



**Abel de Oliveira
Martins de Carvalho**

**CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL
CARBONOSO NA ATMOSFERA.
Compostos secundários e solúveis em água.**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Casimiro Adrião Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor António Manuel Melo de Sousa Pereira
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Maria Teresa Sá Dias de Vasconcelos
Professora Catedrática da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz
Professora Auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira
Professor Auxiliar Convidado da Universidade de Aveiro

À Carla e à Aurora

agradecimentos

Ao Professor Doutor Casimiro A. Pio, o meu mais sincero agradecimento pela oportunidade concedida, ensinamentos e incentivos demonstrados ao longo da execução desta Tese e por todos os esforços enveredados no sentido de apoiar a minha formação.

Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, pelo acolhimento e disponibilização de meios.

À Eng.^a Célia Alves, à Eng.^a Carla Santos e ao Dr. Tiago Oliveira, pelo apoio prestado no trabalho laboratorial e de campo.

Ao Doutor Félix Rodrigues, à Doutora Teresa Nunes, ao Doutor Mário Cerqueira, ao Doutor Manuel Feliciano, ao Eng.^o João Matos, ao Eng.^o Paulo Gomes e ao Eng.^o Paulo Silva, por todo o apoio na preparação e realização das amostragens.

Ao Doutor Armando Silvestre, ao Doutor Artur Silva, pelo aconselhamento e partilha de experiências.

À Eng.^a Lurdes Salgueiro e à D. Manuela, pelo apoio na aquisição e preparação de material.

Ao Sr. Ivo Mateus e ao Sr. Mário Miguel pela montagem de alguns equipamentos.

A todas as outras pessoas que de alguma forma auxiliaram este trabalho.

Aos familiares, uma palavra de gratidão por terem sido muitas vezes privados da minha companhia e pelo encorajamento que procuraram incutir-me.

Ao projecto IGLO (PRAXIS/ 3/ 3.2/ EMG/ 1949/ 95) financiado pelo Programa Praxis XXI da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e ao projecto OSOA (EVK2-CT-1999-00016) financiado pela Comissão Europeia, os quais promoveram e financiaram o desenvolvimento deste estudo.

Também ao projecto europeu AEROBIC (ENV4-CT95-0049) e às Acções Integradas Luso-Espanhola n.º: E-34/98 e Luso-Britânica B-48/99 financiadas pelo Conselho dos Reitores das Universidades Portuguesas.

Por último, o meu reconhecimento à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela atribuição das bolsas PRAXIS 4/4.1/BIC/3558 e PRAXIS XXI/BD/18450/98, financiadas no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio, comparticipadas pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do Ministério da Ciência e do Ensino Superior.

resumo

Os aerossóis são componentes da atmosfera com interferência no clima do planeta. Actualmente considera-se que o carbono orgânico solúvel em água desempenha um papel na formação das nuvens tão importante como os componentes inorgânicos. Os estudos de caracterização do aerossol carbonoso efectuados anteriormente têm incidido principalmente nos compostos primários emitidos em zonas urbanas e extraíveis com solventes orgânicos. Em matéria de produtos de oxidação e outros compostos polares ainda subsistem algumas lacunas que é importante colmatar para compreender melhor o papel dos compostos biogénicos na química da atmosfera e o papel dos compostos solúveis em água no processo de formação das nuvens. A presente dissertação tem como principal objectivo contribuir, através de trabalhos de campo, para um melhor conhecimento da abundância dos componentes do carbono particulado, nomeadamente as fracções com origem secundária e/ou com implicações no clima.

Entre 1997 e 2001, colheram-se amostras de partículas atmosféricas em doze locais da Europa e Atlântico empregando amostradores de elevado caudal. As colheitas tiveram lugar em locais de natureza urbana (Alfragide - Portugal, Birmingham - Reino Unido, Barcelona - Espanha), suburbana (Aveiro - Portugal, Madrid - Espanha), rural (Giesta - Portugal, Monagrega - Espanha, Melpitz - Alemanha), florestal (Doñana - Espanha, Hyttiälä - Finlândia) e costeira ou oceânica (Areão e Terceira - Portugal). A duração das campanhas variou entre alguns dias e alguns meses, dependendo do local. Em alguns postos, obtiveram-se amostras segregadas por tamanhos acoplado um impactor em cascata ao amostrador.

Efectuaram-se esforços para desenvolver um sistema de amostragem sem interferência de oxidantes atmosféricos. As amostras obtidas foram analisadas por uma técnica termo-óptica com o objectivo de determinar o seu conteúdo em carbono negro e carbono orgânico. Realizaram-se alguns ensaios de comparação interlaboratorial de técnicas de análise do material carbonoso. A técnica de análise do carbono particulado sofreu algumas adaptações para permitir a determinação do carbono orgânico solúvel em água, e posteriormente do carbono extraído sequencialmente com diclorometano e água. O método de extracção e análise por Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (GC-MS) também foi complementado por forma a permitir a medição dos compostos orgânicos presentes no extracto aquoso. O extracto de diclorometano foi fraccionado numa coluna cromatográfica com sílica gel, obtendo-se cinco classes de compostos orgânicos. As duas classes mais polares resultantes desta técnica preparativa e a fracção extraível com água foram derivatizadas por técnicas adequadas de sililação e metilação. No final, cada um dos 6 extractos foi analisado por GC-MS.

As concentrações de carbono negro variaram entre 0,2 e 5,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente em locais de natureza marítima ou florestal e em locais urbanos ou com influência antropogénica. Do mesmo modo, os níveis de carbono orgânico observados nos vários locais variaram entre 0,5 e 15 $\mu\text{g m}^{-3}$. O carbono orgânico solúvel em água representou em geral 30 a 51 % do carbono orgânico particulado em zonas florestais, rurais e suburbanas, registando-se valores inferiores em zonas de natureza francamente urbana (12 a 41 %). A fracção secundária abarcou entre 25 % do carbono particulado em zonas urbanas e 91 % em zonas florestais. Verificou-se que as fracções solúvel em água, secundária e menos volátil do carbono orgânico se correlacionam entre si, por poderem ter origem e grupos funcionais semelhantes.

As distribuições por tamanhos obtidas no Areão e em Alfragide evidenciaram que o carbono negro, o carbono orgânico particulado e o carbono orgânico solúvel em água ocorrem preferencialmente nas partículas submicrométricas, podendo existir um pico mais grosseiro. Em Melpitz e Hyytiälä o carbono total também foi mais abundante nas partículas mais finas.

A técnica de extracção sequencial utilizada evidenciou que o carbono obtido na segunda extracção, efectuada com água, é da mesma ordem de grandeza do carbono extraível com diclorometano. A primeira extracção com o solvente orgânico recuperou 22 a 44 % do carbono orgânico particulado e a adição do extracto aquoso elevou a gama de recuperação para valores entre 48 e 85 %. As recuperações mais elevadas foram obtidas em Alfragide e as mais baixas em Hyytiälä. Apenas os aerossóis colhidos em Melpitz e Hyytiälä foram analisados por GC-MS no âmbito deste trabalho. As concentrações determinadas para a matéria orgânica extraível são inferiores no local de amostragem mais remoto, Hyytiälä. Os compostos extraíveis e identificáveis com diclorometano incluem homólogos de cadeia linear (n-alcanos, n-alcanóis, n-alcanonas, n-alcanóis, ácidos n-alcanóicos e n-alcenóicos, e ácidos , -alcanodióicos), compostos aromáticos policíclicos, (hidrocarbonetos e carbonilos), fenóis, ácidos benzénicos mono e dicarboxílicos, triterpenonas, esteróis, e ácidos mono e diterpénicos. A adição da segunda extracção com água permitiu a detecção de compostos acídicos hidroxilados, polióis e açúcares, os quais são menos referidos na literatura.

Os ácidos carboxílicos e os hidrocarbonetos alifáticos foram as classes de compostos mais representativas do extracto de DCM, constituindo respectivamente 49 e 31 % do carbono identificado na Alemanha, enquanto na Finlândia estas classes representaram respectivamente 44 e 36%. No extracto aquoso, as classes mais importantes foram os açúcares em Melpitz (88 % do carbono identificado) e os polióis em Hyytiälä (68 % do carbono identificado).

Os n-alcanos, n-alcanóis e ácidos n-alcanóicos detectados resultam maioritariamente de emissões biogénicas (e. g., ceras cuticulares e microorganismos), contudo a contribuição das emissões antropogénicas (e. g., utilização de derivados de petróleo e combustão de biomassa) também é importante. Também se detectaram esteróis, triterpenonas, e ácidos diterpénicos (resínicos). Entre os compostos secundários medidos nos aerossóis podem-se citar os ácidos pínico e pinónico, a pinacetona (nopinona), o pinonaldeído. Estes compostos oxigenados foram anteriormente detectados como produtos maioritários da oxidação atmosférica de isómeros de pineno em estudos laboratoriais efectuados em câmaras de reacção.

Os produtos de oxidação exibem uma moda na gama submicrométrica, em consonância com a sua origem secundária por mecanismos de nucleação/condensação a partir de precursores gasosos. Os compostos acídicos solúveis em água apresentam uma distribuição semelhante. À luz do conhecimento actual, crê-se que a determinação de distribuições por tamanhos de polióis e açúcares tenha sido realizada pela primeira vez. Em Melpitz os açúcares ocorreram sobretudo na fracção com $D_p < 0,39 \mu\text{m}$ e os polióis na fracção com $D_p > 1,3 \mu\text{m}$, enquanto em Hyytiälä se verificou o inverso. A ocorrência de polióis na fracção supramicrométrica poderá estar relacionada com a presença de fragmentos fúngicos na atmosfera.

abstract

Aerosols are atmospheric components interfering with the climate of the planet. It is now considered that the water-soluble organic carbon has a role in cloud formation similar to the inorganic compounds. The available studies on characterization of carbonaceous aerosol took place mainly in urban areas and report results on primary compounds extracted using organic solvents. Oxidation products and other polar compounds remain less studied, and there are important gaps on the role of biogenic compounds in the atmospheric chemistry and the role of water-soluble compounds in cloud formation. The scope of this Thesis is to contribute, through field work, to a better understanding of particulate carbon composition, specifically the fractions resulting from secondary processes and/or with influence on climate.

Between 1997 and 2001, atmospheric particles were collected in twelve places in Europe and Atlantic by means of high-volume samplers. Sampling took place in urban locations (Alfragide - Portugal, Birmingham - U. K., Barcelona - Spain), suburban locations (Aveiro - Portugal, Madrid - Spain), rural locations (Giesta - Portugal, Monagrega - Spain, Melpitz - Germany), forests (Doñana - Spain, Hyytiälä - Finland) and coastal or oceanic locations (Areão and Terceira - Portugal). The extent of the sampling campaigns varied within several days to several months, depending on the sampling site. Size segregated samples were obtained in some locations by means of high-volume cascade impactors.

Efforts were made to develop a sampling system in the absence of atmospheric oxidants. The collected samples were analysed in relation to their black and organic carbon content. The thermal-optical technique was subjected to several international round robin tests on the analysis of carbonaceous aerosols. Methodological adjustments were implemented to allow the measurement of water-soluble organic carbon, and more recently the carbon recovered using a sequential extraction with dichloromethane and water. The method for the extraction and analysis by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) was also improved to allow the measurement of water-extractable organic compounds. The dichloromethane extract was separated into five different fractions by using column chromatography on silica gel. The two most polar fractions and the water-extractable fraction were derivatized by appropriate silylation and methylation techniques. The final six extracts were analysed by GC-MS.

The black carbon concentrations ranged between 0.2 and 5.1 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively in maritime or forested sites and in urban locations or anthropogenically-influenced sites. On the same way, the levels observed for organic carbon ranged between 0.5 and 15 $\mu\text{g m}^{-3}$. Water-soluble organic carbon represented 30 to 51 % of particulate organic carbon in forested, rural and suburban regions and 12 to 41 % in urban regions. The secondary fraction spanned between 25 % of particulate carbon in urban locations and 91 % in forests. The water-soluble, secondary and less volatile fractions of organic carbon could be correlated to each other, because they may have similar origin and functional groups.

The size distributions obtained in Areão and Alfragide showed that black carbon, particulate organic carbon, and water-soluble organic carbon occurred preferably in submicrometric particles. However coarse peaks could also be detected. In Melpitz and Hyytiälä, total carbon was also more abundant in fine particles.

The sequential extraction technique showed that the amount of leftover organic carbon recovered in the second extraction with water is comparable with the dichloromethane-extractable carbon. The first extraction stage recovered between 22 and 44 % of the particulate organic carbon and the addition of the water-extract enhanced the recovered fraction to the range between 48 and 85 %. The highest recoveries were obtained in Alfragide and the lowest in Hyytiälä. In this work, only the aerosols collected in Melpitz and Hyytiälä were analysed by GC-MS. The concentrations observed for the extractable organic matter are lower in the most remote site, Hyytiälä. The dichloromethane-extractable compounds which were identified include linear chain homologues (n-alkanes, n-alkanals, n-alkanones, n-alkanols, n-alkanoic and n-alkenoic acids, and α , ω -alcanedioic acids), polycyclic aromatic compounds (hydrocarbons and carbonyls), phenols, benzene related acids, triterpenones, sterols and mono and diterpenic acids. The addition of the water extraction allowed the detection of hydroxylated acidic compounds, polyols and sugars, which are not usually referred in the literature.

Carboxylic acids and aliphatic hydrocarbons were the most representative compound classes in the dichloromethane extract, comprising respectively 49 and 31 % of the identified carbon in Germany, whilst in Finland those classes represented respectively 44 and 36% of the identified organic carbon. The most important classes detected in the water-extract were sugars in Melpitz (88 % of the identified carbon) and polyols in Hyytiälä (68 % of the identified carbon).

The detected n-alkanes, n-alkanols and n-alkanoic acids result mainly from biogenical emissions (e. g.: plant wax and micro-organisms), however the biomass and fossil fuel combustion sources are also important. Sterols, triterpenones and diterpenic acids were also detected. Among the secondary compounds measured in aerosol pinic and pinonic acids, pina ketone (nopinone) and pinonaldehyde can be referred as examples. Those oxygenated compounds have been previously detected as the main particulate phase products of atmospheric oxidation of pinene isomers in reaction chambers studies.

The oxidation products showed a submicrometric mode, in agreement with their secondary origin by nucleation/condensation mechanisms from gaseous precursors. The water-soluble acidic compounds present a similar distribution. To the author knowledge polyols and sugars have not been determined in size-segregated samples before. In Melpitz, sugars occurred mainly in particles with $D_p < 0.39 \mu\text{m}$ and polyols in the fraction with $D_p > 1.3 \mu\text{m}$, whilst in Hyytiälä the situation is reversed. The presence of polyols in the supermicrometric fraction may be related to the presence of fungal debris in the atmosphere.

