

DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO DA ATMOSFERA AMAZÔNICA

Pérola de Castro Vasconcellos

Instituto de Química - Universidade de São Paulo

Paulo Eduardo Artaxo

Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Paulo Ciccio, Angelo Cecinato, Enzo Brancaleoni e Massimiliano Frattoni

Instituto de Poluição Atmosférica - Conselho Nacional de Pesquisa - Roma - Itália

Recebido em 19/12/96; accito em 22/12/97

CHEMICAL COMPOSITION OF AEROSOL COLLECTED IN THE AMAZON FOREST. It was identified and quantified several organic compounds in the atmosphere of a site into Amazon Basin with high impact of biomass burning emission. It was important to know the particulate matter composition with respect to n-alkanes and PAH associated with the particulate matter because they provided indication on the main sources contributing to airborne particles, the contribution of natural vs. man-made emission and the aging of the particles. The main classes of compounds observed were n-alkanes, PAH and nitro-PAH. It was observed the formation of nitro-PAH from photochemical reactions. The aerosol mass concentration is mainly associated with fluoranthene, pyrene and benzo(ghi)perylene. Environmental and direct emissions samples (flaming and smoldering) were collected and analysed.

Keywords: biomass burning; atmospheric organic mater; polycyclic compounds.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de aerossóis coletados em áreas remotas tem recebido considerável atenção nas últimas décadas, entretanto, o conhecimento da composição química do aerossol atmosférico em escala global ainda é limitado.

Uma região importante para estudar os processos que estão mudando a composição da atmosfera global é a floresta tropical Amazônica devido a grande quantidade de aerossóis emitida durante a queima de biomassa.

As emissões de fumaça e partículas afetam a formação das nuvens e as propriedades ópticas da atmosfera. Os gases traços emitidos pela queima reagem nas fases aquosas e gasosas, influenciando a capacidade oxidativa da atmosfera e o nível de O_3 em particular¹.

Outras substâncias emitidas em grande quantidade pela queima de biomassa, pertencem à classe química dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Elas exibem um efeito indutor cancerígeno em várias espécies de animais e são suspeitas de causar câncer também nos seres humanos².

Os HPAs são formados durante a combustão incompleta ou pirólise de materiais contendo carbono e hidrogênio. Quando emitidos em atmosferas poluídas, especialmente quando ocorre um episódio de *smog* fotoquímico, os HPAs adsorvidos nas partículas são expostos a uma variedade de poluentes gasosos. Estes incluem intermediários reativos tais como radicais livres e espécies moleculares no estado excitado e estáveis.

Como a queima da biomassa é sempre incompleta, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são formados como subprodutos.

Em áreas florestais, poucos estudos têm sido realizados com o objetivo de determinar a concentração dos HPAs no material particulado^{3,4}.

As emissões das queimadas variam com o tipo de combustível utilizado, intensidade do fogo e fase da combustão (*smoldering* ou *flaming*). A fase *flaming* é caracterizada pela combustão com chamas altas (temperaturas de 340°C ou maiores); a fase *smoldering*, com temperaturas mais baixas, é

caracterizada pela combustão incompleta, sem chamas ou com pequenas chamas onde a conversão pirolítica da biomassa, sem oxigênio, predomina⁵.

Os HPAs são emitidos principalmente na forma gasosa, mas uma porção significativa, os HPAs mais pesados, estão associados às partículas finas carbonadas.

Os HPAs podem ser convertidos nos seus derivados nitrados quando expostos a agentes nitrantes. Entre eles, os particularmente ativos são NO , HNO_3 , N_2O_5 e radicais NO_3 . Os dois primeiros são capazes de converter os HPAs adsorvidos nas partículas, enquanto N_2O_5 e os radicais NO_3 reagem exclusivamente com os HPAs na fase gasosa⁶.

Um mecanismo citado no trabalho de Pitts⁷ é proposto: fluoranteno (Fa) e pireno (Pi) reagem primeiramente com radicais OH gerando espécies intermediárias hidroxiladas. A adição de NO_2 à posição de maior densidade eletrônica (posições 2, 7 e 8 para o fluoranteno; posições 2 e 4 para pireno) seguida pela perda de água conduz aos produtos finais. A mesma reação com NO_3 , gera radicais nitratociclodienilas seguida pela perda de uma molécula de ácido nítrico. O esquema dos mecanismos é apresentado na figura 1.

Outro estudo feito em laboratório⁸ sobre as reações em fase gasosa do radical OH com Fa e Pi na presença de NO_x também mostrou que essas reações poderiam ser importantes vias de formação de 2-nitrofluoranteno (2-NFa) e 2-nitropireno (2-NPi) observadas na atmosfera. Os experimentos também foram realizados em câmara de teflon, simulando uma atmosfera real.

A possibilidade do uso dos isômeros 2-NFa e 2-NPi como indicadores de poluição fotoquímica e de emissões antropogênicas está ligada ao fato que alguns deles são diretamente emitidos pelas fontes veiculares, enquanto outros são formados por reações em fase gasosa dos seus HPAs precursores com radicais OH e NO_3 na presença de NO_2 ⁹. Em áreas urbanas altamente sujeitas à poluição fotoquímica, 2-NFa pode ser responsável por 10% de toda atividade mutagênica associada ao material particulado. Entretanto, em áreas florestais onde ocorre a queima de biomassa, nenhum estudo ainda foi realizado.

Para verificar a formação dos isômeros 2-NFa e 2-NPi e

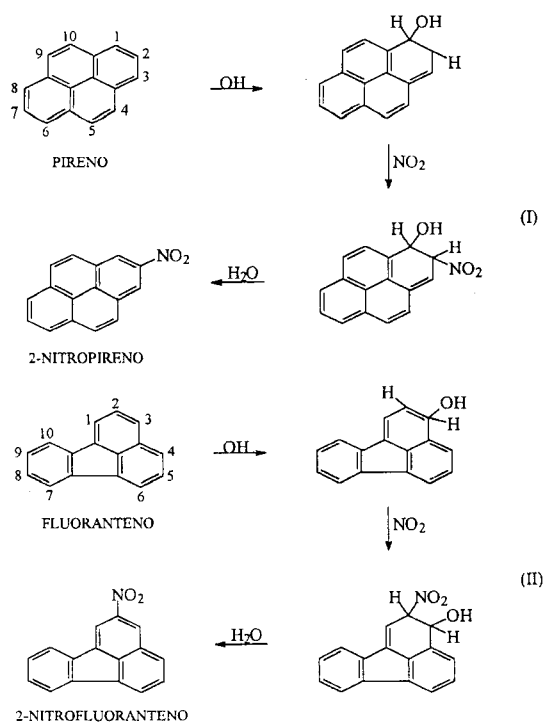


Figura 1. Esquema do mecanismo de formação dos nitro-HPAs segundo James N. Pitts Jr.⁷.

