Carbohydrate Research**, v. 255, p. 27-39, 1994.

FRASER, M. P.; LAKSHMANAN, K. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 4560-4564, 2000.

GOLFINOPOULOS, S. K.; LEKKAS, T. D.; NIKOLAOU, A. D. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. **Chemosphere**, v. 45, p. 275-284, 2001.

GUNTHER, S. S.; KING, S. M.; ROSE, D.; CHEN, Q.; ROLDIN, P.; FARMER, D. K.; JIENEZ, J. L.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O.; MARTIN, S. T.; POSCHL, U. Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 7551-7575, 2009.

HOFFER, A.; GELENCSE, A.; BLAZSO, M.; GUYON, P.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, p. 3505-3515, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações estatísticas sobre a cidade de Araraquara**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_sao_paulo.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2011a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações estatísticas sobre a população de Araraquara**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 26 abr. 2011b.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Informações de focos de queimadas**. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 20 maio 2011.

JACOBSON, M. C.; HANSSON, H. C.; NOONE, K. J.; CHARLSON, R. J. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. **Reviews of Geophysics**, v. 38, n. 2, p. 267-294, 2000.

JACOBSON, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v. 409, p. 695-697, 2001.

KALAITZOGLU, M.; TERZI, E.; SAMARA, C. Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 2545-2560, 2004.

KAVOURAS, I. G.; LAWRENCE, J.; KOUTRAKIS, P.; STEPHANOU, E. G.; OYOLA, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago do Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4977-4986, 1999.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultrassom. **Revista Analytica**, n. 3, p. 34-39, 2003.

KUNDU, S.; KAWAMURA, K.; ANDREAE, T. W.; HOFFER, A.; ANDREAE, M. O. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6297-6306, 2010.

LARA, L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4627-4637, 2005.

LARA, L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYRES, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4937-4945, 2001.

LOHMANN, U.; FEICHTER, J. Global indirect aerosol effects: a review. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 715-737, 2005.

MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environment Science Technology**, v. 42, p. 381-385, 2008.

MAENHAUT, W.; FERNANDEZ, J. M. T.; RAJITA, I.; ARTAXO, P. Two year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 189, p. 243-248, 2002.

MALM, W. C.; DAY, D. E.; KREIDENWEIS, S. M.; COLLETT, J. L. Jr.; CARRICO, C.; McMEEKING, G.; LEE, T. Hygroscopic properties of an organic-laden aerosol, **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4969-4982, 2005.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultrassom em reações. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.

MILLER, J. N.; MILLER J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 4th ed. London: Prentice Hall, 2000. p. 122.

MIYAZAKI, Y.; AGGARWAL, S. G.; SINGH, K.; GUPTA, P. K. Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India, in winter: characteristics and formation processes. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. 1-12, 2009.

MOCHIDA, M.; KAWAMURA, K.; FU, P.; TAKEMURA, T. Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 3511-3518, 2010.

MOULI, P. C.; MOHAN, S. V.; REDDY, S. J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 6, p. 999-1008, 2005.

NASCIMENTO, K. H. **Determinação de compostos orgânicos no aerossol atmosférico em sítios da América do Sul**. 2010. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PATERLINI, W. C. **Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do estado de São Paulo**. 2007. 168 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Nova York: Taylor & Francis, 2005. p. 167-168.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; VIANA, M. M.; RODRIGUEZ, S.; ARTINANO, B.; SALVADOR, P.; SANTOS, S. G.; PATIER, R. F.; RUIZ, C. R.; ROSA, J.; CAMPA, A. S.; MENENDEZ, M.; GIL, J. I. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. **Journal of Aerosol Science**, v. 35, n. 9, p.1151-1172, 2004.

RAM, K.; SARIN, M. M. Spatio-temporal variability in atmospheric abundances of EC, OC and WSOC over Northern India. **Journal of Aerosol Science**, v. 41 p. 88-98, 2010.

RAMANATHAN, V.; CRUTZEN, P. J.; KIEHL, J. T.; ROSENFELD, D. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. **Science**, v. 294, p. 2119-2124, 2001.

RIBEIRO, H. Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória. **Revista Saúde Pública**, v. 42, n. 2, p. 370-376, 2008.