Índice

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Figuras	xvii
Símbolos e abreviaturas	xxii
1 Introdução.....	1
1.1 Constituintes atmosféricos com efeito no clima	1
1.2 Efeitos dos aerossóis no balanço radiativo	3
1.3 Carbono orgânico e carbono elementar	7
1.4 Compostos orgânicos solúveis em solventes orgânicos.....	8
1.4.1 Fontes primárias de compostos orgânicos	8
1.4.1.1 Emissões eólicas	9
1.4.1.2 Combustão dos derivados do petróleo.....	11
1.4.1.3 Combustão de biomassa.....	14
1.4.1.4 Cozedura de carnes e vegetais.....	19
1.4.2 Formação secundária de compostos orgânicos	20
1.4.2.1 Estudos em câmaras de reacção.....	21
1.4.2.2 Modelização da formação de aerossóis	28
1.4.3 Caracterização em amostras ambientais	33
1.5 Compostos orgânicos solúveis em água.....	40
1.5.1 Estudos das propriedades nucleantes.....	41
1.5.2 Estudos de caracterização.....	45
1.5.2.1 Compostos neutros ou básicos	46
1.5.2.2 Ácidos mono e dicarboxílicos	51
1.5.2.3 Compostos poliacídicos.....	55
1.6 Âmbito do estudo efectuado	62
2 Procedimento Experimental	65
2.1 Colheita de amostras.....	65
2.1.1 Amostradores utilizados.....	65
2.1.2 Remoção de interferentes.....	66
2.1.3 Locais de amostragem.....	69
2.2 Métodos de determinação analítica.....	74
2.2.1 Massa de partículas em suspensão	74
2.2.2 Carbono particulado.....	74

2.2.2.1	O método termo-óptico	74
2.2.2.2	Ensaio com materiais celulósicos e de comparação interlaboratorial	79
2.2.2.3	Adsorção de compostos semivoláteis	84
2.2.3	Carbono orgânico solúvel em água	88
2.2.4	Carbono extraível com diclorometano	89
2.2.5	Carbono não extraível com diclorometano e extraível com água	92
2.2.6	Compostos orgânicos	92
2.2.6.1	Preparação de material	92
2.2.6.2	Preparação da amostra	94
2.2.6.3	Análise por GC-MS	96
2.2.6.4	Recuperação e limites de detecção	100
2.3	Métodos de cálculo da contribuição relativa das fontes	103
2.3.1	Carbono orgânico secundário	103
2.3.2	Parâmetros geoquímicos e “razões de diagnóstico”	104
3	Resultados e Discussão	107
3.1	Caracterização do carbono particulado	107
3.1.1	Estudo da higroscopicidade do carbono orgânico	107
3.1.2	Estimativa do carbono orgânico secundário	116
3.1.3	Propriedades termoquímicas do carbono orgânico	123
3.1.4	Balanços mássicos ao carbono particulado	128
3.2	Caracterização dos aerossóis orgânicos em Melpitz e Hyytiälä	131
3.2.1	Dados meteorológicos e compostos gasosos	132
3.2.2	Partículas em suspensão e material carbonoso	136
3.2.3	Balanço mássico ao aerossol orgânico	138
3.2.4	Estimativa da contribuição relativa das fontes	143
3.2.5	Composição do aerossol orgânico	146
3.2.5.1	Hidrocarbonetos alifáticos	147
3.2.5.2	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	152
3.2.5.3	Aldeídos e cetonas	159
3.2.5.4	Álcoois e compostos fenólicos	169
3.2.5.5	Ácidos carboxílicos	174
3.2.5.6	Compostos extraíveis em água	188
4	Conclusão	201
	Referências	207

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Compostos maioritários detectados nas ceras da cutícula foliar das plantas superiores	10
Tabela 1.2 - Taxas de emissão de matéria particulada ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pelos veículos automóveis (mg km^{-1}).....	12
Tabela 1.3 - Factores de emissão de matéria particulada ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pela combustão de biomassa (mg kg^{-1}).....	16
Tabela 1.4 - Factores de emissão matéria particulada ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pelos fritos e assados (mg kg^{-1}).....	20
Tabela 1.5 – Estimativa das contribuições individuais de monoterpenos para as emissões globais da classe (Griffin <i>et al.</i> , 1999).....	21
Tabela 1.6 – Condições iniciais e taxas de conversão obtidas em ensaios de oxidação atmosférica em câmaras de reacção exteriores	23
Tabela 1.7 - Produtos de reacção de oxidação de monoterpenos e métodos utilizados na sua identificação.....	25
Tabela 1.8 – Estruturas de produtos de ozonólise e de oxidação com radicais OH (Koch <i>et al.</i> , 2000; Glasius <i>et al.</i> , 2001; Larsen <i>et al.</i> , 2001; Jaoui e Kamens, 2001).....	26
Tabela 1.9 - Parâmetros para o cálculo da partição gás-partícula de dois produtos hipotéticos. ...	32
Tabela 1.10 - Síntese de procedimentos de preparação de amostra e análise.	34
Tabela 1.11 – Diâmetros de activação de vários composto a várias taxas de sobresaturação (μm).....	42
Tabela 1.12 – Concentrações de levoglucosano observadas em vários locais.	50
Tabela 2.1 – Características dos impactores em cascata Sierra 236 (Sierra, 1982).	66
Tabela 2.2 – Períodos de amostragem e determinações efectuadas em cada local.....	70
Tabela 2.3 – Programas de temperatura utilizados nas análises de carbono pelo método termo-óptico.....	77
Tabela 2.4 - Programas de temperatura utilizados no estudo do efeito da temperatura de separação do COP e do CN pelo método termo-óptico.....	83
Tabela 2.5 – Produtos utilizados na extracção, fraccionamento e derivatização da amostra.....	93
Tabela 2.6 – Eluentes utilizados na cromatografia preparatória do extracto de diclorometano.....	94
Tabela 2.7 – Equipamento e condições operatórias para a análise dos compostos orgânicos.....	96
Tabela 2.8 – Mistura de HAPs EPA 610 (Supelco, Ref. ^ª : 48743)	97
Tabela 2.9 – Mistura de ésteres de ácido ftálico EPA (Supelco, Ref. ^ª : 48231).....	97

Tabela 2.10 – Conjunto de álcoois sacarinos (Supelco, Ref. ^a : 47266).....	97
Tabela 2.11 – Lista de padrões (externos e internos) adquiridos individualmente.....	98
Tabela 2.12 – Recuperações médias da massa de padrões representativos de várias classes de compostos detectadas no extracto obtido com diclorometano utilizando todo o procedimento analítico.	101
Tabela 2.13 – Recuperações médias da massa de padrões representativos de várias classes de compostos detectadas no extracto obtido com água.	101
Tabela 2.14 – Cálculo do Índice de Preferência de Carbono (e. g.: Simoneit, 1989; Abas e Simoneit, 1996).....	104
Tabela 2.15 - Cálculo de relações entre as concentrações de vários HAPs.	105
Tabela 3.1 – Concentrações médias de matéria particulada, carbono negro, carbono orgânico total e carbono orgânico solúvel em água nas várias atmosferas estudadas.	108
Tabela 3.2 – Concentrações atmosféricas de aerossóis observadas em diversos locais do globo.	114
Tabela 3.3 – Concentrações médias de carbono particulado nas várias atmosferas estudadas..	121
Tabela 3.4 – Abundância relativa das fracções térmicas de carbono orgânico várias atmosferas estudadas. (COP=CO1+CO2+CO3+CP)	123
Tabela 3.5 – Parâmetros das aproximações dos mínimos quadrados entre as variáveis representadas nas figuras 3.10 a 3.14.	126
Tabela 3.6 – Gamas de concentrações totais e índices de preferência de carbonos para várias séries de compostos homólogos.	146
Tabela 3.7 – Concentrações totais de HAPs e razões de diagnóstico em amostras ambientais..	154
Tabela 3.8 – Razões de diagnóstico entre HAPs observadas nas fontes.	156
Tabela 3.9 – Razões de diagnóstico entre HAPs observadas em Melpitz e Hyytiälä.	156
Tabela 3.10 – Concentrações máximas dos compostos de carbonilo detectados nas atmosferas estudadas (ng m ⁻³ ; n. d. – não detectado).....	162
Tabela 3.11 – Concentrações máximas dos fenóis e esteróis detectados nas atmosferas estudadas (ng m ⁻³ ; n. d. – não detectado).....	172
Tabela 3.12 – Concentrações totais médias de algumas classes de compostos ácidos detectados nas atmosferas estudadas (ng m ⁻³ ; n. d. – não detectado).	178
Tabela 3.13 – Gamas de concentração dos orgânicos detectados no extracto aquoso (ng m ⁻³).	191
Tabela 3.14 – Precursores possíveis dos compostos orgânicos detectados no extracto aquoso (Pun <i>et al.</i> , 1999).	193

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Estimativa do <i>forcing</i> dos componentes atmosféricos com efeitos no clima.	3
Figura 1.2 – Estruturas da α -Amirinona e da β -Amirinona.	15
Figura 1.3 – Exemplos produtos de degradação da lenhina emitidos pela combustão de biomassa.	16
Figura 1.4 – Exemplos de compostos inalterados de elevada massa molecular emitidos pela combustão de biomassa.....	18
Figura 1.5 – Esquemas de ataque ao α -pineno pelos oxidantes (Hoffmann <i>et al.</i> , 1997; Nozière <i>et al.</i> , 1999; Koch <i>et al.</i> , 2000; Jaoui <i>et al.</i> , 2001).	24
Figura 1.6 - Estruturas de alguns ácidos diterpênicos e esteróis	36
Figura 1.7 – Balanço aos grupos funcionais das três classes de compostos solúveis em água. ...	46
Figura 1.8 - Estruturas de alguns álcoois poli-hídricos existentes nos vegetais e fungos.....	47
Figura 1.9 – Estruturas dos anidroaçucares encontrados nos aerossóis como resultados da combustão de material celulósico.	49
Figura 1.10 - Estruturas de alguns açucares existentes na vegetação.	51
Figura 1.11 - Estruturas de alguns diácidos, oxoácidos e dicarbonilos detectados na atmosfera. .	52
Figura 1.12 - Esquema reaccional para a produção de a) diácidos. C ₄ -C ₉ e b) diácidos. C ₂ -C ₃	54
Figura 1.13 - Tamanho e gama de massas de vários constituintes em meio aquoso.....	56
Figura 1.14 - Esquema da oxidação e da solubilização do carbono negro. (Smith e Chughtai, 1995)...	61
Figura 2.1 – Protótipo de <i>denuder</i> de elevado caudal para remoção de oxidantes.	67
Figura 2.2 – Relação entre as concentrações de ozono à entrada e à saída do <i>denuder</i> , utilizando MnO ₂ como revestimento interno.	68
Figura 2.3 – Localização dos postos de amostragem considerados no presente estudo.....	70
Figura 2.4 – Panorâmica do posto de amostragem de Hyytiälä (Finlândia).....	72
Figura 2.5 – Panorâmica do posto de amostragem de Melpitz (Alemanha).....	73
Figura 2.6 – Esquema do analisador de carbono pelo método termo-óptico (Adaptado de Castro, 1997).	75
Figura 2.7 – Termograma típico da análise carbono pelo método termo-óptico.	78
Figura 2.8 – Termogramas de análises efectuadas a materiais de natureza celulósica.	80
Figura 2.9 – Concentração superficial de carbono total na amostra de 7 de Novembro de 1998. .	80
Figura 2.10 – Concentração superficial de carbono elementar na amostra de 7 de Novembro de 1998.	81
Figura 2.11 – Influência da temperatura na separação do COP e do CN pelo método termo-óptico.	84
Figura 2.12 – Relações entre o carbono orgânico determinado nos filtros de trás e da frente, e a temperatura do ar.	87

Figura 2.13 – Exemplos de cromatogramas de filtros brancos e filtros de trás relativos à fracção acídica.	88
Figura 2.14 – Relação entre as massas de carbono extraída com diclorometano pelos dois métodos estudados.	91
Figura 2.15 – Relação entre as massas de carbono obtidas pelo método da análise do extracto seco em barquinhas e por da impregnação de filtros.	91
Figura 2.16 – Montagens utilizadas na cromatografia rápida sobre pressão e na secagem dos extractos orgânicos (Adaptado de Alves, 2001).	95
Figura 3.1 – Distribuições médias por tamanhos da concentração de matéria particulada, carbono negro e carbono orgânico total (subdividido nas suas fracções solúvel e insolúvel em água) no Areão.	111
Figura 3.2 – Exemplos de trajectórias das massas de ar percorridas nos três dias anteriores à sua chegada ao Areão (Programa Hysplit; NOAA, 1997). Indicam-se as altitudes das massas de ar à chegada ao posto de amostragem.	112
Figura 3.3 – Distribuições médias por tamanhos da concentração de matéria particulada, carbono negro e carbono orgânico total (subdividido nas suas fracções solúvel e insolúvel em água) em Alfragide.	113
Figura 3.4 – Distribuições por tamanhos da concentração total de carbono em Melpitz e Hyttiälä.	113
Figura 3.5 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro nas localidades da região de Aveiro.	117
Figura 3.6 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro em Alfragide, Birmingham e Terceira.	118
Figura 3.7 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro nas fracções fina e grosseira dos aerossóis terceirenses.	119
Figura 3.8 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro nos postos de amostragem espanhóis.	119
Figura 3.9 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro em Melpitz e Hyttiälä.	120
Figura 3.10 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico solúvel em água em função da soma das concentrações de carbono orgânico volatilizado entre 350 e 600 °C e pirolisado na generalidade dos locais. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.	125
Figura 3.11 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico insolúvel em água em função da concentração do carbono orgânico volatilizado entre a temperatura ambiente e 350 °C na generalidade dos locais. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.	125
Figura 3.12 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico solúvel e insolúvel em água em função das concentrações das fracções térmicas de carbono orgânico. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.	126
Figura 3.13 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico secundário em função da soma das concentrações de carbono orgânico volatilizado entre 350 e 600 °C e pirolisado. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.	127