estabelecer a sua ocorrência na camada limite atmosférica, é importante avaliar a sua presença em áreas remotas onde o material carbonado pode estar presente devido ao transporte das massas de ar e, no caso da Floresta Amazônica, onde a prática da queima de biomassa adotada, gera espécies orgânicas e radicais altamente reativos, propícios para a acentuação da poluição atmosférica regional.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é determinar as concentrações dos n-alcanos, HPAs e dos nitro-HPAs 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno, visando a avaliação da contribuição antropogênica (as queimadas) e fotoquímica, no estudo dos processos responsáveis pela presença destas espécies na atmosfera de Alta Floresta, Amazônia.

3. AMOSTRAGEM

3.1 Amostragem em Alta Floresta, Amazônia

3.1.1 Amostras Ambientais

Em Alta Floresta, região norte do Estado de Mato Grosso o material particulado total foi coletado em filtros de fibra de quartzo Pallflex (20x25 cm) usando um amostrador de grande volume (Sierra Andersen, Atlanta, GA, USA). O tempo de amostragem foi de 12 horas, das 7:00 às 19:00 e das 19:00 às 7:00, começando dia 29/08/93 e terminando dia 8/09/93. Todos os filtros foram analisados gravimetricamente antes e depois da amostragem. Após a amostragem, os filtros foram estocados a -10°C para evitar perdas de compostos voláteis.

3.1.2 Amostras de Emissão Direta

O material particulado foi coletado utilizando filtros de fibra de quartzo de 47 mm de diâmetro utilizando um amostrador de pequeno volume. O tempo de amostragem variou de 1 à 3

minutos durante a queima de biomassa nas fases *flaming* e *smoldering* e o volume amostrado variou de 16 a 50 litros de ar.

4. EXTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Vários métodos de extração do material orgânico particulado do filtro são encontrados na literatura, quase todos utilizando o aparelho de Soxhlet. Já em 1978, Jager¹⁰ utilizou diclorometano e até hoje tem sido largamente empregado. O método de extração adotado nesse trabalho foi de Ciccioli et al.¹¹. O material orgânico particulado foi extraído dos filtros de fibra de quartzo em um aparelho de Soxhlet por 24 horas (60 ciclos) e 150 ml de diclorometano foram usados como solvente para a extração líquida.

Na primeira fase do estudo foi desenvolvida uma metodologia para a separação dos nitro-HPAs, dos hidrocarbonetos alifáticos, HPAs e HPAs oxigenados. Para testar esse novo método, os filtros foram submetidos a uma extração em vez de fazer uma extração em coluna de alumina básica como descrita na literatura¹². Esse novo método apresenta a vantagem de ser mais simples e rápido.

Após a extração em Soxhlet, o solvente foi evaporado sob fluxo de N_2 à temperatura ambiente; depois o extrato foi dissolvido em 1 ml de DMSO e submetido à uma extração líquido-líquido com 1 ml de n-hexano, três vezes, para separar os componentes alifáticos. Então, 3 ml de água foram adicionados e os HPAs, os nitro-HPAs e os oxi-HPAs, foram extraídos numa segunda extração líquido-líquido efetuada com ciclohexano (1 ml, três vezes).

A solução de HPAs e derivados foi separada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) numa coluna empacotada com sílica (Erbasil CarloErba, L=250 mm, D=4 mm, d=10m), coletando 3 frações.

A fim de obter condições de retenção reprodutíveis da mistura, a coluna foi lavada com diclorometano (20 min, 1,5 ml/min) e com n-hexano (10 min, 1,5 ml/min) antes de cada análise. O gradiente de eluição dos compostos tendo diferentes polaridades foi com n-hexano e diclorometano num fluxo de 2% v/v por minuto. O cromatógrafo líquido (Varian modelo 5000) foi conectado a um detector de fluorescência sintonizado na faixa do UV (Varian Associates, Inc., Palo Alto, Ca, USA) em 254 nm.

A fração com os HPAs (Antraceno à Benzo(ghi)perileno) foi obtida entre 30 e 54% de diclorometano, a fração dos nitro-HPAs foi obtida entre 55 e 75% e a terceira e última fração contendo os oxi-HPAs foi obtida entre 75 e 100% de diclorometano. Esta metodologia foi testada e adotada devido a maior seletividade das classes químicas, possibilitando melhor separação dos compostos na etapa posterior, com menor número de compostos interferentes¹³. A figura 2 apresenta a metodologia analítica utilizada neste trabalho.

As concentrações das espécies apresentadas nas tabelas são as médias das análises duplicadas e triplicadas. Uma reprodutibilidade típica menor que 0,5% foi obtida.

4.1 Materiais

Diclorometano (DCM), ciclohexano, acetona, água, dimetil-sulfóxido (DMSO), ortoterfenila, terfenilbenzeno, n-octano, são de grau cromatográfico obtidos da Carlo Erba (Farmitália, Milano, Itália). 1-nitropireno da Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) foi purificado de acordo com o método de Paputa-Peck et al.¹⁴; 2-nitropireno foi obtido após repetida purificação de extratos obtidos de aerossóis e vapores emitidos por uma indústria de eletrodos de carbono. 1-, 3-, 7- e 8-nitrofluoranteno foram obtidos pela reação de fluoranteno com ácido nítrico concentrado¹⁵. Todos os isômeros foram separados por cromatografia líquida em coluna de sílica pelo mesmo procedimento usado para as amostras do particulado descrito abaixo.

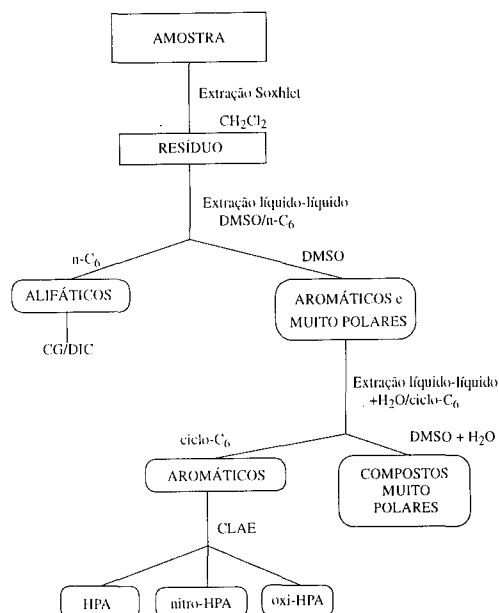


Figura 2. Diagrama de blocos representando a metodologia analítica utilizada¹¹.