ROBERTS, G. C.; ANDREAEE, M. O.; ZHOU, J.; ARTAXO, P. Cloud condensation nuclei in the Amazon basin: "marine" conditions over a continent? **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 14, p. 2807-2810, 2001.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environment Science Technology**, v. 39, p. 5293-5301, 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

RUDORFF, B. F. T.; AGUIAR, D. A.; SILVA, W. F.; SUGAWARA, L. M.; ADAMI, M.; MOREIRA, M. A. Studies on the rapid expansion of sugarcane for ethanol production in São Paulo state (Brazil) using landsat data. **Remote Sensing**, v. 2, p. 1057-1076, 2010.

SAARIKOSKI, S.; TIMONEN, H.; SAARNIO, K.; AURELA, M.; JARVI, L.; KERONEN, P.; KERMINEN, V. M.; HILLAMO, R. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern european urban air. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 6281-6295, 2008.

SALBY, M. L. **Fundamentals of atmospheric physics**. Boca Raton: Academic Press, 1996. p. 23-25.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Emissão de poluentes durante a queima da palha da cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://homologa.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/relatorio_etanol_verde_2009A.pdf>. Acesso em: 30 set. 2009.

SCHKOLNIK, G.; RUDICH, Y. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, p. 26-33, 2006.

SCHKOLNIK, G.; FALKOVICH, A. H.; RUDICH, Y.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. New analytical method for the determination of Levoglucosan, polyhydroxy compounds, and 2-methylerythritol and its application to smoke and rainwater samples. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 2744-2752, 2005.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 129-162, 2002.

SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J. J.; NOLTE, C. G.; OROS, D. R.; ELIAS, V. O.; FRASER, M. P.; ROGGE, W. F.; CASS, G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 173-182, 1999.

SINGH, H. B. **Composition, chemistry, and climate of the atmosphere**. New York: John Wiley & Sons, 1995. p. 22; 50; 111; 179.

SIQUEIRA NETO, M.; PICCOLO, M. C.; VENZKE FILHO, S. P. V.; FEIGL, B. J.; CERRI, C. C. Mineralização e desnitrificação do nitrogênio no solo sob sistema plantio direto. **Bragantia**, v. 69, n. 4, p. 923-936, 2010.

STANIER, C. O.; KHLYSTOV, A. Y.; PANDIS, S. N. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh air quality study (PAQS). **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3275-3284, 2004.

STIER, P.; SEINFELD, J. H.; KINNE, S.; BOUCHER, O. Aerosol absorption and radiative forcing. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.7, p. 5237-5261, 2007.

SUBRAMANIAN, R.; KHLYSTOV, A. Y.; CABADA, J. C.; ROBINSON, A. L. Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, p. 27-48, 2004.

SZEKERES, Z.; EKE, Z.; TORKOS, K. Analysis of hydrocarbon contamination with membrane-assisted solvent extraction: comparison of agitation and sonication methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 6964-6969, 2009.

THOMPSON, R. M. Analysis of mono and disaccharides by high performance liquid chromatography of the benzyloxime perbenzoyl derivatives. **Journal of Chromatography**, v. 166, p. 201-212, 1978.

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

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA- DE- AÇÚCAR. **Informações estatísticas sobre a produção de cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>>. Acesso em: 08 jun. 2011.

VECCHI, R.; VALLI, G.; FERMO, P.; D'ALESSANDRO, A.; BERNARDONI, V. Organic and inorganic sampling artifacts assessment. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1713-1720, 2009.

VIANA, M.; CHI, X.; MAENHAUT, W.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; MIKUSKA, P.; VECERA, Z. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2180-2193, 2006.

VIANA, M.; MAENHAUT, W.; BRINK, H. M.; CHI, X.; WEIJERS, E.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; MIKUSKA, P.; VECERA, Z. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 5972-5983, 2007.

WANG, G.; CHEN, C.; LI, J.; ZHOU, B.; XIE, M.; HU, S.; KAWAMURA, Y. C. Molecular composition and size distribution of sugars, sugar-alcohols and carboxylic acids in airborne particles during a severe urban haze event caused by wheat straw burning. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 2473-2479, 2011.

WILLIAMS, M.; FISHER, T.; MELACK, J. M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 207-217, 1997.

XIAO, H. Y.; LIU, C. Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6297-6306, 2004.

YEMM, E. W.; WILLIS, A. J. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone. **Biochemical Journal**, v. 57, p. 508-514, 1954.

YNOUE, R. Y. **Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo**. 2004. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas)- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.