Figura 3.14 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico secundário em função das concentrações de carbono orgânico solúvel em água. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.....	128
Figura 3.15 – Composição relativa da matéria particulada e do carbono orgânico em Aveiro, Melpitz, Alfragide (2000) e Hyytiälä.....	129
Figura 3.16 – Variação das condições meteorológicas durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).....	133
Figura 3.17 – Exemplos de trajectórias das massas de ar percorridas nos três dias anteriores à sua chegada a Melpitz e Hyytiälä (Programa Hysplit; NOAA, 1997). Indicam-se as altitudes das massas de ar à chegada ao posto de amostragem.	134
Figura 3.18 – Variação das concentrações de NO, NO _x , O ₃ e SO ₂ durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).....	135
Figura 3.19 – Variação da concentração de matéria particulada durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).....	136
Figura 3.20 – Variação das concentrações de carbono negro e carbono orgânico durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).....	138
Figura 3.21 – Balanço mássico médio ao carbono particulado em Melpitz (Alemanha) entre 29 de Abril e 5 de Maio de 2001.....	139
Figura 3.22 – Balanço mássico médio ao carbono particulado em Hyytiälä (Finlândia) entre 1 e 6 de Agosto de 2001.....	140
Figura 3.23 – Concentrações de n-alcenos subdivididas nas componentes petrogénica e cerosa.	143
Figura 3.24 – Distribuição dos compostos orgânicos pelas suas fontes mais prováveis.....	145
Figura 3.25 – Concentrações médias dos alcanos lineares e isoprenoides (Pr-pristano e Fi-fitano) em Melpitz e Hyytiälä.....	148
Figura 3.26 – Variação temporal das concentrações dos n-alcenos C ₂₇ e C ₂₉ em Melpitz e Hyytiälä.	150
Figura 3.27 – Distribuições por tamanhos da concentração total de alcanos em Melpitz e Hyytiälä.	150
Figura 3.28 – Distribuições por tamanhos da concentração individual dos n-alcenos C ₂₆ e C ₂₇ . .	151
Figura 3.29 – Cromatograma representativo da mistura complexa não resolvida (m/z 95).....	152
Figura 3.30 – Estruturas dos HAPs mais representativos nas atmosferas estudadas.....	153
Figura 3.31 – Distribuições por tamanhos da concentração total de HAPs em Melpitz e Hyytiälä.	158
Figura 3.32 – Distribuições por tamanhos da concentração individual de alguns HAPs.....	158
Figura 3.33 – Concentrações máximas de n-alcenos em Melpitz e Hyytiälä.	159
Figura 3.34 – Concentrações máximas de n-alcen-2-onas em Melpitz e Hyytiälä.....	160
Figura 3.35 – Distribuições por tamanhos da concentração total de aldeídos e cetonas lineares em Melpitz e Hyytiälä.....	161
Figura 3.36 – Distribuições por tamanhos da concentração individual de alguns carbonilos lineares.	161

Figura 3.37 – Espectros de massa e estruturas da 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona (à esquerda), da abieta-8,11,13-trien-7-ona (ao centro) e do desidroabietal (à direita).....	162
Figura 3.38 – Estruturas de alguns compostos de carbonilo detectados nas atmosferas estudadas.	163
Figura 3.39 – Mecanismo de formação do álcool benzílico e do benzaldeído por oxidação de tolueno com OH (Moschonas <i>et al.</i> , 1999).	164
Figura 3.40 – Mecanismo de formação da acetofenona e do benzaldeído por oxidação de alquilbenzenos com OH (Forstner <i>et al.</i> , 1997).....	164
Figura 3.41 – Possível mecanismo de formação de 1,4-benzoquinonas por oxidação de fenóis com OH na presença de óxidos de azoto (Olariu <i>et al.</i> , 2002).	165
Figura 3.42 – Mecanismo de formação de pinonaldeído por oxidação de α -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Nozière <i>et al.</i> , 1999; Larsen <i>et al.</i> , 2001; Wisthaler <i>et al.</i> , 2001).	167
Figura 3.43 – Mecanismo de formação de pinacetona por oxidação de β -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Larsen <i>et al.</i> , 2001; Wisthaler <i>et al.</i> , 2001).....	168
Figura 3.44 – Mecanismo de formação de pinacetona e pinonaldeído por ozonólise de β e α -pineno, respectivamente (Yu <i>et al.</i> , 1998; Winterhalter <i>et al.</i> , 1999).	168
Figura 3.45 – Espectros de massa e estruturas do pinonaldeído (à esquerda) e da pinacetona ou nopinona (à direita).....	169
Figura 3.46 – Distribuições por tamanhos da concentração de pinonaldeído em Melpitz e Hyytiälä.	169
Figura 3.47 – Concentrações médias dos n-alcanóis em Melpitz e Hyytiälä.....	170
Figura 3.48 – Variação temporal das concentrações dos n-alcanóis C ₂₆ e C ₂₈ em Melpitz e Hyytiälä.	171
Figura 3.49 – Distribuições por tamanhos da concentração total de n-alcanóis em Melpitz e Hyytiälä.	172
Figura 3.50 – Distribuições por tamanhos da concentração individual dos n-alcanóis C ₂₆ e C ₂₇	172
Figura 3.51 – Estruturas de alguns compostos detectados na fracção alcoólica e fenólica.	173
Figura 3.52 – Concentrações médias dos ácidos n-alcanóicos em Melpitz e Hyytiälä.	175
Figura 3.53 – Variação temporal das concentrações dos monoácidos C ₁₆ e C ₂₄ em Melpitz e Hyytiälä.	176
Figura 3.54 – Distribuições por tamanhos da concentração total de ácidos alcanóicos em Melpitz e Hyytiälä.	177
Figura 3.55 – Distribuições por tamanhos da concentração individual de alguns monácidos.	177
Figura 3.56 – Concentrações médias dos ácidos α,ω -alcanodióicos em Melpitz e Hyytiälä.	179
Figura 3.57 – Esquema da ozonólise dos ácidos orgânicos insaturados (Yokouchi e Ambe, 1986).	179
Figura 3.58 – Variação temporal das concentrações dos ácidos α,ω -nonanodióico e oleico em Melpitz e Hyytiälä.....	180
Figura 3.59 – Esquema da ozonólise dos cicloalcenos (Hatakeyama <i>et al.</i> , 1985 e 1987)).	181
Figura 3.60 – Espectros de massa e estruturas dos ésteres metílicos dos ácidos desidroabiético (à esquerda) e 7-oxodesidroabiético (à direita).	181

Figura 3.61 – Mecanismo de formação do ácido benzóico por oxidação de benzaldeído com OH (Forstner <i>et al.</i> , 1997).	182
Figura 3.62 – Espectros de massa e estruturas dos ésteres metílicos dos ácidos pinónico (à esquerda) e pínico (à direita).....	183
Figura 3.63 – Mecanismo de formação de compostos acídicos por ozonólise de β e α -pineno (Koch <i>et al.</i> , 2000)	183
Figura 3.64 – Mecanismo de formação de compostos acídicos por oxidação de β -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Larsen <i>et al.</i> , 2001).	185
Figura 3.65 – Mecanismo de formação de compostos acídicos por oxidação de α -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Larsen <i>et al.</i> , 2001).	186
Figura 3.66 – Variação temporal das concentrações dos ácidos pinónico e pínico em Melpitz e Hyytiälä.	187
Figura 3.67 – Distribuições por tamanhos da concentração de ácido pinónico em Melpitz e Hyytiälä.	187
Figura 3.68 – Distribuições por tamanhos da concentração de ácido pínico em Melpitz e Hyytiälä.	187
Figura 3.69 – Estruturas dos compostos orgânicos mais representativos detectados no extracto aquoso e espectros de massa dos respectivos derivados TMS.	189
Figura 3.70 – Cromatograma típico da fracção solúvel em água.	190
Figura 3.71 – Variação temporal das concentrações dos ácidos málico e 2-hidroxiglutarico em Melpitz e Hyytiälä.....	192
Figura 3.72 – Distribuições por tamanhos da concentração de ácido málico em Melpitz e Hyytiälä.	193
Figura 3.73 – Variação temporal das concentrações de arabitól e manitol em Melpitz e Hyytiälä.	194
Figura 3.74 – Distribuições por tamanhos da concentração de manitol e arabitól em Melpitz e Hyytiälä.....	195
Figura 3.75 – Distribuições por tamanhos da concentração de eritritól e de inositol em Melpitz e Hyytiälä.....	196
Figura 3.76 – Variação temporal das concentrações de glicose e sacarose em Melpitz e Hyytiälä.	197
Figura 3.77 – Distribuições por tamanhos da concentração de glicose em Melpitz e Hyytiälä.	198
Figura 3.78 – Distribuições por tamanhos da concentração de sacarose em Melpitz e Hyytiälä.	198
Figura 3.79 – Variação temporal da concentração de levoglucosano em Melpitz e Hyytiälä.	199
Figura 3.80 – Distribuições por tamanhos da concentração de levoglucosano em Melpitz e Hyytiälä.	199

Símbolos e abreviaturas

a_i	- coeficiente estequiométrico do produto P_i
$C_{i,g}$	- concentração mássica de P_i na fase gasosa
$C_{i,g,s}$	- concentração mássica de saturação de P_i na fase gasosa
$C_{i,p}$	- concentração mássica de P_i na fase particulada
$C_{i,t}$	- concentração mássica total de P_i
COV	- composto orgânico volátil
D_p	- diâmetro da partícula
M	- massa do fragmento iónico
m/z	- relação massa/carga
m_0	- concentração mássica total de orgânicos no aerossol
M_0	- massa molecular média dos orgânicos presentes no aerossol
M_{COV}	- massa molecular relativa do precursor gasoso de P_i
M_i	- massa molecular relativa do produto P_i
P_i	- produto condensável i resultante da oxidação de um COV
$p_{i,g,s}$	- pressão de vapor do produto P_i puro
R	- constante dos gases perfeitos
T	- temperatura absoluta.
x_i	- fracção molar do produto P_i na fase particulada
Y_i	- taxa de conversão do COV reactivo em P_i
z	- carga do fragmento iónico
$\Delta[COV]$	- diferença entre as concentrações mássicas inicial e final do COV reactivo
γ_i	- coeficiente de actividade do produto P_i na fase particulada
# CAS	- número de registo do composto no <i>Chemical Abstracts Service</i>
B'ham	- Birmingham
BA	- benzo[a]antraceno
BaP	- benzo[a]pireno
BeP	- benzo[e]pireno
BgP	- benzo[ghi]perileno
BSTFA	- N,N-bis(trimetil-silil)-trifluoroacetamida
CE	- carbono elementar
C_{max}	- número de átomos de carbono do homólogo com concentração mais elevada
CN	- carbono negro
C_n	- número de átomos de carbono da cadeia de um determinado homólogo
CO1	- carbono orgânico volatilizável até 150 °C
CO2	- carbono orgânico volatilizável entre 150 e 350 °C
CO3	- carbono orgânico volatilizável entre 350 e 600 °C
COEA	- carbono orgânico (não extraível com diclorometano e) extraível com água
COED	- carbono orgânico extraível com diclorometano
COIA	- carbono orgânico insolúvel em água
COP	- carbono orgânico particulado
COSA	- carbono orgânico solúvel em água
CP	- carbono orgânico pirolisado
CT	- carbono total
CT	- criseno e trifenileno
d.i.	- diâmetro interno
DCM	- diclorometano
DEAE	- dietilaminoetilo
EPA	- <i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América)
F	- fenantreno
Fi	- fitano
FIB	- ftalato diisobutílico
FID	- <i>flame ionization detector</i> (detector de ionização de chama)
FIO	- ftalato diisooctílico

FI	- fluoreno
FM	- ftalato dimetílico
FNB	- ftalato di-n-butílico,
FRR _A	- factor de resposta relativa para o composto A
FT-IR	- <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier)
GC	- <i>gas chromatography/chromatograph</i> (cromatografia gasosa ou cromatógrafo gasoso)
GC-MS	- <i>gas chromatography – mass spectrometry</i> (cromatografia gasosa – espectrometria de massa)
HAPs	- hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HNMR	- <i>proton nuclear magnetic resonance</i> (ressonância magnética e nuclear de prótons)
HPLC	- <i>high performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta resolução)
HTGC-MS	- <i>high temperature gas chromatography – mass spectrometry</i> (cromatografia gasosa a alta temperatura – espectrometria de massa)
IE	- impacto electrónico
IP	- indeno[1,2,3-cd]pireno
IPC	- índice de preferência de carbonos
IQ	- ionização química
IQE	- ionização química pneumáticamente assistida com electrospray
IQPA	- ionização química à pressão atmosférica
LC-MS ⁿ	- <i>liquid chromatography – multiple mass spectrometry</i> (cromatografia gasosa – espectrometria de massa múltipla)
MS	- <i>mass spectrometry</i> (espectrometria de massa)
NCN	- núcleos de condensação das nuvens
NOAA	- <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
PFBBr	- Brometo de pentafluorobenzilo
PFBHA	- O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil)hidroxiamina
PI	- padrão interno
Pi	- pireno
PM10	- <i>particulate matter with diameter < 10 μm</i> (matéria particulada com diâmetro < 10 μm)
PM2.5	- <i>particulate matter with diameter < 2.5 μm</i> (matéria particulada com diâmetro < 2,5 μm)
Pr	- pristano
PTFE	- politetrafluoroetileno
PTS	- partículas totais em suspensão
PUF	- <i>polyuretan foam</i> (espuma de poliuretano)
Q	- sistema de amostragem com um filtro de fibra de quartzo
QQ	- sistema de amostragem com dois filtros de fibra de quartzo, um por trás do outro
TMCS	- trimetilclorosilano
TMS	- trimetilsilil
TOC	- <i>total organic carbon</i> (carbono orgânico total)
TQ	- sistema de amostragem com um filtro de <i>teflon</i> (à frente) e outro de fibra de quartzo (atrás)
TU	- tempo universal
UCM	- <i>unresolved complex mixture</i> (mistura complexa não resolvida)
UMA	- unidade(s) de massa atómica
USEPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América)
<i>e. g.</i>	- por exemplo (do latim <i>exempli gratia</i>)
<i>et al.</i>	- e outros (do latim <i>et alia</i>)
<i>etc.</i>	- e outras coisas mais (do latim <i>et caetera</i>)

1 Introdução

1.1 Constituintes atmosféricos com efeito no clima

A atmosfera é uma mistura de componentes maioritariamente gasosos que envolve a Terra. A composição da nossa atmosfera é determinada pela acção concertada de processos biológicos, químicos e físicos. Junto à superfície do globo, a atmosfera seca é composta (em volume) por 78 % de azoto, 21 % de oxigénio, 0,9 % de árgon, 350 ppm de dióxido de carbono, e outros constituintes minoritários (Wayne, 2000). A água pode ser encontrada na atmosfera terrestre nos 3 estados físicos e em quantidades variáveis, podendo atingir valores próximos de 4 % nos trópicos e inferiores a 1 % nos desertos e nos polos (Wayne, 2000).

Os componentes atmosféricos menos abundantes são aqueles que mais influenciam o modo como a atmosfera regula as condições meteorológicas e climáticas do planeta. A água (condensada ou em vapor) e o dióxido de carbono são substâncias com reconhecida importância na absorção de infravermelhos pela atmosfera (Twomey, 1991). Para além do vapor de água e do dióxido de carbono conhecem-se outros gases causadores do efeito estufa como o metano, o óxido nitroso, os hidrocarbonetos halogenados e o ozono troposférico (Wayne, 2000; IPCC, 2001) A água líquida existente na forma de nuvens também intervém no balanço térmico da atmosfera do planeta reflectindo radiação solar incidente de onda curta, e é responsável por 2/3 do albedo terrestre (Emanuel e Pierrehumbert, 1996).