2-nitrofluoranteno foi obtido pela reação do fluoranteno e N_2O_5 em solução de CCl_4 à $0\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴. O isômero foi identificado pelo espectro de massa e comparado com espectro de RMN descrito na literatura⁷.

Os padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram obtidos da Alfa Products (Denvers, USA), e Jansen Chimica (Beerse, Bélgica).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amostras Ambientais

A composição dos n-alcenos e HPAs fornecem informações sobre as características básicas do material particulado presente nos sítios onde os nitro-HPAs são observados, porque estas permitem inferir as principais fontes de emissão, as quais podem ser tanto naturais como antropogênicas. Dados dos n-alcenos são também importantes para avaliar se os sítios investigados podem ser considerados representativos das diferentes situações existentes na baixa troposfera.

É citado na literatura¹⁶⁻²⁰ que os perfis de distribuição dos alcenos derivados de fontes biológicas (cêras de plantas, solo, etc.), exibem um padrão típico com uma forte predominância das espécies homólogas com número ímpar de carbonos, que pode ser avaliada através do chamado Índice Preferencial de Carbono (I.P.C). O I.P.C. é determinado como sendo a média da soma das concentrações de 2 espécies consecutivas com número ímpar de carbono, sobre o homólogo com número par de carbono. Os alcenos derivados de componentes de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) mostram um perfil sem nenhuma predominância do número de carbonos. A maioria dos produtos oriundos do petróleo contém n-alcenos na faixa de 1 a 35 carbonos, sem predomínio na distribuição ímpar-par dos carbonos, e com uma distribuição assemelhada à gaussiana. Os homólogos C_1 - C_{20} são geralmente perdidos devido à evaporação no ambiente e/ou em procedimentos experimentais (amostragem e manuseio das amostras). Por causa destas características, o perfil dos n-alcenos tem sido utilizado para explicar a origem da componente orgânica dos aerossóis atmosféricos.

A figura 3 apresenta o gráfico das distribuições conforme o número de carbonos das concentrações médias dos alcenos identificados no sítio amostrado.

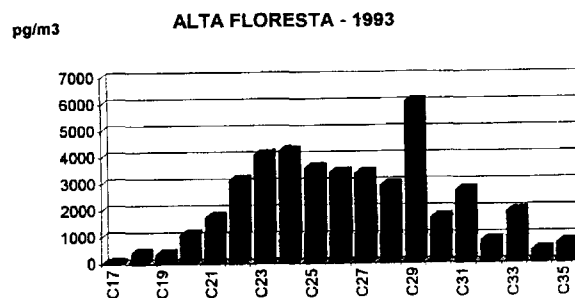


Figura 3. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados nas amostras de Alta Floresta.

As concentrações individuais médias dos alcenos detectados em Alta Floresta variaram de 56 à 6044 pg/m^3 (Tabela 1). Os homólogos com mais de 23 carbonos são derivados principalmente de cêras na faixa de C_{17} - C_{23} indica que houve a influência das emissões das queimadas no material amostrado. Abas et al.⁴ encontraram valores mais altos (3,6 em média) para o I.P.C., calculados na faixa de C_{24} - C_{35} , de amostras coletadas em Manaus, Amazonas.

O Índice Preferencial de Carbono igual a 2,1 na faixa de C_{25} - C_{35} indica a origem biológica do material particulado, e o IPC igual a 0,8 na faixa de C_{17} - C_{23} indica que houve a influência das emissões das queimadas no material amostrado. Abas et al.⁴ encontraram valores mais altos (3,6 em média) para o I.P.C., calculados na faixa de C_{24} - C_{35} , de amostras coletadas em Manaus, Amazonas.

Embora apenas 16 amostras ambientais tenham sido coletadas, foi feito um estudo do inter-relacionamento entre os vários compostos orgânicos medidos. Foi utilizada a análise de agrupamento e a análise de fatores principais. O objetivo da análise de agrupamento foi reunir as espécies de acordo com as similaridades das variações das concentrações dos HPAs e dos alcenos.

A tabela 2 apresenta os coeficientes de correlação linear normalizados para os n-alcenos. Estes coeficientes foram obtidos utilizando o pacote estatístico Statgraphics versão 6²¹. As espécies de C_{23} a C_{30} apresentam alta correlação entre si. É proposta a mesma fonte de emissão para todas as espécies em todos os dias amostrados com exceção das amostras AF02. Esta amostra apresentou concentrações discrepantes das demais; o motivo deste comportamento pode ser atribuído às contaminações durante o transporte e/ou devido a umidade verificada no filtro.

As correlações efetuadas entre os HPAs indicaram que os HPAs mais pesados, acima de benzo(ghi)fluoranteno, têm boa correlação entre si (Tabela 3). Os mais leves, Fe+Ant, Fa e Pi, não se correlacionaram bem com os mais pesados. Isto deve ter acontecido devido a distribuição destas espécies entre as fases particulada e gasosa. Distribuição esta, diferente para cada espécie, dependente da temperatura ambiental.

A tabela 4 apresenta o coeficiente de correlação entre os dois nitroarenos de origem fotoquímica encontrados nestas amostras. A alta correlação confirma os estudos que afirmam que estes compostos são formados pelo mesmo mecanismo de reação e não são emitidos por nenhuma fonte de emissão antropogênica.

Tabela 4. Coeficientes de correlação entre as concentrações do 2-NFa e 2-NPi, das amostras coletadas em Alta Floresta.

	2-NPi	2-NFa
2-NPi	1	0,92
2-NFa	0,97	1

Embora todos os componentes possam ser explicados pelas emissões das queimadas pode-se supor que a qualquer momento o material particulado possa ter sido trazido por alguma massa

Tabela 1. Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (pg/m³) e índice preferencial de carbono (I.P.C.).

Alta Floresta-Brasil				C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35
Amostra	data	volume m ³	massa mg																			
AF00	29/8/93 d	708	221	*	30	100	240	350	590	1560	1350	1490	1230	1080	480	1160	260	860	150	50	430	80
AF01	31/8/93 d+n	1230	428	*	*	200	600	200	600	1100	2200	6900	8800	12800	14600	19500	8500	10800	5000	17100	1500	4800
AF02	1/9/93 d+n	1423	444	*	200	3800	4500	5000	8600	9300	9100	6600	7600	5500	2100	10700	1800	4500	1000	*	*	*
AF03	2/9/93 d	647	109	20	10	40	110	180	200	310	400	510	450	550	480	910	280	550	170	210	50	80
AF04	2/9/93 n	665	184	30	20	10	10	270	130	270	340	460	610	850	710	1190	530	60	310	320	140	270
AF05	3/9/93 d	637	253	*	600	200	4000	9000	12000	18000	19000	15000	14000	14000	12000	40000	6000	12000	2000	5100	3000	4000
AF06	3/9/93 n	888	361	60	360	70	600	1090	4550	4790	5660	5570	5020	4610	4340	4840	1970	2300	880	860	590	330
AF07	4/9/93 d	528	204	*	*	*	320	970	1430	3220	1400	760	440	480	360	890	160	510	150	200	200	520
AF08	4/9/93 n	887	145	70	100	200	440	980	1910	2690	3500	2210	2110	2250	1820	3120	420	1870	400	700	130	110
AF09	5/9/93 d	535	263	*	860	60	810	1270	2940	3920	3960	2470	1420	1330	980	2300	650	1450	340	260	90	100
AF10	5/9/93 n	695	183	*	210	140	360	670	1210	1780	2070	2010	2150	2050	1550	3040	1000	2050	480	890	*	220
AF11	6/9/93 d	445	161	*	2100	110	2350	2300	4800	4570	4070	2740	1870	940	800	1220	390	850	240	280	*	*
AF12	6/9/93 n	814	214	100	210	90	470	600	1560	2860	4320	3150	2870	2620	2290	2780	1530	1690	460	770	240	190
AF13	7/9/93 d	582	210	*	180	100	1060	1860	3620	4200	4080	2750	1630	780	450	750	340	510	190	320	70	150
AF14	7/9/93 n	780	205	*	390	240	750	1140	2920	4030	4060	3270	3170	3110	2680	3360	2590	2570	1150	1240	520	340
AF15	8/9/93 d	640	231	*	340	90	880	1570	2430	2720	1980	1140	830	650	600	950	370	590	130	170	*	*
Média				56	401	363	1094	1716	3093	4083	4218	3564	3388	3350	2890	6044	1674	2698	816	1898	580	861
I.P.C.				1.0		1.9		1.9		1.8		2.0		3.3		5.2		5.6		4.8		

* Valores abaixo do limite de detecção do equipamento
n = amostras noturnas/d = amostras diurnas

Tabela 2. Coeficientes de correlação entre alguns n-alcenos identificados nas amostras de Alta Floresta.

	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33
C19	1,00	0,69	0,41	0,48	0,35	0,32	0,26	0,34	0,18	0,01	0,16	0,06	0,18	0,02	0,07
C20	0,69	1,00	0,90	0,92	0,86	0,82	0,73	0,70	0,51	0,31	0,63	0,31	0,52	0,13	0,04
C21	0,41	0,90	1,00	0,96	0,98	0,95	0,84	0,84	0,60	0,41	0,79	0,37	0,61	0,11	0,05
C22	0,48	0,92	0,96	1,00	0,99	0,95	0,83	0,83	0,56	0,37	0,71	0,33	0,55	0,11	0,01
C23	0,35	0,85	0,98	0,97	1,00	0,98	0,88	0,88	0,62	0,45	0,80	0,40	0,63	0,15	0,05
C24	0,32	0,82	0,95	0,95	0,98	1,00	0,92	0,92	0,69	0,53	0,84	0,47	0,69	0,22	0,13
C25	0,26	0,73	0,84	0,83	0,88	0,92	1,00	1,00	0,91	0,80	0,95	0,76	0,90	0,45	0,47
C26	0,34	0,70	0,77	0,75	0,79	0,85	0,98	0,98	0,96	0,86	0,95	0,84	0,95	0,55	0,59
C27	0,18	0,51	0,59	0,56	0,62	0,69	0,91	0,91	1,00	0,97	0,94	0,95	0,99	0,69	0,78
C28	0,01	0,31	0,41	0,37	0,45	0,53	0,80	0,80	0,97	1,00	0,86	0,98	0,96	0,76	0,89
C29	0,16	0,63	0,79	0,71	0,80	0,84	0,95	0,95	0,04	0,86	1,00	0,81	0,95	0,53	0,58
C30	0,06	0,31	0,37	0,33	0,39	0,47	0,76	0,76	0,95	0,98	0,81	1,00	0,94	0,79	0,91
C31	0,18	0,52	0,61	0,55	0,63	0,69	0,90	0,90	0,99	0,96	0,95	0,94	1,00	0,71	0,79
C32	0,02	0,13	0,11	0,11	0,15	0,22	0,48	0,55	0,69	0,76	0,53	0,79	0,71	1,00	0,81
C33	0,07	0,04	0,05	0,01	0,05	0,13	0,47	0,59	0,78	0,89	0,58	0,91	0,79	0,79	1,00

Tabela 3. Coeficiente de correlação entre alguns HPAs identificados nas amostras de Alta Floresta.

	Fe+Ant	Fa	Pi	BghiFa	BaAnt	Cri	BbjkFa	BaFa	BePi	BaPi	InPi	DBaAnt	BghiPer
Fe+Ant	1,00	0,45	0,68	0,18	0,01	0,01	0,01	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fa	0,46	1,00	0,56	0,19	0,07	0,10	0,13	0,10	0,08	0,01	0,09	0,03	0,09
Pi	0,68	0,56	1,00	0,75	0,35	0,43	0,31	0,12	0,27	0,21	0,20	0,34	0,31
BghiFa	0,18	0,19	0,75	1,00	0,56	0,68	0,50	0,01	0,48	0,4	0,42	0,51	0,65
BaAnt	0,01	0,07	0,35	0,56	1,00	0,98	0,90	0,81	0,88	0,86	0,86	0,76	0,89
Cri	0,01	0,10	0,43	0,68	0,98	1,00	0,94	0,70	0,91	0,89	0,88	0,81	0,94
BbjkFa	0,03	0,13	0,31	0,50	0,90	0,94	1,00	0,69	0,99	0,97	0,95	0,89	0,92
BaFa	0,01	0,01	0,01	0,01	0,81	0,70	0,69	1,00	0,67	0,68	0,68	0,54	0,60
BePi	0,04	0,08	0,27	0,48	0,88	0,91	0,99	0,67	1,00	0,99	0,96	0,88	0,93
BaPi	0,01	0,01	0,21	0,44	0,86	0,89	0,97	0,68	0,99	1,00	0,96	0,90	0,92
InPi	0,17	0,09	0,20	0,42	0,86	0,88	0,95	0,68	0,96	0,96	1,00	0,90	0,94
DBaAnt	0,08	0,03	0,34	0,51	0,76	0,81	0,89	0,54	0,88	0,90	0,90	1,00	0,83
BghiPer	0,18	0,09	0,31	0,65	0,89	0,94	0,92	0,60	0,93	0,92	0,94	0,83	1,00

Tabela 5. Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (pg/m³).