Os aerossóis atmosféricos são componentes da atmosfera que também interferem nas condições climáticas do planeta, quer directamente reflectindo e absorvendo a radiação incidente, quer indirectamente actuando como núcleos de condensação das nuvens (NCN) favorecendo a sua formação e prolongando o seu tempo de vida na atmosfera (Charlson *et al.*, 1992). A designação de aerossol costuma ser atribuída às partículas sólidas ou líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera. Os constituintes das partículas podem ser emitidos directamente por fontes primárias (naturais e antropogénicas) ou resultar da transformação de compostos precursores na atmosfera (fontes secundárias). As fontes antropogénicas abrangem as emissões dos transportes, actividades industriais, o tratamento e deposição dos resíduos sólidos, e a combustão de biomassa (Warneck, 2000; Raes *et al.*, 2000). Entre as origens naturais incluem-se os fogos florestais, o vulcanismo e os fenómenos eólicos de abrasão e/ou ressuspensão de partículas do solo, gotículas de água doce ou salgada (*spray* marinho) e fragmentos de material biológico (Pelczar Jr., 1993; Warneck, 2000). A formação de aerossóis secundários ocorre por reacção de compostos gasosos com oxidantes atmosféricos e formação de compostos com baixa pressão de vapor, os quais condensam na fase particulada (Raes *et al.*, 2000). Apesar do conhecimento considerável adquirido nas últimas décadas, continuam a existir numerosos hiatos na compreensão das funções desempenhadas pelos aerossóis na química da atmosfera e nas alterações climáticas.

Na figura 1.1 apresenta-se a contribuição de vários componentes atmosféricos para a ocorrência de alterações na temperatura média da atmosfera. A importância dada aos aerossóis atmosféricos em termos climáticos tem vindo a aumentar nos últimos anos (IPCC, 2001), tendo-se reconhecido que a influência dos aerossóis no clima é comparável à dos gases de estufa, mas de efeito contrario (Penner *et al.*, 1994). Todavia a incerteza e dispersão das estimativas do *forcing* radiativo ainda é superior à dos gases de estufa (figura 1.1). Existem também alguns processos que afectam o balanço climático como as variações naturais da intensidade da radiação solar e as alterações da cobertura vegetal (IPCC, 2001). Nas latitudes mais elevadas, a desflorestação produz um maior arrefecimento, porque o solo coberto de neve apresenta um albedo mais elevado

que as florestas cobertas de neve; nos trópicos, a destruição das florestas húmidas reduz a evapotranspiração e aumenta a temperatura do solo (IPCC, 2001). Os gelos marinhos também reflectem mais radiação do que a água do mar, e por isso a fusão das calotes polares, devido ao aquecimento global, reduz o albedo e gera um *feedback* positivo (IPCC, 2001). A actividade solar varia normalmente ao longo de ciclos de 11 anos, com amplitudes relativamente pequenas (0,1 %), mas que correspondem a cerca de $0,2 \text{ Wm}^{-2}$ (IPCC, 2001).

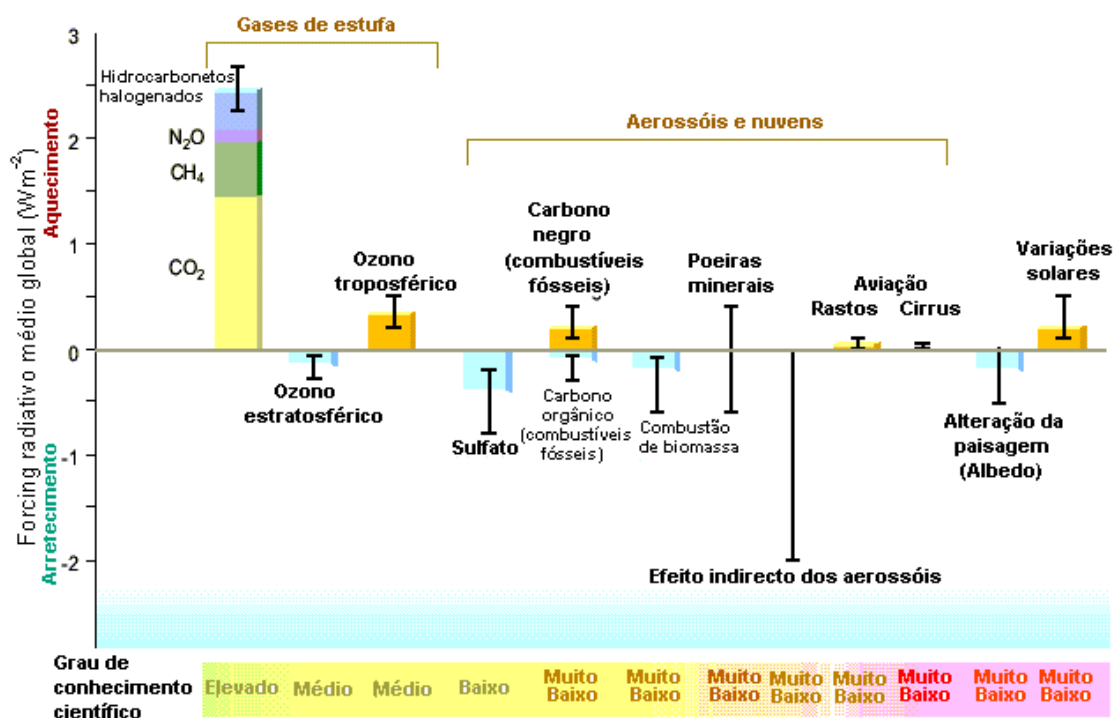


Figura 1.1 - Estimativa do *forcing* dos componentes atmosféricos com efeitos no clima. (As barras indicam os valores médios e as linhas correspondem às gamas de variação; IPCC, 2001.)

1.2 Efeitos dos aerossóis no balanço radiativo

A acção dos aerossóis no balanço radiativo difere dos gases de estufa em vários aspectos (Charlson *et al.*, 1992). Os componentes particulados apresentam tempos de vida na atmosfera inferiores aos gases de estufa e não se encontram uniformemente distribuídos sobre todo o globo, sendo encontrados maioritariamente em regiões influenciadas por emissões antropogénicas e esporadicamente em regiões afectadas por fogos florestais (IPCC, 2001). Esta

distribuição desigual, conjugada com o efeito de estufa, gera um gradiente espacial com aquecimento efectivo em alguns locais e arrefecimento efectivo noutros (Penner *et al.*, 1994; Wayne, 2000). A actividade climática dos aerossóis é mais intensa nos períodos diurnos e estivais, contrastando com a acção constante dos gases de estufa. As propriedades ópticas individuais de cada partícula dependem do seu tamanho e composição, distinguindo-se da absorção molecular que é reprodutível de molécula para molécula (IPCC, 2001). Acresce ainda que muitos dos fenómenos climáticos directos associados aos aerossóis dependem da concentração de partículas de uma forma não linear, e que, por outro lado, a interacção dos aerossóis com as nuvens também não varia linearmente com a concentração, o tamanho e a composição das partículas (Penner *et al.*, 1994). Estas diferenças evidenciam o quanto a influência dos aerossóis no clima é mais complexa que a influência radiactiva dos gases de estufa (Charlson *et al.*, 1992).

Como já se referiu anteriormente, os efeitos dos aerossóis no balanço radiativo podem ser directos e indirectos (Charlson *et al.*, 1992; Chýlek *et al.*, 1995). Os efeitos directos consistem sobretudo na dispersão e absorção de radiação solar incidente. Os aerossóis submicrométricos, contendo sulfato e carbono orgânico têm uma acção preponderante na dispersão de luz, enquanto o carbono negro domina a absorção de luz (Penner *et al.*, 1994). A acção do carbono negro contribui para aquecer a atmosfera e alterar o seu perfil vertical de temperatura; porém a absorção de radiação não reduz significativamente o arrefecimento efectuado pelos aerossóis (Chýlek *et al.*, 1995). De uma forma geral, as poeiras minerais tanto reflectem como absorvem radiação (Sokolik e Toon, 1996; IPCC, 2001). As partículas eólicas de sal marinho e solo permanecem na atmosfera durante períodos curtos, e por isso o seu efeito é acentuado apenas em locais próximos das fontes (Charlson *et al.*, 1992). Convém salientar que a mobilidade do solo aumenta em resultado de processos de alteração da paisagem, como a desflorestação e a desertificação (Penner *et al.*, 1994). Os aerossóis esporadicamente libertados pelos vulcões, fogos florestais e tempestades nos desertos também produzem efeitos normalmente locais (Charlson *et al.*, 1992). Contudo, no caso das erupções vulcânicas violentas, podem-se introduzir

quantidades apreciáveis de SO₂ (precursor do sulfato) na estratosfera, e produzir um arrefecimento da baixa atmosfera ao longo de alguns anos (IPCC, 2001).

Os efeitos indirectos decorrem da capacidade dos aerossóis de actuarem como núcleos de condensação das nuvens. A concentração, tamanho e solubilidade em água dos núcleos de condensação influenciam a concentração e tamanho das gotas formadas (Charlson *et al.*, 1992). A formação de gotas em grande número contribui para aumentar a reflexão de radiação solar incidente pelas nuvens, e consequentemente o albedo terrestre (Penner *et al.*, 1994). Um aumento na concentração numérica de gotas associada a uma redução no seu tamanho, pode reduzir a precipitação e prolongar a existência das nuvens. (Penner *et al.*, 1994). Para além dos efeitos radiativos associados, a inibição da precipitação pode interferir com o ciclo hidrológico da Terra (Charlson *et al.*, 1992).

Os aerossóis de sulfato são os núcleos de condensação cuja importância foi reconhecida há mais tempo, e acerca dos quais existem mais estudos (Figura 1.1; IPCC, 2001). O sulfato formado por oxidação de SO₂ antropogénico excede o sulfato derivado dos compostos de enxofre biogénicos, sobretudo nas zonas influenciadas pelas regiões industrializadas do Hemisfério Norte (Charlson *et al.*, 1992). Todavia, sobre os oceanos e no Hemisfério Sul, os compostos de enxofre biogénicos (*e. g.*: sulfureto de dimetilo, emitido pelo fitoplâncton), foram apontados como os principais precursores do sulfato (Charlson *et al.*, 1987; Clarke *et al.*, 1998). A redução das emissões de SO₂ para controlo da acidez das chuvas nos países desenvolvidos do Hemisfério Norte e o aumento da industrialização nas economias emergentes do Hemisfério Sul, tem alterado a distribuição do sulfato antropogénico no planeta e é possível que ao longo do tempo se verifiquem outras distribuições espaciais (Penner *et al.*, 1994).

Actualmente considera-se que a contribuição do carbono orgânico solúvel em água para os NCN em zonas oceânicas influenciadas por emissões antropogénicas é comparável à do sulfato (Novakov e Penner, 1993; Matsumoto *et al.*, 1997). De acordo com a literatura, o carbono orgânico solúvel em água pode constituir entre 16 e 68 % do carbono total (*e. g.*: Narukawa *et al.*, 1999; Zappoli *et al.*, 1999).

Os aerossóis produzidos pela combustão de biomassa são outras formas de matéria particulada apontadas como potenciais NCN (Charlson *et al.*, 1992). As propriedades nucleantes devem-se provavelmente à presença de compostos orgânicos solúveis em água. Durante os fogos florestais ocorridos na Indonésia em 1997, verificou-se que a abundância do carbono orgânico solúvel em água no carbono total aumentou de 16 para 29 %, e que a concentração de ácidos dicarboxílicos de baixo peso molecular também sofreu um aumento no mesmo período (Narukawa *et al.*, 1999). A combustão de biomassa também está associada à ocorrência de concentrações elevadas de anidroaçúcares, que são compostos polihidroxilados solúveis em água (Elias *et al.*, 2001).

Os efeitos dos aerossóis no clima ainda não estão devidamente quantificados e integrados nos modelos climáticos (Gafney e Marley, 1998; IPCC, 2001). É especialmente importante melhorar a dedução de concentrações de gases e sobretudo de aerossóis a partir das suas emissões; conhecer os processos biogeoquímicos de transformação e remoção; e no caso do CO₂ determinar a distribuição espaço-temporal das fontes e sorvedouros, actualmente e no futuro (IPCC, 2001).

A quase totalidade das previsões efectuadas pelo IPCC (2001) aponta para um aumento do *forcing* radiativo devido ao CO₂, CH₄, N₂O e O₃ troposférico, apontando-se o CO₂ como responsável por mais de metade do *forcing* atribuído aos gases de estufa. A influência dos gases destruidores da camada de ozono diminuiu devido às medidas de controlo das emissões. O efeito directo dos aerossóis (sulfato, carbono orgânico e carbono negro) varia em sinal dependendo de cada cenário. Espera-se que o conjunto dos efeitos directos e indirectos dos aerossóis de sulfato seja inferior ao do CO₂. Não se fizeram estimativas da futura distribuição espacial do *forcing* radiativo. As previsões foram efectuadas utilizando modelos climáticos considerando vários cenários de emissões de agentes climáticos (*e. g.*: gases de estufa e aerossóis), os quais foram desenvolvidos tendo em conta vários tipos de políticas governamentais, e as suas consequências na evolução demográfica, no desenvolvimento social e económico, na evolução tecnológica, no consumo de recursos naturais e no controlo da poluição (IPCC, 2001). Convém salientar que a generalidade dos

estudos da composição dos compostos orgânicos solúveis em água e das suas propriedades nucleantes dos aerossóis ainda são muito recentes (Capítulo 1.5). Deste modo, nas previsões do IPCC (2001) os efeitos indirectos dos aerossóis foram associados apenas às emissões do SO₂.

1.3 Carbono orgânico e carbono elementar

O carbono elementar é um poluente primário resultante da combustão incompleta dos combustíveis fósseis e da biomassa, enquanto o carbono orgânico pode ter origem primária ou secundária (*e. g.*: Seinfeld e Pandis, 1998). O carbono total, o conjunto das fracções elementar e orgânica, constitui em geral 10 a 30 % da massa total de partículas em suspensão (*e. g.*: Wolff *et al.*, 1982; Zappoli *et al.*, 1999; Offenberg e Baker, 2000; Höller *et al.*, 2002), podendo representar mais de 80 % das PM10 na vizinhança de vias de tráfego intenso (Ruellan e Cachier, 2001). De acordo com as mesmas fontes, o carbono orgânico pode apresentar concentrações uma ordem de grandeza acima do carbono elementar. A abundância relativa dos componentes carbonosos no aerossol atmosférico, reforça a sua importância na química da atmosfera, em termos climáticos e epidemiológicos (*e. g.*: Smith e Chughtai, 1995).

O carbono elementar presente na atmosfera é composto por camadas gráficas desordenadas, as quais possuem grupos funcionais oxigenados ou azotados, no interior e na periferia, como os grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo, etc. (Smith e Chughtai, 1995; Seinfeld e Pandis, 1998). O carbono orgânico contém um elevado número de compostos com estrutura variável, entre os quais constam, por exemplo, compostos de baixa massa molecular como o ácido oxálico (*e. g.*: Kawamura e Ikushima, 1993), e compostos macromoleculares como os ácidos húmicos (*e. g.*: Facchini *et al.*, 1999).

A diferenciação analítica entre as fracções orgânica e elementar do carbono total, durante a análise por processos térmicos, é dificultada pela ocorrência de pirólise de uma parte do carbono orgânico. Desta forma, uma parte do carbono orgânico é convertido em carbono elementar. Na prática os conceitos de carbono elementar e carbono orgânico são operacionalmente definidos e dependem do

método utilizado. Os aspectos relacionados com a análise do carbono particulado são discutidos com mais detalhe no subcapítulo 2.2.2.