Alta Floresta - Brasil																			
Amostra	data	d/n	vol. m ³	massa mg	FE+ Ant	Fa	Pi	Bghi Fa	Ba Ant	Cri	Bbjk Fa	BaFa	BePi	BaPi	Per	InPi	DB Ant	BPer ghi	Ret
AF00	29/8/93	d	708	221	87	157	87	24	35	139	481	5	229	76	*	6	1	7	*
AF01	31/8/93	d+n	1230	428	5	1	1	*	*	7	7	*	1	1	*	3	1	7	*
AF02	1/9/93	d+n	1423	444	2	1	2	*	*	6	2	*	*	*	*	*	*	*	*
AF03	2/9/93	d	647	109	39	171	109	30	34	121	233	*	124	51	*	70	25	86	16
AF04	2/9/93	n	665	184	101	278	170	69	97	300	677	33	455	236	*	242	65	324	*
AF05	3/9/93	d	637	253	*	128	121	115	108	392	640	*	311	140	*	191	34	529	20
AF06	3/9/93	n	888	361	*	112	97	81	115	476	1773	90	1147	659	74	640	174	746	*
AF07	4/9/93	d	528	204	34	170	116	42	36	133	428	*	86	36	*	90	89	52	*
AF08	4/9/93	n	887	145	19	65	52	16	66	206	778	83	482	294	48	345	59	358	*
AF09	5/9/93	d	535	263	11	83	53	10	11	74	91	5	42	16	*	34	*	45	*
AF10	5/9/93	n	695	183	2	37	31	18	47	151	585	34	304	126	25	208	24	213	*
AF11	6/9/93	d	445	161	42	846	108	25	46	171	671	28	334	112	21	255	31	278	*
AF12	6/9/93	n	814	214	2	51	39	28	218	607	1816	833	1065	604	120	661	132	722	*
AF13	7/9/93	d	582	210	6	24	16	2	3	25	47	3	25	11	*	18	3	14	*
AF14	7/9/93	n	780	205	*	43	38	26	44	151	511	42	318	185	42	333	74	355	*
AF15	8/9/93	d	640	231	*	8	9	2	4	16	63	3	33	12	3	20	*	29	*
Média					29	136	66	35	62	186	550	105	330	171	48	208	55	251	18

de ar e que devido às reatividades das diferentes classes de compostos, as reações fotoquímicas com oxigênio e com poluentes secundários produzidos pela fotólise, tais como ozônio, PAN e radicais hidroxilas e hidroperoxilas, tenham influenciado a composição do material particulado. Também é válido considerar que devido as queimadas, a concentração das espécies não medidas como NO_x, CO, CH₄, entre outras, podem ter influenciado na razão de formação de alguns dos compostos estudados.

Aplicando nas amostras a análise de agrupamentos utilizando o software SPSS (Statistical Package for Social Sciences), os resultados revelam alguns agrupamentos significantes (Figura 4). Os alcanos C₂₀ ao C₃₂ se mostraram altamente relacionados entre si. Os resultados das análises de fatores é em geral compatível com o resultado da análise de grupamentos. Pela análise de agrupamentos foram observados 3 grupos distintos de compostos: o primeiro correspondendo aos n-alcenos C₂₀-C₃₂; o segundo agrupando pireno, benzo(ghi)fluoranteno, fluoranteno e a concentração mássica do material coletado; o terceiro grupo compõe-se do benzo(a)antraceno, criseno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, benzo(bjk)fluoranteno, indeno(cd)pireno e benzo(ghi)perileno.

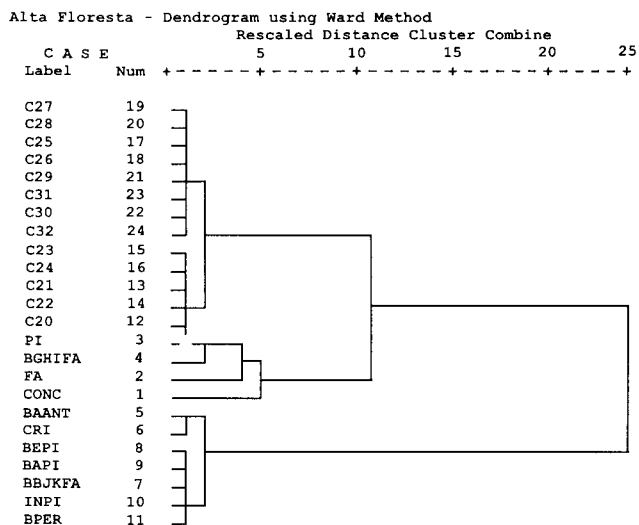


Figura 4. Dendrograma apresentando os agrupamentos obtidos utilizando o software SPSS.

As concentrações médias das espécies individuais dos HPAs detectados nas amostras de Alta Floresta variaram de 29 a 550 pg/m³ (Tabela 5 e Figura 5).

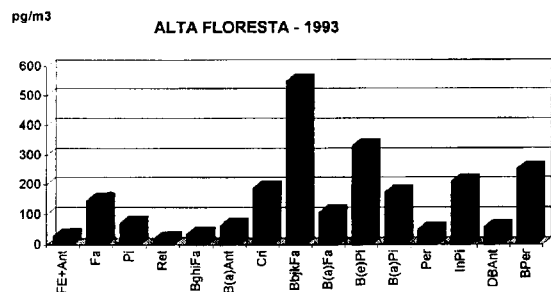


Figura 5. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras de Alta Floresta.

Entre eles estão presentes alguns considerados carcinogênicos: fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(e)pireno, indeno(cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno e, benzo(a)pireno que é considerado mutagênico.