1.4 Compostos orgânicos solúveis em solventes orgânicos

A caracterização dos compostos orgânicos na atmosfera surge inicialmente associada ao estudo de espécies com consequências nefastas para a saúde. Os primeiros estudos de compostos orgânicos particulados foram dedicados à fracção apolar e moderadamente polar, nomeadamente os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os quais são habitualmente cancerígenos (Wauters *et al.*, 1979). A necessidade de reunir dados para utilizar em modelos de qualidade do ar incentivou o estudo das emissões primárias e dos processos de transformação que ocorrem na atmosfera (Hildemann *et al.*, 1991; Pandis *et al.*, 1992). As técnicas utilizadas na caracterização de amostras colhidas no ambiente e nas fontes são dispendiosas e demoradas, e envolvem normalmente a extracção da matéria orgânica com solventes orgânicos e a sua posterior identificação e quantificação por GC-MS. Os estudos laboratoriais das reacções químicas atmosféricas realizados com câmaras de reacção visam a identificação de produtos secundários, o estabelecimento de mecanismos de formação e a determinação de rendimentos e parâmetros cinéticos das reacções.

1.4.1 Fontes primárias de compostos orgânicos

Os compostos orgânicos particulados podem ter origem primária ou secundária (Seinfeld e Pandis, 1998). As fontes antropogénicas incluem os meios de transporte, (Rogge *et al.*, 1993a; Schauer *et al.*, 1999b e 2002b), as caldeiras industriais (Rogge *et al.*, 1997), a combustão de biomassa (Simoneit, 2002 e trabalhos referidos), a assadura e a fritura de carnes (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a), o desgaste dos pneus e dos travões dos veículos automóveis, e a vaporização de alcatrão durante a sua preparação e aplicação (Hildemann *et al.*, 1991). O vento é responsável pelo desprendimento e/ou ressuspensão de partículas biogénicas e antropogénicas das folhas das plantas superiores, do solo e de superfícies pavimentadas (Rogge *et al.*, 1993b; Warneck, 2000).

A globalidade dos estudos de caracterização das emissões de aerossóis orgânicos de automóveis, caldeiras e lareiras, publicados antes de 1990, apenas dizem respeito ao conteúdo total em carbono orgânico e/ou a fracções orgânicas com diferentes temperaturas de volatilização (Hildemann *et al.*, 1991). Posteriormente, foram publicados vários trabalhos de caracterização da composição molecular das emissões de várias fontes, recorrendo à identificação e quantificação da matéria orgânica extraível com solventes orgânicos, normalmente efectuada por GC-MS. A obtenção de perfis de emissão de compostos orgânicos pelas várias fontes é necessária, tanto na avaliação da contribuição das fontes utilizando modelos no receptor, como previsão do efeito das emissões através de modelos de dispersão a partir da fonte (Pandis *et al.*, 1992; Schauer *et al.*, 1996).

1.4.1.1 Emissões eólicas

A deslocação do vento causa o desprendimento de partículas de várias superfícies e a ressuspensão de materiais depositados, sendo ainda responsável pelo seu transporte e mistura na atmosfera (Warneck, 2000). As partículas depositadas nas estradas são uma mistura de componentes de origem biogénica e antropogénica, a qual também pode ser reintroduzida na atmosfera por acção do vento. Hildemann *et al.* (1991) estudaram a composição orgânica das partículas com $D_p < 2 \mu\text{m}$ encontradas nas rodovias de Los Angeles. As amostras foram extraídas com solventes orgânicos e analisadas por cromatografia gasosa utilizando as técnicas de Rogge *et al.* (1991 e 1993c; descritas no subcapítulo 1.4.3). Os n-alcenos mais abundantes eram os homólogos C_{31} e C_{32} , e entre o C_{27} e o C_{32} notava-se que os compostos ímpares eram um pouco mais abundantes. Como se desenvolve no subcapítulo 1.4.3, este tipo de distribuição dos alcanos era indicadora de que as partículas continham alguns componentes vegetais. Os alcanos detectados incluíam ainda um grande número de compostos cíclicos e ramificados não separáveis em picos individuais, que são indicadores de contaminação petrogénica (Capítulo 1.4.1.2). Os ácidos gordos mais comuns (homólogos C_{16} e C_{18}) tinham origem microbiológica ou na preparação de carnes (Capítulo 1.4.1.4).

Os organismos microscópicos crescem habitualmente no solo, na água, nas superfícies foliares, e também são introduzidos na atmosfera pelo vento (Pelczar Jr. *et al.*, 1993). Às bactérias atribuem-se normalmente compostos que fazem parte da sua composição. As bactérias sintetizam predominantemente compostos com menos de 20 átomos de carbono (Simoneit *et al.*, 1977; Rogge *et al.*, 1993b). Nos n-alcanos predominam os homólogos com número ímpar de átomos de carbono, enquanto nos n-alcanóis, ácidos n-alcanóicos e ácidos n-alcenóicos predominam os homólogos pares (Simoneit, 1989; Rogge *et al.*, 1993b). As bactéria, fungos e algas também produzem ácidos monocarboxílicos ramificados na gama C₁₄ a C₁₉ (Simoneit e Mazurek, 1982; Rogge *et al.*, 1993b).

As partículas que se desprendem da vegetação, nomeadamente aglomerados cerosos da superfície foliar, são uma das fontes naturais mais importantes de aerossóis. Vários trabalhos referem a determinação da composição das ceras que revestem as folhas da vegetação (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit *et al.*, 1988; Simoneit, 1989; Kavouras *et al.*, 1999b). As ceras foram extraídas mergulhando as folhas repetidamente em DCM, tendo-se verificado que as ceras vegetais continham sobretudo compostos com mais de 20 átomos de carbono:

Tabela 1.1 - Compostos maioritários detectados nas ceras da cutícula foliar das plantas superiores (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit *et al.*, 1988; Simoneit, 1989; Kavouras *et al.*, 1999b).

n-Alcanos	C ₂₇ a C ₃₃ (ímpares)
n-Alcan-2-onas	C ₁₉ , C ₂₁ , C ₂₉ , C ₃₁ (ímpares) e 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona
n-Alcanais	C ₂₀ a C ₃₂ (pares)
n-Alcanóis	C ₂₄ a C ₃₂ (pares)
Ácidos n-alcanóicos	C ₂₀ a C ₃₀ (pares)
Ácidos n-alcenóicos	C ₁₆ e C ₁₈ (pares)
Fitoesteróis, triterpenoides e diterpenóides (componentes resínicos).	

Rogge *et al.* (1993b) fizeram um estudo das partículas emitidas por amostras representativas de folhas de plantas da zona de Los Angeles. As folhas foram agitadas em sacos de *teflon* atravessados por uma corrente de ar puro, e as partículas com D_p < 2 µm foram colhidas por filtração. Este trabalho distingue-se de outros pelo facto de as partículas serem libertadas e amostradas de uma forma semelhante ao que ocorre na atmosfera. Globalmente os resultados obtidos são semelhantes aos dos estudos baseados na extracção directa das folhas, com algumas excepções. No estudo de Rogge *et al.* (1993b) não se detectaram

cetonas nas ceras foliares (incluindo a 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona), nem fitoesteróis, nem diterpenóides, tendo-se detectado triterpenóides.

1.4.1.2 Combustão dos derivados do petróleo

Simoneit (1984) amostrou as emissões de veículos com motor Diesel e a gasolina sem catalisador. A colheita foi efectuada com um amostrador de elevado caudal colocado a 1,5 m do escape. A extracção e a análise foram efectuadas utilizando as técnicas de Simoneit e Mazurek (1982; descritas no capítulo 1.4.3). Os resultados revelaram que os veículos automóveis emitem n-alcenos, (com C_n par e ímpar na mesma proporção), hidrocarbonetos não resolvidos e marcadores moleculares (hopanos). O automóvel a gasolina emitiu concentrações baixas de alcenos, os quais reflectem a distribuição desta classe no óleo lubrificante, porque os alcenos da gasolina são demasiado voláteis para serem amostrados por filtração. As viaturas Diesel emitiram combustível incombusto, e todos os n-alcenos emitidos ($C_{max} = C_{20}$) tinham esta origem, enquanto os compostos não resolvidos de maior peso molecular e os hopanos provinham do lubrificante.

Rogge *et al.* (1993a) e Schauer *et al.* (1999b e 2002b) determinaram taxas de emissão de compostos orgânicos particulados por veículos a gasolina, com e sem catalisador, e por camiões Diesel. O trabalho mais antigo foi executado em meados dos anos 80 e os mais recentes em meados dos anos 90. O escape dos veículos foi diluído várias vezes com ar puro, num diluidor de aço inoxidável construído para o efeito. Durante este processo, o efluente arrefeceu até à temperatura ambiente, permitindo a condensação dos vapores orgânicos, tal como aconteceria na atmosfera. As partículas finas foram colhidas após atravessarem um ciclone com diâmetro de corte de 2 μm .

Rogge *et al.* (1993a) efectuaram as amostragens por filtração em filtros de quartzo. Schauer *et al.* (1999b e 2002b) utilizaram um *denuder* anelar impregnado com uma resina poliaromática (Amberlite XAD-4, Sigma), seguido de um filtro de quartzo e duas espumas de poliuretano, as quais retêm compostos semivoláteis volatilizados a partir do filtro. Um *denuder* é um instrumento (normalmente feito de tubos de vidro concêntricos), que permite a amostragem selectiva de gases por difusão para as suas paredes, antes de colher a matéria particulada (Possanzini

et al., 1983). As amostras foram extraídas e analisadas pelo protocolo de Rogge *et al.* (1991 e 1993c; capítulo 1.4.3).

Na tabela 1.2 apresentam-se as emissões mais representativas dos veículos estudados. Relativamente aos veículos a gasolina sem catalisador, as taxas de emissão de componentes particulados obtidas por Schauer *et al.* (2002b) são superiores às obtidas por Rogge *et al.* (1993a). Nos Estados Unidos não se vendem automóveis sem catalisador desde 1972, por isso Schauer *et al.* (2002b) atribuíram esta variação nos resultados à diferença de idade dos automóveis. Com os veículos a gasolina com catalisador passou-se o inverso, registando-se emissões mais baixas no trabalho mais recente, o que poderá dever-se às melhorias introduzidas na concepção dos motores e na composição da gasolina. Em relação a Rogge *et al.* (1993a), as emissões dos veículos Diesel testados por Schauer *et al.* (1999b) também são inferiores.

Tabela 1.2 - Taxas de emissão de matéria particulada ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pelos veículos automóveis (mg km^{-1}).

Partículas	COP	CN	n-alcenos	Ácidos n- alcanóicos	HAPs	Ácidos n- alcanodióicos	Alquíclico- hexanos	Hopanos	Esteranos	Diasteranos	Referência
Automóveis a gasolina sem catalisador											
59	39	4,8	0,69	0,047	1,4			0,058	0,037		Rogge et al., 1993a
593	498	8,3	3,30	0,26	4,1	0,22	1,6	1,3	0,56	0,12	Schauer et al., 2002b
Automóveis a gasolina com catalisador											
18	9,0	4,1	0,11	0,62	0,052			0,026	0,017		Rogge et al., 1993a
7,5	3,3	0,77	0,013	0,005	0,002	0,026		< 0,001			Schauer et al., 2002b
Camiões a gasóleo											
408	133	165	3,8	1,24	0,21			0,272	0,189		Rogge et al., 1993a
185	56	57	0,41	0,44	1,0	0,31		0,026	0,008	0,001	Schauer et al., 1999b

Todas as classes de veículos emitiram alcanos cíclicos e ramificados não resolvidos (UCM) em quantidade igual ou superior a 90 % dos compostos eluídos. Schauer *et al.* (1999b) verificaram que a composição relativa da UCM emitida pelos veículos a gasóleo era semelhante à composição do óleo lubrificante. Os

compostos aromáticos e os n-alcenos foram as classes de compostos individualizáveis mais abundantes nas emissões dos veículos sem catalisador (Tabela 1.2). Nos automóveis com catalisador, houve uma redução das emissões de ácidos monocarboxílicos e HAPs em favor dos diácidos, enquanto os n-alcenos, apesar de serem emitidos em menor quantidade nos testes mais recentes, permanecem como uma das classes dominantes nos compostos identificados. Os camiões analisados por Schauer *et al.* (1999b) emitiram cinco vezes mais HAPs, e três vezes menos monoácidos, que os utilizados por Rogge *et al.* (1993a). À semelhança dos veículos com catalisador verificou-se uma redução nos monoácidos e um aumento nos diácidos. O aumento da contribuição relativa dos ácidos n-alcenóicos e alcenodióicos é apresentado como um indicador de uma melhor oxidação dos compostos orgânicos emitidos. Os ácidos dicarboxílicos detectados nas emissões dos automóveis com catalisador e a gasóleo foram respectivamente os homólogos C₁₈-C₁₉ (Schauer *et al.*, 1999b) e C₈-C₉ (Schauer *et al.*, 2002b). Kawamura e Kaplan (1987) referiram anteriormente a detecção de diácidos C₂-C₁₀ no escape dos veículos e na atmosfera de Los Angeles; todavia os homólogos saturados mais abundantes eram o C₂ e o C₄. A técnica utilizada por Kawamura e Kaplan (1987) envolveu a extracção com água no banho de ultra-sons e a análise de derivados dibutílicos por GC-MS. No capítulo 1.5.2.2 descrevem-se várias técnicas de determinação de ácidos dicarboxílicos de baixa massa molecular.

Entre os compostos particulados detectados nas emissões dos três tipos de veículos incluem-se ainda marcadores do petróleo como os hopanos, os esteranos e os diasteranos. Segundo Schauer *et al.* (1999b), a gama de compostos voláteis e semivoláteis emitida pelos camiões é dominada pelos aldeídos < C₁₃, detectando-se também alcenos isoprenóides C₁₄-C₂₀, nomeadamente o fitano e o pristano. Schauer *et al.* (2002b) refere que os compostos semivoláteis emitidos com mais intensidade pelos automóveis a gasolina são os aromáticos com quatro ou menos anéis benzénicos e os n-alcenos com menos de 20 átomos de carbono.

Rogge *et al.* (1997) também estudaram as emissões de uma caldeira fuelóleo. A mistura libertada foi aspirada isocineticamente da chaminé, diluída,

amostrada e analisada de forma semelhante à utilizada nos testes aos veículos automóveis. A caldeira foi operada a 60 % da sua capacidade e com 7 % de excesso de oxigénio. As emissões de CN foram de $2 \mu\text{g kJ}^{-1}$ de combustível queimado, mas aumentavam para $5 \mu\text{g kJ}^{-1}$ quando se baixava o excesso de oxigénio para menos de 6 %. A taxa de emissão de partículas menores que $2 \mu\text{m}$ foi de aproximadamente $9,4 \mu\text{g kJ}^{-1}$ de combustível queimado.

À semelhança dos veículos automóveis as emissões da caldeira foram dominadas por uma mistura complexa de hidrocarbonetos não resolvidos (UCM) abarcando cerca de 70 % dos compostos eluídos. As classes de compostos identificados dominantes foram os ácidos n-alcanóicos ($7,5 \text{ ng kJ}^{-1}$), os n-alcanos ($2,9 \text{ ng kJ}^{-1}$) e os ácidos aromáticos ($1,7 \text{ ng kJ}^{-1}$). Emitiram-se ainda compostos organoclorados a taxas entre 0,5 e $3,7 \text{ ng kJ}^{-1}$ de combustível queimado, (dependendo do teor vestigial de cloro inorgânico), e quantidades menores de HAPs e marcadores do petróleo.