Os seis mais abundantes HPAs detectados nessas amostras foram: benzo(bjk)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(ghi)perileno, indeno(cd)pireno, criseno e benzo(a)pireno. Alguns destes compostos não podem ser considerados traçadores específicos de produtos da queima de biomassa desde que eles são encontrados em todos os tipos de combustão (industrial, usinas geradoras de energia, queima de petróleo ou diesel). Isto se aplica por exemplo ao Fa que é abundante em todas as fontes de emissões antropogênicas. Em queimadas, as concentrações de criseno e pireno são muito abundantes³.

O *aging* das partículas na atmosfera pode ser estimado ao se calcular a razão benzo(a)antraceno/criseno. Estes compostos de mesmo peso molecular e volatilidade, têm diferentes tempos de permanência na atmosfera. Essa relação pode indicar se o material foi emitido num período menor ou maior do que 3 dias¹¹. Observando estas razões calculadas para as amostras de Alta Floresta (Tabela 6) pode-se estimar que o material coletado foi emitido na época de amostragem por não ter havido um decréscimo contínuo nas razões. Decréscimos nessas relações devem ocorrer sempre que partículas estejam expostas à luz do sol e aos agentes químicos por um período maior que 3 dias.

Uma relação importante é benzo(e)pireno/benzo(a)pireno quando se comparam amostras florestais com amostras urbanas, onde essa razão é próxima da unidade nas partículas provenientes de emissões de motores a gasolina, diesel e para queima óleo². No material particulado coletado na floresta, estas razões nas amostras diurnas foram de 2,2 a 3,0 e nas amostras 1,6 a 2,4 (Tabela 6). Pode-se supor que estas razões altas sejam devidas às queimadas. Masclet et al.³ sugerem que devido à alta reatividade do benzo(a)pireno e à baixa reatividade do benzo(e)pireno esta razão relaciona-se preferencialmente com a distância entre a fonte de emissão e o sítio receptor, do que, a verdadeira natureza da fonte de combustão.

O gráfico das concentrações médias dos nitro-HPAs encontrados nas amostras de Alta Floresta estão apresentadas na figura 6. As concentrações variam de 4 pg/m³ (1-nitropireno) a 17 pg/m³ (2-nitrofluoranteno) e estão apresentadas na tabela 7.

Na maioria destas amostras está presente 1-nitropireno, o que indica a contribuição dos veículos que utilizam óleo diesel como combustível, ou a formação de artefato no momento da amostragem. Mas esta contribuição é pequena em relação a contribuição do fenômeno fotoquímico indicado pela presença de 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno, compostos conhecidos como mutagênicos e carcinogênicos. As concentrações destes nitro-HPAs nas amostras noturnas são maiores que das amostras diurnas. Dois processos podem ser discutidos e devem ser mais estudados. O primeiro é que devido a diminuição da temperatura e redução da camada de dispersão dos poluentes, maior condensação dos gases ocorre nas partículas. Medidas da temperatura em diferentes alturas tem mostrado claramente que, em muitos casos, a altura equivalente da camada de dispersão dos poluentes durante o dia é mais de 10 vezes maior do que durante a noite.

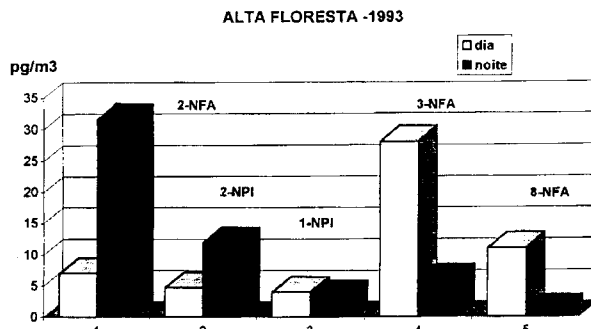


Figura 6. Gráfico das concentrações médias dos nitro-HPAs identificados nas amostras de Alta Floresta.

Tabela 6. Relações entre as concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Alta Floresta - Brasil			concentrações em pg/m					
Amostra	data	d/n	BePi	BaPi	BePi/BaPi	BaAnt	Cri	BaAnt/Cri
AF00	29/8/93	d	229	76	3.01	35	139	0.25
AF01	31/8/93	d+n	1	1	0.92	*	7	*
AF02	1/9/93	d+n	*	*	*	*	6	*
AF03	2/9/93	d	124	51	2.43	34	121	0.28
AF04	2/9/93	n	455	236	1.93	97	300	0.32
AF05	3/9/93	d	311	140	2.22	108	392	0.28
AF06	3/9/93	n	1147	659	1.74	115	476	0.24
AF07	4/9/93	d	86	36	2.39	36	133	0.27
AF08	4/9/93	n	482	294	1.64	66	206	0.32
AF09	5/9/93	d	42	16	2.63	11	74	0.15
AF10	5/9/93	n	304	126	2.41	47	151	0.31
AF11	6/9/93	d	334	112	2.98	46	171	0.27
AF12	6/9/93	n	1065	604	1.76	218	607	0.36
AF13	7/9/93	d	25	11	2.27	3	25	0.12
AF14	7/9/93	n	318	185	1.72	44	151	0.29
AF15	8/9/93	d	33	12	2.75	4	16	0.25
Média					2.19			

Tabela 7. Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (pg/m³).

Alta Floresta - Brasil										
Amostra	data	dia/noite	volume m ³	massa mg	2-NFa	1-NPi	2-NPi	2NFa/2NPi	3-NFA	8-NFA
AF00	29/8/93	d	708	221	10	16	2	*	*	
AF01	31/8/93	d+n	1230	428	1	*	1	1	*	*
AF02	1/9/93	d+n	1423	444	9	2	11	1	*	*
AF03	2/9/93	d	647	109	8	7	6	1	*	*
AF04	2/9/93	n	665	184	14	3	11	1	11	*
AF05	3/9/93	d	637	253	6	4	7	1	28	11
AF06	3/9/93	n	888	361	9	1	1	9	1	1
AF07	4/9/93	d	528	204	4	1	1	4	*	*
AF08	4/9/93	n	887	145	25	*	10	3	*	*
AF09	5/9/93	d	535	263	*	*	*		*	*
AF10	5/9/93	n	695	183	24	6	10	2	*	*
AF11	6/9/93	d	445	161	9	7	7	1	*	*
AF12	6/9/93	n	814	214	97	*	29	3	*	*
AF13	7/9/93	d	582	210	5	*	1	5	*	*
AF14	7/9/93	n	780	205	20	*	10	2	*	*
AF15	8/9/93	d	640	231	*	*	*		*	*
Média					17	4	8		13	6

* Valores abaixo do limite de detecção do equipamento
n = amostras noturnas/d = amostras diurnas

Outro processo que merece ser discutido é a fotodecomposição que os nitroarenos sofrem durante sua exposição à luz solar. Estudos recentes²² mostram que esta fotodecomposição parece estar fortemente relacionada à natureza química e física dos substratos aos quais os nitroarenos estão ligados.

É interessante observar as relações 2-nitrofluoranteno/2-nitropireno encontradas nas amostras (Tabela 7). O valor (2,6 em média) é muito menor do que os encontrados normalmente em qualquer sítio urbano já estudado (sempre acima de 4). O que se pode sugerir é que com a grande emissão de pireno e ozônio pelas queimadas, uma grande produção de radicais hidroxila é verificada pela fotólise do ozônio, favorecendo maior formação de 2-nitropireno.

As espécies 3- e 8-nitrofluoranteno foram encontradas nas

amostras de Alta Floresta. Estes compostos são raramente encontrados em áreas remotas, não são compostos de origem fotoquímica e podem ter sido formados no momento da amostragem (artefato).

A terceira fração separada pela CLAE, contém os oxi-HPAs oxigenados, que foram parcialmente identificados por CG/DIC. Em todas as amostras coletadas foi observada a presença de ftalatos, entre muitos outros compostos. Estas espécies foram identificadas ao se comparar os tempos de retenção das espécies das amostras com os tempos da solução padrão de ftalatos. Sua presença confirma a idéia de que esses compostos são transportados e podem ser encontrados em zonas remotas²³. Mais estudos no entanto, devem ser feitos para esclarecer a sua presença em áreas florestais e remotas.

5.2 Amostras coletadas diretamente sobre as queimadas (flaming e smoldering)

O perfil das concentrações dos n-alcenos das amostras coletadas nas fases *smoldering* e *flaming* é apresentado nos gráficos das figuras 7 e 8 respectivamente. As concentrações de 8 amostras da fase *smoldering* extraídas simultaneamente variaram de 58 ng/m³ a 1550 ng/m³, e de 2 amostras da fase *flaming* variaram de 379 a 20003 ng/m³. Nestas amostras não foi observada nenhuma predominância dos números ímpares ou pares dos carbonos nas distribuições dos homólogos.

Quanto aos HPAs, o criseno foi particularmente abundante em fumaças de queima de biomassa nas fases *smoldering* e *flaming* (Figuras 9 e 10) sendo considerado um dos traçadores dos produtos desses tipo de queima em amostras coletadas em cerrados³. Os nitroarenos 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno não foram identificados, consolidando a teoria que eles são formados por reações fotoquímicas e não são emitidos diretamente.

Os três perfis apresentados nas figuras 5, 9 e 10 (amostras ambientais, *flaming* e *smoldering*), diferem pouco qualitativamente. Em apenas duas das amostras ambientais foi determinado o reteno. Este composto é um produto característico da combustão de madeira, sendo formado pela degradação térmica de compostos da resina das plantas especialmente de coníferas²⁴.

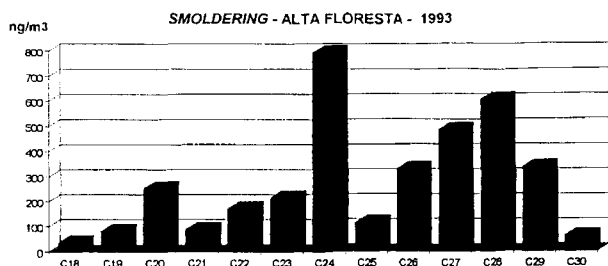


Figura 7. Gráfico das concentrações médias dos alcanos identificados nas amostras coletadas na fase *smoldering*.

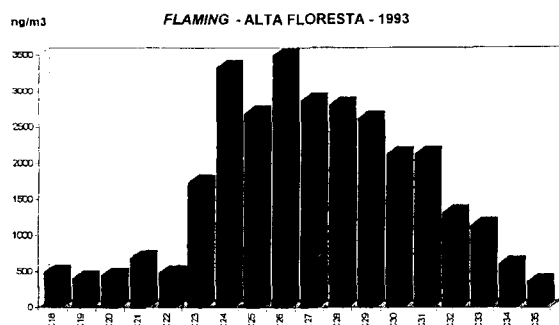


Figura 8. Gráfico das concentrações médias dos n-alcenos identificados nas amostras coletadas na fase *flaming*.

CONCLUSÕES

A grande variação da concentração dos nitroarenos 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno que foram observadas nesta área florestal, refletiu bem o equilíbrio complexo entre os processos de formação e de remoção aos quais os nitro-HPAs foram submetidos na atmosfera. Enquanto a formação dos nitro-HPAs depende dos níveis dos HPAs gasosos e NO₂ às quais são expostas durante o tempo em que estão suspensas no ar, sua remoção é causada pela deposição das partículas na superfície da terra e, degradação fotolítica dos compostos. Desde que a fotólise e a deposição afetam todos os nitroarenos presentes na partícula numa mesma extensão, diferenças nas relações

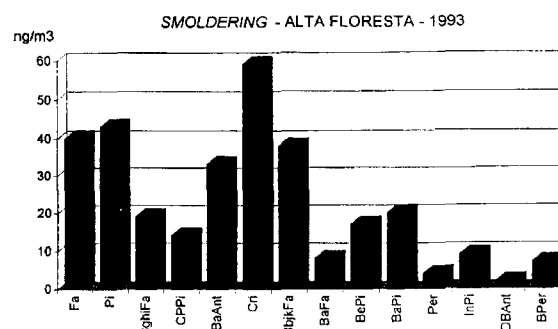


Figura 9. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras coletadas na fase *smoldering*.

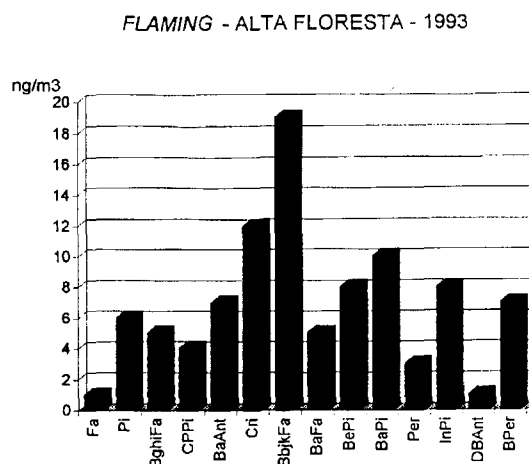


Figura 10. Gráfico das concentrações médias dos HPAs identificados nas amostras coletadas na fase *flaming*.