1.4.1.3 Combustão de biomassa

Standley e Simoneit (1987 e 1994) efectuaram medições de concentração de compostos orgânicos particulados em penachos de queimadas efectuadas na costa oeste dos Estados Unidos, em zonas com arbustos, fetos, musgos, pequenos abetos e caducifólias, e resíduos de serração (abeto e cedro). As amostragens foram efectuadas com um amostrador de elevado caudal a escassas centenas de metros do fogo. As amostras foram extraídas três vezes com uma mistura de n-hexano/éter dietílico 2:1. Após concentração num evaporador rotativo, o extracto foi fraccionado por cromatografia em camada fina (Simoneit e Mazurek, 1982; capítulo 1.4.3).

De entre os compostos lineares identificados por Standley e Simoneit (1987) os mais abundantes foram os n-alcanos e os ácidos n-alcanóicos, enquanto os n-alcanóis e as n-alcanonas constituíram classes minoritárias. No penacho da queimada foram ainda detectados vários ésteres C_{40} , constituídos por ácidos C_{16} - C_{22} e álcoois C_{18} - C_{24} , triterpenóides (e. g.: friedel-14-en-3-ona), e diterpenóides derivados da resina (e. g.: ácido desidroabiético). Os ácidos resínicos e outros componentes diterpénicos com a estrutura base do abietano, do pimarano ou do

podocarpano foram apresentados como marcadores específicos da queima de coníferas (Standley e Simoneit, 1994). Por seu turno os triterpenóides, nomeadamente as amirinonas (figura 1.2), são apontados como característicos da queima de angiospérmicas (Abas e Simoneit, 1996; Simoneit *et al.*, 2002).

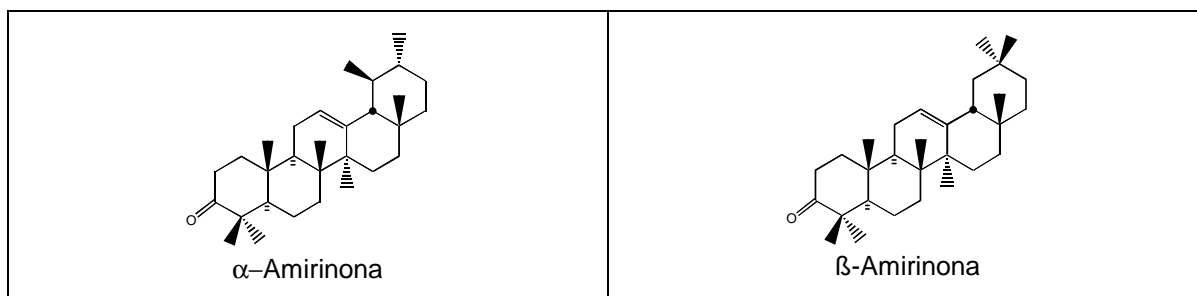


Figura 1.2 – Estruturas da α -Amirinona e da β -Amirinona.

Rogge *et al.* (1998) e Schauer *et al.* (2001) realizaram ensaios em lareiras e mediram as emissões de compostos orgânicos particulados pela queima de madeira de árvores semelhantes às existentes em Portugal. As variedades de madeira estudadas foram pinheiro, carvalho e eucalipto. Em cada ensaio de queima foi utilizado um único tipo de lenha. O fumo foi aspirado isocineticamente da chaminé, e diluído, amostrado e analisado de forma semelhante à utilizada nos testes aos veículos automóveis (Capítulo 1.4.1.2). A massa ardida foi determinada por diferença entre a massa de lenha consumida e a massa de cinza obtida.

Na tabela 1.3 apresentam-se as emissões mais representativas dos tipos de lenha estudados. Para além da emissão de uma mistura complexa de hidrocarbonetos não resolvidos (UCM), a qual engloba cerca de 60 a 70 % dos compostos eluídos, o fumo das lareiras reflecte em grande medida a composição da lenha queimada. A classe mais abundante foi a dos produtos de degradação da lenhina, que engloba hidroxí e metoxifenóis (e. g.: eugenol e guaiacol) e hidroxí e metoxibenzaldeídos (e. g.: vanilina e veratraldeído). Na figura 1.3 apresentam-se as estruturas de alguns destes compostos. Os ácidos desidroabiético e 7-oxodesidroabiético foram os ácidos resínicos com mais importância nas emissões do pinheiro. No caso do carvalho e do eucalipto os ácidos monocarboxílicos foram mais representativos. Os trabalhos de Rogge *et al.* (1998) e Schauer *et al.* (2001) apontam o β -sitosterol como o esteroide mais característico da queima de biomassa. Rogge *et al.* (1998) determinou ainda factores de emissão para a combustão de

briquetes. Os compostos identificados revelam a presença dos componentes parafínicos utilizados para aglomerar a serradura. As classes dominantes foram os n-alcenos (547 mg kg^{-1}), os n-alcaneis (348 mg kg^{-1}) e os alcenos (282 mg kg^{-1}). Emitiram-se ainda derivados da lenhina (50 mg kg^{-1}) e ácidos n-alcanoícos (34 mg kg^{-1}) em menor escala. Segundo Schauer *et al.* (2001), a fração volátil e semivolátil emitida pela combustão da madeira contém sobretudo carbonilos lineares e produtos de degradação da lenhina. No caso do pinheiro destacam-se ainda os hidrocarbonetos alifáticos lineares saturados e insaturados.

Tabela 1.3 - Factores de emissão de matéria particulada ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pela combustão de biomassa (mg kg^{-1}).

Partículas	COP	CN	Derivados da lenhina	Ácidos n-alcanoícos	Ácidos resínicos	Ácidos n-alcanoícos	Esteróides	Levoglucosano	Outros anidroaçúcares	Referência
Pinheiro										
13000			429	59	166	47	48			Rogge et al., 1998
9500	5320	133	647	69	309			1375	403	Schauer et al., 2001
Carvalho										
6200			434	70	5,6	22	11			Rogge et al., 1998
5100	3014	163	666	53	7,3			706	75	Schauer et al., 2001
Eucalipto										
8500	3715	221	560	49	0,42			1940	77	Schauer et al., 2001

Como se desenvolve mais à frente (capítulo 1.5.2.1), o levoglucosano, e outros produtos da decomposição térmica da celulose e da hemicelulose, são componentes abundantes nas emissões da combustão de biomassa, os quais são considerados indicadores específicos desta fonte (Simoneit *et al.*, 1999). Este anidroaçúcar ocorre normalmente em concentrações superiores a outras espécies derivadas da queima de lenha, como o catechol e o ácido vanílico (degradação da lenhina), o ácido desidroabiético e o ácido palmítico (Simoneit *et al.*, 1999).

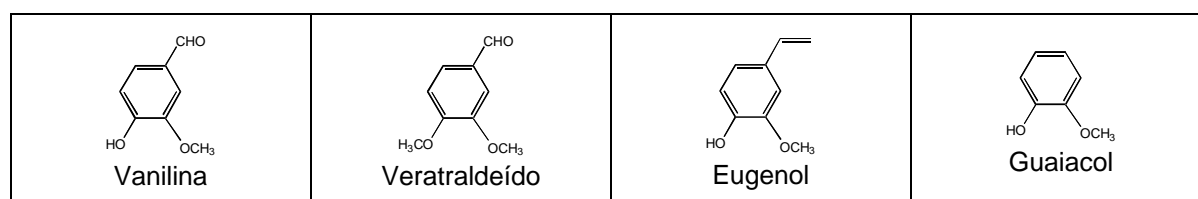


Figura 1.3 – Exemplos produtos de degradação da lenhina emitidos pela combustão de biomassa.

Elias *et al.* (1999) efectuaram medições de concentração de compostos orgânicos em penachos de queimadas efectuadas com folhas e ramos de espécies características da Amazónia. As amostragens foram efectuadas com um amostrador de elevado caudal e as amostras foram extraídas e fraccionadas pelo método de Simoneit e Mazurek (1982; capítulo 1.4.3). A análise foi efectuada por cromatografia gasosa a alta temperatura, acoplada a espectrometria de massa (HTGC-MS). A técnica de HTGC é utilizada para a separação de misturas complexas de compostos de elevado peso molecular ($C_n > C_{40}$), que não eluem nas colunas cromatográficas convencionais. A sua combinação com a espectrometria de massa é menos comum, sobretudo na análise de aerossóis. A cromatografia foi efectuada numa coluna capilar de vidro, preparada para o efeito, com 20 m, 0,3 mm d. i. e revestida com 0,1 μm de OV-1701-OH (88 % metil, 7 % cianopropil e 5 % fenilpolisiloxano). O forno permaneceu 2 minutos a 40 °C, foi aquecido a 10°C por minuto até 390 °C, e mantido a esta temperatura durante 20 minutos.

A aplicação da técnica de HTGC-MS às amostras de fumo permitiu a detecção de compostos desconhecidos de elevado peso molecular emitidos pela queima de biomassa. Destacam-se séries de ésteres, ($C_n < C_{58}$, constituídos maioritariamente por ácidos gordos C_{16} - C_{20} e álcoois C_{22} - C_{34}), hidrocarbonetos alifáticos ($C_n < C_{40}$, $C_{\text{max}} = C_{31}$, predominantemente ímpares), triglicéridos (*e. g.*: trioleína, $C_{57}H_{104}O_6$), 2-alcanonas ($C_n < C_{37}$, $C_{\text{max}} = C_{33}$, predominantemente ímpares), n-alcanóis ($C_n < C_{40}$, $C_{\text{max}} = C_{32}$, predominantemente pares), e ésteres triterpenílicos de ácidos gordos (*e. g.*: palmitato α -amirílico, $C_{46}H_{80}O_2$). Segundo Elias *et al.* (1999) os compostos de elevado peso molecular detectados nas amostras de fumo são produtos naturais inalterados, os quais podem ser utilizados como marcadores da combustão de variedades específicas de árvores ou outras plantas. Na figura 1.4 apresentam-se alguns exemplos destes compostos.

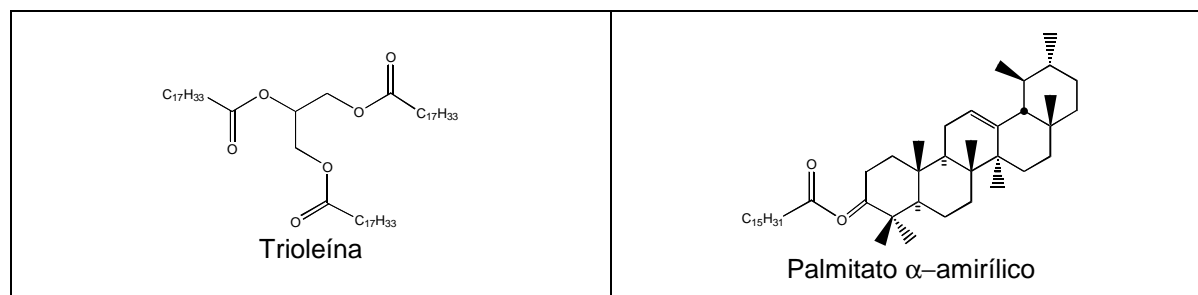


Figura 1.4 – Exemplos de compostos inalterados de elevada massa molecular emitidos pela combustão de biomassa.

Oros e Simoneit (2001a e b) estudaram as emissões da combustão de gimnospérmicas e angiospérmicas, típicas das zona oeste dos Estados Unidos. Nestas experiências queimaram-se ramos finos (1 – 2 cm de diâmetro), folhas e agulhas, cascas, pinhas, resina, goma e mucilagem, em vez de segmentos de troncos. A combustão deste tipo de material tem mais semelhanças com os fogos florestais do que com a combustão habitualmente efectuada nas lareiras. Em cada ensaio de queima foi utilizada uma única espécie de árvore. As amostragens foram efectuadas no penacho com um amostrador de elevado caudal a 1,5 m de distância das chamas. A extracção e análise foram efectuadas de acordo com o protocolo de Simoneit e Mazurek (1982; capítulo 1.4.3).

Em comparação com as experiências efectuadas com madeira do tronco em lareiras, o material de gimnospérmicas queimado por Oros e Simoneit (2001a) emitiu relativamente menos produtos de degradação da celulose (anidroaçucares) e da lenhina (metoxifenóis), e mais ácidos diterpénicos e ácidos gordos. Merece ainda realce a detecção de 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona, e dos carbonilos diterpénicos abieta-8,11,13-triene-7-ona e desidroabietal. Nos testes efectuados com angiospérmicas por Oros e Simoneit (2001b) também se observou uma redução na abundância relativa de produtos de degradação do material lenhinocelulósico, e, neste caso, um aumento dos ácidos gordos, n-alcanos, triterpenoides, alcenos e 2-alcanonas, incluindo a 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona. Em ambos os trabalhos foram detectados ácidos dicarboxílicos com mais de 10 átomos de carbono, e o β-sitosterol foi o esteróide mais abundante.

Fine *et al.* (2001 e 2002) determinaram factores de emissão para a combustão de coníferas e caducifólias, típicas das zona noroeste e sul dos Estados Unidos.

Nestas experiências queimou-se madeira do tronco na lareira de uma moradia. Em cada ensaio de queima foi utilizado uma única espécie de árvore. A colheita, extracção e análise das amostras foi efectuada utilizando a metodologia de Rogge *et al.* (1998), descrita no início deste subcapítulo.

Nos trabalhos de Fine *et al.* (2001 e 2002) os compostos fenólicos, derivados da lenhina, e os sacarídeos, derivados da celulose e hemicelulose, voltaram a apresentar-se como classes maioritárias de ambos os tipos de madeira. No caso das espécies resinosas, voltaram a sobressair os ácidos diterpénicos, derivados da resina. Os triterpenoides foram detectados nas emissões das espécies de folha caduca. Tal como nas experiências de Oros e Simoneit (2001a e b) foram detectados ácidos dicarboxílicos com mais de 10 átomos de carbono e β -sitosterol.

1.4.1.4 Cozedura de carnes e vegetais

Rogge *et al.* (1991) e Schauer *et al.* (1999a e 2002a) determinaram factores de emissão de compostos orgânicos particulados durante a preparação de hambúrgueres. O fumo foi aspirado isocineticamente do tubo de exaustão, e diluído, amostrado e analisado de forma semelhante à utilizada nos testes aos veículos automóveis e lareiras (Capítulo 1.4.1.2). Os testes foram efectuados em aparelhos industriais para assar (sobre uma grelha) e grelhar (sobre uma chapa). Os alimentos confeccionados foram hambúrgueres (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a) e vegetais (Schauer *et al.*, 2002a).

Na tabela 1.4 apresentam-se as emissões mais representativas dos processos de cozedura testados. Os componentes maioritários das emissões dos processos de cozedura estudados são ácidos gordos saturados e insaturados. Estes ácidos gordos resultam da decomposição dos triglicéridos das carnes e óleos (Rogge *et al.*, 1991). Os mais frequentes são os homólogos saturados C₁₆ (ácido palmítico) e C₁₈ (ácido esteárico), e insaturados C₁₈ (ácidos oleico e linoleico). Também se encontram produtos de degradação dos ácidos insaturados, resultantes da quebra da ligação dupla no carbono 9 (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 2002a), como o ácido nonanóico e o nonanal. Porém nenhum dos trabalhos refere a detecção de outros produtos complementares como os ácidos nonanodióico e

ω -oxononanoico, apesar de a sua existência ser previsível. O comprimento máximo de cadeia referido para os ácidos dicarboxílicos foi C_8 . As lactonas ou furanonas são outra classe de produtos de decomposição, resultante da lactonização dos ácidos hidroxicarboxílicos dos triglicéridos. O colesterol foi outro marcador específico detectado nas emissões da confecção de alimentos.

Tabela 1.4 - Factores de emissão matéria particulada ($D_p < 2 \mu m$) pelos fritos e assados ($mg\ kg^{-1}$).



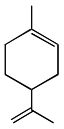
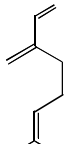

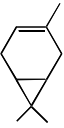
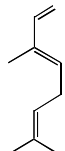
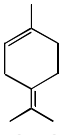
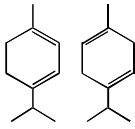
Partículas	COP	CN	n-alcanos	Ácidos n-alcanóicos	Ácidos n-alcenóicos	Ácidos dicarboxílicos	n-alcanais	n-alcenais	n-alcanonas	Lactonas	Colesterol	Referência
Hamburguer grelhado	659		5.5	62	11	4.6	22		18	15	7.1	Rogge et al., 1991
Hamburguer magro assado	4267		16	275	87	22	72		46	52	27	Rogge et al., 1991
Hamburguer normal assado	23230		66	1079	620	40	146	17	147	84	73	Rogge et al., 1991
	18800	10641	18	480	320	5.89	260	150	220	12	3.97	Schauer et al., 1999a
Vegetais salteados (Óleo de soja)	21.5	15	< 0.9	0.96	4.9	8.0	0.058	0.72	0.23	0.23		Schauer et al., 2002a

1.4.2 Formação secundária de compostos orgânicos

Os compostos orgânicos voláteis mais reactivos e mais facilmente oxidáveis na atmosfera são as espécies insaturadas como os alcenos, alcadienos, cicloalcenos e terpenos (Seinfeld e Pandis, 1998; Warneck, 2000). Nestas classes, os compostos biogénicos destacam-se por serem emitidos a taxas superiores às dos compostos antropogénicos à escala global. O isopreno (2-metil-1,3-butadieno) é o composto orgânico biogénico volátil e reactivo emitido em maior quantidade pela vegetação (Guenther *et al.*, 1995). Porém, os monoterpenos assumem o papel principal nos processos de formação secundária de partículas, porque os produtos de reacção do isopreno apresentam volatilidade elevada (Seinfeld e Pandis, 1998). Na tabela 1.5 apresentam-se os monoterpenos emitidos em maior quantidade pela vegetação. O α -pineno (2,6,6-trimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-eno), o

β -pineno (6,6-Dimetil-2-metilenobicyclo[3.1.1]heptano) e o limoneno (4-Isopropenil-1-metil-1-ciclo-hexeno) assumem uma posição de destaque.

Tabela 1.5 – Estimativa das contribuições individuais de monoterpenos para as emissões globais da classe (Griffin *et al.*, 1999)

Monoterpeno	Contribuição (%)	Monoterpeno	Contribuição (%)	Monoterpeno	Contribuição (%)
 α -Pineno	35	 β -Pineno	23	 Limoneno	23
 Mircene	5	 Sabineno	5	 3-Careno	4
 Ocimeno	2	 Terpinoleno	2	 α - e γ - Terpineno	1

Para além dos compostos biogénicos, a atenção dos investigadores também têm recaído sobre compostos antropogénicos. A oxidação de cicloalcanos e HAPs com 1 ou 2 anéis tem especial interesse por ter potencialidade para produzir ácidos dicarboxílicos, oxocarboxílicos e hidroxicarboxílicos mais polares que os derivados dos monoterpenos (Hatakeyama *et al.*, 1985 e 1987; Hjorth *et al.*, 2002). Estes compostos ácidos de baixo peso molecular são solúveis em água, podendo por isso apresentar propriedades nucleantes.

1.4.2.1 Estudos em câmaras de reacção

Os reactores utilizados para estudar os processos de formação secundária são normalmente de dois tipos: interiores com iluminação artificial (*e. g.*: Grosjean *et al.*, 1993; Nozière *et al.*, 1999) ou exteriores com iluminação natural (*e. g.*: Hoffmann *et al.*; 1997; Christoffersen *et al.*, 1998). As câmaras exteriores são normalmente construídas em regiões com climas quentes ou temperados, por forma a permitir a sua utilização durante todo o ano.

Hoffmann *et al.* (1997) e Yu *et al.* (1999) utilizaram uma câmara de reacção instalada no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Pasadena, EUA). O reactor

consiste num saco insuflável de *teflon* dividido em dois compartimentos com aproximadamente 20 m³. Nas experiências efectuadas na ausência de radiação, a câmara é utilizada à noite ou coberta com um oleado preto. A câmara dispõe de várias facilidades, que permitem gerar a atmosfera desejada e monitorizar a sua composição. Christoffersen *et al.* (1998) e Virkkula *et al.* (1999) utilizaram as câmaras de reacção do EUPHORE (*European Photoreactor*) instalado no Centro de Estudos Ambientais do Mediterrâneo (Valência, Espanha). Cada câmara consiste num saco hemisférico insuflável de *teflon* com aproximadamente 200 m³. Nas experiências efectuadas na ausência de radiação, a câmara é isolada com uma cobertura amovível de aço. A instalação dispõe de equipamento acessório semelhante à câmara do Instituto de Tecnologia da Califórnia.

As câmaras interiores são normalmente de menor dimensão (< 1,5 m³), e podem ser de quartzo (Nozière *et al.*, 1999), vidro (Winterhalter *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2000; Warscheid e Hoffmann, 2001), de vidro revestido com *teflon* (Wisthaler *et al.*, 2001; Larsen *et al.*, 2001) e de *teflon* (Glasius *et al.*, 2000).

Têm-se realizado vários estudos de oxidação de monoterpenos com O₃, e radicais NO₃ e OH em câmaras de reacção (e. g.: Hoffmann *et al.*, 1997; Christoffersen *et al.*, 1998; Jang e Kamens, 1999; Yu *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2000; Larsen *et al.*, 2001; Jaoui e Kamens, 2001). Estas investigações têm permitido a determinação de taxas de conversão em produtos particulados, a identificação de produtos de reacção, e o estabelecimento de esquemas reaccionais. Os produtos de reacção observados em diferentes trabalhos são semelhantes, o mesmo acontecendo com os mecanismos propostos.

Todavia, existe alguma incerteza na medição do rendimento das reacções. Uma das causas é a deposição de partículas nas paredes dos reactores, a qual pode representar uma perda de 10 a 40 % (Yu *et al.*, 1999; Glasius *et al.*, 2000). A medição das concentrações dos monoterpenos encontra-se normalmente afectada de um erro de 10 a 20 % (Larsen *et al.*, 2001). Os oxidantes presentes no reactor, como o ozono, mesmo em concentração residual, podem alterar a constituição da amostra durante a amostragem (Glasius *et al.*, 2000). Uma outra possibilidade de erro é a desadsorção do material amostrado. Glasius *et al.* (2000) impregnaram um filtro de PTFE com 10 µg de ácido pinónico (produto de

oxidação do α -pineno), e verificaram que após a passagem de 180 dm³ de ar limpo se tinha perdido 60 % do ácido. A adsorção de vapores orgânicos sobre a partículas amostradas também é possível (Glasius *et al.*, 2000). A inexistência de padrões individuais e puros para todos os compostos produz uma incerteza de 20 a 50 % (Yu *et al.*, 1999; Glasius *et al.*, 2000; Jang e Kamens, 2001; Larsen *et al.*, 2001). A utilização de diferentes métodos de medição também gera diferenças nos resultados, tendo-se verificado uma diferença de 20 a 35 % em quantificações efectuadas por GC-MS e LC-MS (Glasius *et al.*, 2000). A incerteza global associada às taxas de conversão situa-se entre valores de aproximadamente 50 % (Yu *et al.*, 1999) e valores superiores a 100 % (Noziere *et al.*, 1999). Larsen *et al.* (2001) estimaram um factor de erro entre 1,5 e 2,2.

Tipicamente, a massa de aerossóis formada por oxidação dos isómeros de pineno é inferior a 30 % da massa de monoterpeneo que reagiu, atingindo uma conversão máxima de cerca de 40 % no caso do limoneno (Tabela 1.6). Griffin *et al.* (1999) estimaram que, na atmosfera, respectivamente 2-8, 4-13 e 6-23 % da massa emitida de α -pineno, β -pineno e limoneno é convertida em aerossol.

Tabela 1.6 – Condições iniciais e taxas de conversão obtidas em ensaios de oxidação atmosférica em câmaras de reacção exteriores

Com radiação	Terpeno	Concentração inicial		Concentração de aerossol formado ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de conversão (% w/w)	Referência
		Terpeno (ppbv)	NOx (ppbv)				
Com radiação	a-pineno	20-144	113-240	1,3-96	36-51	1,2-13	Hoffmann et al., 1997
	β -pineno	95	204	153	34-44	30	Hoffmann et al., 1997
	Limoneno	89-159	134-205	192-303	41-48	36-41	Hoffmann et al., 1997
Sem radiação	Terpeno	Concentração inicial		Concentração de aerossol formado ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de conversão (% w/w)	Referência
		Terpeno (ppbv)	O ₃ (ppbv)				
Sem radiação	a-pineno	41-168	210-327 *	30-184	46-49	14-23	Hoffmann et al., 1997
		59-107	74-237 **	39-65	33-35	16-19	Yu et al., 1999
	β -pineno	85	271 *	97	19	32	Hoffmann et al., 1997
		88-105	56-352 **	11-19	33-34	5-8	Yu et al., 1999

* Sem dissipador de OH; ** Dissipador de OH: 2-butanol.

A oxidação dos monoterpeneos inicia-se pelo ataque às ligações duplas como se exemplifica na figura 1.5. No caso da ozonólise, a reacção inicia-se com a formação de um ozonídeo primário que se decompõe em dois radicais de Criegee vibracionalmente excitados. O ataque com o radical OH pode gerar radicais

hidroxilados por abstracção de hidrogénio. Em ambas as situações os radicais estabilizam-se formando compostos de carbonilo e/ou ácidos. Os mecanismos de formação dos produtos de oxidação detectados neste trabalho acompanham a apresentação e discussão dos resultados.

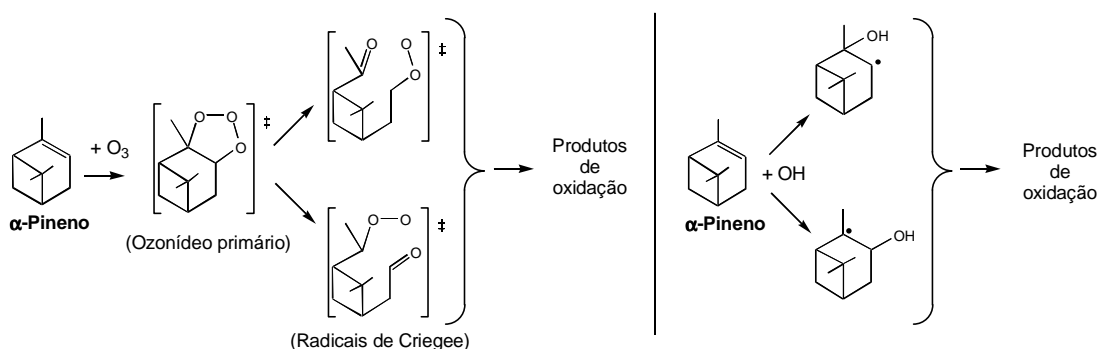


Figura 1.5 – Esquemas de ataque ao α -pineno pelos oxidantes (Hoffmann *et al.*, 1997; Nozière *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2000; Jaoui *et al.*, 2001).


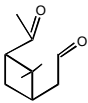
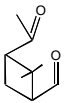


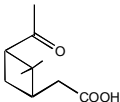
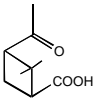

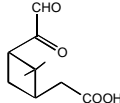




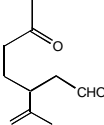
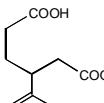
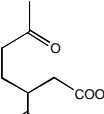
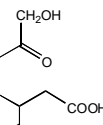
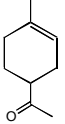
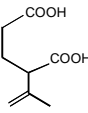
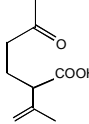
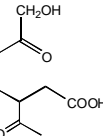
A identificação dos produtos de reacção em condições simuladas e reais permanece incompleta, porque normalmente não existem nem espectros, nem padrões de referência, procedendo-se à identificação dos composto com base no seu padrão de fragmentação utilizando técnicas que permitam a obtenção de picos intensos do ião molecular (*e. g.*: ionização química em GC-MS; Neves e Freitas, 1996). Na tabela 1.7 resumem-se os produtos obtidos em várias experiências de oxidação e as técnicas analíticas utilizadas na identificação dos compostos.

A utilização de nomes vulgares para designar os monoterpenos e os seus produtos de oxidação é frequente porque os nomes oficiais da IUPAC são longos e complexos. Como nem sempre existe uma designação vulgar para os produtos de reacção, Larsen *et al.* (1998) propuseram um conjunto de regras para criar nomes vulgares a partir do nome do seu precursor. No mesmo trabalho, propõe-se, por exemplo, a designação de pinacetona em vez de nopinona. As designações aqui apresentadas encontram-se de acordo com esta nomenclatura.

Tabela 1.7 - Produtos de reacção de oxidação de monoterpenos e métodos utilizados na sua identificação.