2-nitrofluoranteno/2-nitropireno não deveriam ser observadas longe das fontes de emissão.

Quando poluentes gerados em áreas urbanas estão dispersos no ar onde existem baixas emissões de NO, uma grande formação de ozônio ocorre. Sua fotólise se torna uma grande fonte diurna de radicais OH. Esta produção é tão eficaz que a formação dos nitroarenos 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno pode ocorrer mesmo em áreas florestais onde é baixa a emissão de poluentes primários. Entretanto, existe pouco conhecimento sobre essa formação em áreas florestais.

Na média, concentrações baixas de 2-nitrofluoranteno foram encontradas nas amostras de Alta Floresta, com razões 2-nitrofluoranteno/2-nitropireno por volta de 7. Como pode ser observado, não houve um acréscimo acentuado nas razões benzo(e)pireno/benzo(a)pireno, do que se conclui que as partículas não são envelhecidas; isto indica que os nitroarenos foram depositados em partículas "frescas". Isto sugere que a formação ocorreu não muito longe (20-30 Km) do sítio de amostragem e, provavelmente, quando a queima da floresta estimulou a formação de ozônio.

Como as diferenças nas emissões e processos de remoção não justificam as grandes variações nas relações 2-nitrofluoranteno/2-nitropireno, uma fonte adicional de radicais OH pode ser estimada. Desde que a fotólise do HNO₂ durante o dia pode gerar radicais OH que se acumulam à noite, tentativas foram feitas para correlacionar a formação e os níveis noturnos dos nitroarenos. Estudos de Ciccioli et al.²⁵ correlacionam as concentrações de HNO₂ em função das concentrações de 2-nitrofluoranteno encontradas nos dias seguintes daquelas amostragens. A alta similaridade das tendências levam a crer que a

fotólise do HNO₂ pode contribuir para a formação dos nitroarênos, quando concentrações noturnas de HNO₂ forem maiores que 10 µg/m³. Esses resultados são sustentados com observações que mostram níveis máximos de 2-nitrofluoranteno encontrados em Milão quando concentrações altas noturnas de HNO₂ foram encontradas.

Altas emissões de poluentes primários e condições estáveis numa inversão noturna, explicariam a alta formação de HNO₂. Em atmosfera úmida rica em NO₂ e pobre em O₃, ocorre a oxidação de NO₂ à NO₃ e a reação heterogênea deste composto com água forma HNO₂ e HNO₃.

Se existe uma concentração noturna alta de NO₂, o HNO₂ pode ser produzido se a razão área/volume for favorável à reação, desde que, a produção do HNO₂ é linearmente dependente da superfície disponível à reação heterogênea e à concentração de NO₂²⁶.

Outra evidência do papel exercido pelo material particulado na produção de HNO₂ e HNO₃ é demonstrado pela presença de nitro-HPAs formados pela reação heterogênea com HNO₃ no material particulado total coletado na Amazônia. 3- e 8-nitrofluoranteno foram encontrados nas partículas grandes e não nas emissões diretas (*flaming e smoldering*), sugerindo assim a sua formação por reação heterogênea nas partículas durante a coleta (artefato de amostragem).

REFERÊNCIAS

1. Artaxo, P.; Maenhaut, W.; *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 1605.
2. Grimmer, G. In: *Environmental Carcinogens Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemistry, Biochemistry, Carcinogenicity*. Edited by Gernot Grimmer 1983.
3. Masclet, P.; Cachier, H.; Lioussé, C.; Wortham, H.; *J. Atmos. Chem.* **1995**, *22*, 41.
4. Abas, M. R. B.; Simoneit, B. R. T.; Elias, V.; Cabral, J. A.; Cardoso, J. N.-; *Chemosphere* **1987**, *30*, 995.
5. Lobert, J. M.; Scharffe, D. H.; Hao, W. M.; Kuhlbusch, T. A.; Seuwen, R.; Warneck, P.; Crutzen, P. J. - "Experimental Evaluation of biomass Burning Emissions: Nitrogen and Carbon Containing Compounds". In: *Global Biomass burning - Atmospheric, Climatic, and Biogenic Implications*. Edited by Joel S. Levine. Massachusetts Institute of Technology (1991).
6. Pitts, J. N.; *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 2531.
7. Pitts, J. N.; Sweetman, J. A.; Zielinska, B.; Winer, A.; Atkinson, R.; *Atmos. Environ.* **1985**, *19*, 1608.
8. Arey, J.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 1437.
9. Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr., J. N. - "Chemistry and mutagenic activity of airborne polycyclic aromatic Hydrocarbons and their derivatives". In: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons. 1986.
10. Jager, J.; *J. Chromatogr.* **1978**, *152*, 575.
11. Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Zacchei, P.; Miguel, A. H.; Vasconcellos, P. C.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 19567.
12. Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Cecinato, A.; Di Palo, C.; Buttini, P.; Liberti, A.; *J. Chromatogr.* **1986**, *351*, 451.
13. Vasconcellos, P. C.; Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1996.
14. Paputa-Peck, M. C.; Marano, R.; Schetzle, D.; Riley, T. L.; Hampton, C. V.; Prater, T. J.; Skewes, L. M.; Jensen, T. E.; Ruehele, P. H.; Bosck, L. C.; Duncan, W. P.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1946.
15. Klotzel, M. C.; King, W.; Menkes, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *78*, 1165.
16. Kadowaki, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 129.
17. Simoneit, B. R. T.; Mazurek, M. A.; *Aer. Sci. & Technol.* **1989**, *10*, 267.
18. Simoneit, B. R. T.; *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 51.
19. Hildemann, L. M.; Mazurek, M.; Cass, G.R.; Simoneit, B. R.; *Aer. Sci. & Technol.* **1994**, *20*, 303.
20. Broddin, G.; Cautreels, W.; Cauwenbergh, K. V.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 895.
21. Johnson, R. A.; Winchen, D. W. - In: *Applied Multivariate Statistical Analysis*. New Jersey. Prentice Hall (1982).
22. Fan, Z.; Kamens, R.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358.
23. Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Montagnoli, M.; Allegrini, I.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1994**, *55*, 47.
24. Ramdhal, T.; *Nature* **1983**, *306*, 580.
25. Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27*, 1261.
26. Lammel, G.; Perner, D.; Warneck, P.; "Nitrous Acid in Mainz: Observation and implication for its formation mechanism". In: *Physico Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, edited by G. Restelli and G. Angeletti, pp. 469-476, Kluwer Academic, Norwell, Mass., 1990.