Oxidante	Extracção, Derivatização e Análise	Produtos identificados mais importantes	Referência	
α-pineno	OH	CO ₂ (fluido supercrítico); ---; GC-MS (IE)	Pinonaldeído (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutiletanal) e Ácido Pinónico (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutiletanóico)	Hoffmann et al., 1997
	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE e IQ)	Pinonaldeído, Ácido Pinónico e Ácido Pínico (2,2-dimetil-3-carboxiciclobutiletanóico)	Christoffersen et al., 1998
	O ₃	Acetonitrilo ou Acetonitrilo/DCM 1:1; PFBHA seguido de BSTFA/TMCS 99:1 e hexano:DCM 1:1; GC-MS (IE e IQ)	Pinonaldeído, Norpinonaldeído (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutilmetanal), Hidroxidicarbonilos C10, Ácidos Pinónico, Norpinónico (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutilmetanóico), 3 e 4-Pinálicos (2,2-dimetil-3-formilmetil-ciclobutilmetanóico e 2,2-dimetil-3-formil-ciclobutiletanóico), 10-Hidroxi-pinónico (2,2-dimetil-3-hidroxiacetil-ciclobutiletanóico), Pínico e 2,2-dimetil-3-formil-ciclobutil-metanóico	Yu et al., 1998 e 1999
	O ₃	DCM; PFBHA e metanol ou PFBBR e acetona; GC-MS (IE e IQ)	Pinonaldeído, Norpinonaldeído, 2,2-dimetil-3-formil-ciclobutilmetanal, Ácidos Pinónico, Norpinónico, 3-Pinálico, 10-Oxopinónico (2,2-dimetil-3-oxoacetil-ciclobutiletanóico), 10-Hidroxi-pinónico, Pínico, Norpínico e 2,2-dimetil-3-formil-ciclobutil-metanóico	Jang e Kamens, 1999
	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE)	Ácidos Pinónico, Norpinónico, 3-Pinálico, Pínico e Norpínico	Koch et al., 2000
	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE e IQ); LC-MS ⁿ (IQE e IQPA)	Pinonaldeído, 10-Hidroxi-pinonaldeído, Ácidos Pinónico, Norpinónico, 10-Hidroxi-pinónico, Pínico e Norpínico	Glasius et al., 2000
	OH	DCM; ---; LC-MS ⁿ (IQE e IQPA)	Pinonaldeído, 10-Hidroxi-pinonaldeído, Ácidos Pinónico, Norpinónico, 10-Hidroxi-pinónico, Pínico e Norpínico	Larsen et al., 2001
OH	DCM; ---; GC-MS (IE)	Pinonaldeído, Norpinonaldeído, 10-Hidroxi-pinonaldeído, 4-Oxopinonaldeído (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutil-oxoetanal), Ácidos Pinónico, Norpinónico, 4-Pinálico, 10-Hidroxi-pinónico, 10-Oxopinónico, 4-Oxopinónico (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutil-oxoetanóico), Pínico e Norpínico	Jaoui e Kamens, 2001	
β-pineno	O ₃	Acetonitrilo/DCM 1:1; PFBHA seguido de BSTFA/TMCS 99:1 e hexano:DCM 1:1; GC-MS (IE e IQ)	Pinacetona (6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-ona), 3-Hidroxi-pinacetona (6,6-dimetil-3-hidroxi-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ona), Ácidos Pínico, Norpínico, Norpinónico, 3 e 4-Pinálicos, 10-Hidroxi-pinónico, e 2,2-dimetil-3-formil-ciclobutil-metanóico	Yu et al., 1999
	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE)	Ácidos Pínico e Norpínico	Koch et al., 2000
	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE e IQ); LC-MS ⁿ (IQE e IQPA)	Pinacetona, 3-Hidroxi-pinacetona, Ácidos Pínico, Norpínico e 10-Hidroxi-pinónico	Glasius et al., 2000
	OH	DCM; ---; LC-MS ⁿ (IQE e IQPA)	Pinacetona, Ácidos Pínico, Norpínico e 10-Hidroxi-pinónico	Larsen et al., 2001
Limoneno	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE)	Ácidos Limonónico (3-isopropenil-6-oxo-heptanóico) e Limónico (3-isopropenil-hexanedióico)	Koch et al., 2000
	O ₃	DCM; BF ₃ em metanol; GC-MS (IE e IQ); LC-MS ⁿ (IQE e IQPA)	Limaldeído (3-isopropenil-6-oxo-heptanal), 7-Hidroxi-limaldeído (3-isopropenil-7-hidroxi-6-oxo-heptanal), Ácidos Limónico, Norlimónico (2-isopropenil-pentanedióico), 7-Hidroxi-limonónico (3-isopropenil-7-hidroxi-6-oxo-heptanoico), 7-Hidroxi-cetolimonónico (3-acetil-7-hidroxi-6-oxo-heptanoico), Limonónico e Norlimonónico (2-isopropenil-5-oxo-hexanóico)	Glasius et al., 2000
	OH	DCM; ---; LC-MS ⁿ (IQE e IQPA)	Limonacetona (4-acetil-1-metilciclohexeno), Ácidos Limónico, Norlimónico, Cetolimonónico (3-acetil-hexanedióico), 7-Hidroxi-limonónico, Limonónico e Cetolimonónico (3-acetil-6-oxo-heptanóico)	Larsen et al., 2001

Tabela 1.8 – Estruturas de produtos de ozonólise e de oxidação com radicais OH (Koch *et al.*, 2000; Glasius *et al.*, 2001; Larsen *et al.*, 2001; Jaoui e Kamens, 2001).

Precursor	Produtos de oxidação			
	Específicos		Comuns	
 α-pineno	 Pinonaldeído	 Norpinonaldeído	 Ác. Pínico	 Ác. Norpínico
	 Ác. Pinónico	 Ác. Norpinónico	 Ác. 3-Pinónico	
	 Ác. 10-Oxopinónico		 Ác. 10-Hidroxipinónico	
 β-pineno	 Pinacetona (Nopinona)			
 Limoneno	 Limonaldeído	 Ác. Limónico	 Ác. Limonónico	 Ác. 7-Hidroxilimonónico
	 Limonacetona	 Ác. Norlimónico	 Ác. Norlimonónico	 Ác. 7-Hidroxicetolimonónico

As estruturas de alguns dos produtos de oxidação de monoterpenos identificados em câmaras de reação constam da tabela 1.8. O pinonaldeído, o ácido pinónico e o ácido pínico contam-se entre os produtos mais importantes do α-pineno (e. g.: Yokouchi e Ambe, 1985; Hoffmann *et al.*, 1997; Christoffersen *et al.*, 1998). A oxidação do β-pineno gera sobretudo ácido pínico e pinacetona (e. g.: Grosjean *et al.*, 1993; Winterhalter *et al.*, 1999). Entre os produtos de oxidação do limoneno encontram-se o limonaldeído, o ácido limonónico e o ácido limónico (e. g.: Koch *et al.*, 2000; Glasius *et al.*, 2000). Para além de compostos com uma estrutura aparentada com os terpenos originais, durante os processos de fotooxidação formam-se compostos voláteis como a acetona, o formaldeído, os

ácidos fórmico e acético, e monóxido e dióxido de carbono (e. g.: Nozière *et al.*, 1999; Larsen *et al.*, 2001; Wisthaler *et al.*, 2001).

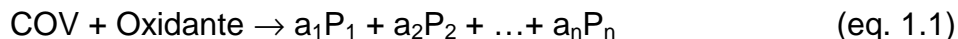
A reacção do α -pineno com radicais OH converteu 6-37 % das moles do monoterpeno em pinonaldeído (gasoso e condensado), 8 % em formaldeído e 7-12 % em acetona (Nozière *et al.*, 1999; Wisthaler *et al.*, 2001; Larsen *et al.*, 2001). A mesma reacção gerou 0,4 e 0,03 % (molar) dos ácidos pinónico e pínico na fase particulada (Larsen *et al.*, 2001). No processo de ozonólise do α -pineno, a conversão em produtos particulados foi de 1,9-3,6, 2,1-5,0 e 1,9-12 % (molar) para o pinonaldeído e os ácidos pinónico e pínico, respectivamente (Glasius *et al.*, 2000; Koch *et al.*, 2000; Jaoui e Kamens, 2001). Warscheid e Hoffmann (2001) verificaram que a formação de pinonaldeído por ozonólise do α -pineno dependia da humidade. Neste trabalho, a taxa de conversão em condições secas foi de 23 % (molar) a qual aumentava para mais do dobro a 60 % de humidade relativa, atingindo-se 53 % de conversão.

O ataque dos radicais OH ao β -pineno converteu 25 % das moles do monoterpeno em pinacetona (gasosa e condensada), 23 % em formaldeído e 11-13 % em acetona (Wisthaler *et al.*, 2001; Larsen *et al.*, 2001). A mesma reacção gerou 0,03 % (molar) de ácido pínico na fase particulada (Larsen *et al.*, 2001). Na reacção do β -pineno com ozono, a conversão em produtos particulados foi de 0,02-1,1 e 0,02-3,9 para a pinacetona e o ácido pínico, respectivamente (Winterhalter *et al.*, 1999; Glasius *et al.*, 2000; Koch *et al.*, 2000).

Glasius *et al.* (2000) determinaram que durante a reacção com ozono 0,06, 0,22 e 0,60 % das moles de limoneno era convertidas respectivamente em ácido limónico, ácido limonónico e limonaldeído (na fase particulada). Em ensaios de ozonólise, Koch *et al.* (2000) obtiveram conversões molares de 1,4 e 0,6 % para os ácidos limónico e limonónico. Neste trabalho, as percentagens molares de formação dos ácidos fórmico e acético foram respectivamente de 6-11 e 6 %. Larsen *et al.* (2001) obtiveram as conversões de 39, 36 e 54 % (molar) respectivamente para a limonacetona, o formaldeído e o ácido fórmico, na reacção do limoneno com radicais OH. Na fase particulada, estes investigadores converteram 0,3 e 0,07 % (molar) de limoneno nos ácidos limonónico e limónico.

1.4.2.2 Modelização da formação de aerossóis

A formação de compostos orgânicos semivoláteis pode ser parametrizada assumindo que um gás (ou vapor) orgânico reactivo (COV) se oxida na atmosfera para produzir n produtos condensáveis (P_i):



O oxidante pode ser o ozono ou os radicais OH e NO₃, e a_i representa o coeficiente estequiométrico do produto P_i . Assumindo que a_i permanece constante durante a reacção (Pandis *et al.*, 1992) então a concentração mássica total de P_i ($C_{i,t}$) é igual á soma da concentração na fase gasosa ($C_{i,g}$) e na fase particulada ($C_{i,p}$):

$$C_{i,t} = C_{i,g} + C_{i,p} = a_i \frac{M_i}{M_{\text{COV}}} \Delta[\text{COV}] \quad (\text{eq. 1.2})$$

Onde M_i e M_{COV} representam as massas moleculares relativas do produto P_i e do seu precursor, e $\Delta[\text{COV}]$ a concentração mássica de composto orgânico que reagiu.

Uma vez consumada a fotooxidação na fase gasosa, a transferência para a fase particulada poderá processar-se por nucleação (formação de novas partículas) ou condensação (incorporação em partículas já existentes) (Raes *et al.*, 2000; Turpin *et al.*, 2000). O processo de nucleação pode ser homomolecular, formando-se partículas puras de um determinado componente quando se excede a sua pressão de vapor de saturação, ou heteromolecular, formando-se gotas binárias de um solvente e um soluto em condições de subsaturação, desde que se excedam as pressões de vapor de saturação em relação a uma gota aquosa (Warneck *et al.*, 2000). A condensação também não necessita de condições de sobressaturação e dá-se por deposição à superfície de partículas sólidas (adsorção) ou por dissolução em partículas líquidas (absorção) (Saxena e Hildemann, 1996).

Pandis *et al.* (1992) desenvolveram um modelo de trajectória lagrangiano simulando a formação, transporte e deposição de aerossol orgânico secundário, e aplicaram-no à área de Los Angeles. O modelo assume que os compostos

condensam apenas se for excedida a sua pressão de vapor de saturação. Se a concentração de uma espécie na fase gasosa descer abaixo da concentração de saturação, considera-se que esta se evapora da fase condensada até se repor o equilíbrio. Admitindo então que a nucleação é homomolecular, $C_{i,p}$ é dada por:

$$C_{i,p} = \max(0, C_{i,t} - C_{i,g,s}) \quad (\text{eq. 1.3})$$

Onde $C_{i,g,s}$ representa a concentração de saturação do produto P_i na fase gasosa. O coeficiente estequiométrico a_i não é fácil de medir nas experiências em câmaras de reacção, mas a medida da taxa de conversão em aerossol (Y_i) é habitual. Como ficou subentendido no subcapítulo anterior Y_i é dada por:

$$Y_i = \frac{C_{i,p}}{\Delta[\text{COV}]} \frac{M_{\text{COV}}}{M_i} \quad (\text{eq. 1.4})$$

Combinando as equações 1.2 a 1.4 obtém-se:

$$a_i = Y_i + \frac{C_{i,g,s}}{\Delta[\text{COV}]} \frac{M_{\text{COV}}}{M_i} \quad (\text{eq. 1.5})$$

Como as concentrações de saturação são em geral baixas em comparação com a concentração consumida de precursor, Pandis *et al.* (1992) consideraram que a_i podia ser aproximado por Y_i . O programa considera que $C_{i,g,s}$ é constante e que a oxidação de cada precursor orgânico produz apenas uma espécie condensada.

A aplicação do modelo de Pandis *et al.* (1992) em períodos de Verão indicou que o carbono orgânico secundário abarcava 5-8 % do carbono orgânico medido junto à costa, aumentando para 15-22 % nos locais mais afastados. Pandis *et al.* (1992) estimaram que aproximadamente 46 % do aerossol orgânico secundário resultava da oxidação de alquilbenzenos (excepto tolueno), 19 % do tolueno, 16 % dos monoterpenos, 15 % dos alcanos e 4 % dos alcenos lineares.

Bowman *et al.* (1997) consideraram que a repartição de produtos semivoláteis entre a fase gasosa e a fase condensada, em condições de subsaturação, obedece a um equilíbrio de absorção. Desta forma a concentração mássica de P_i na fase gasosa é dada por:

$$C_{i,g} = x_i \gamma_i C_{i,g,s} \quad (\text{eq. 1.6})$$

Onde γ_i e x_i são respectivamente o coeficiente de actividade e a fracção molar do produto P_i na fase particulada. Em geral, os coeficientes de actividade não são conhecidos, mas várias experiências em câmaras de reacção exteriores foram satisfatoriamente modelizadas utilizando coeficientes unitários (Seinfeld e Pandis, 1998).

Strader *et al.* (1999) modificaram o modelo de Pandis *et al.* (1992) de modo a ter em conta a presença de compostos orgânicos secundários na fase particulada quando as concentrações na fase gasosa estão abaixo da saturação. A concentração dos produtos na fase particulada passa a ser calculada pelo seguinte sistema de n equações e n incógnitas:

$$C_{i,p} = C_{i,t} - x_i \gamma_i C_{i,g,s} = C_{i,t} - \frac{C_{i,p}/M_i}{\sum_{j=1}^n C_{j,p}/M_j} \gamma_i C_{i,g,s} \quad \text{para } i = 1, n \quad (\text{eq. 1.7})$$

O modelo de Strader *et al.* (1999) tem ainda em conta o aumento da pressão de vapor de saturação com a temperatura. Para alguns precursores, passou-se a considerar a formação de dois produtos condensáveis.

O novo modelo foi aplicado por Strader *et al.* (1999) à zona de San Joaquin Valley (Califórnia) em períodos de Inverno. A maioria do carbono orgânico na região era de origem primária, sendo a contribuição secundária inferior a 20 % do carbono orgânico total. Strader *et al.* (1999) estimaram que aproximadamente 25 % do aerossol orgânico secundário resultava da oxidação do tolueno, 17 % do naftaleno e do 1,3,5 trimetilbenzeno, e 36 % de outros alquilbenzenos. Logo o modelo apontou os aromáticos como produtores de aproximadamente 75 % do aerossol orgânico secundário. Em comparação com o modelo de Pandis *et al.* (1992), o novo modelo estima concentrações mais elevadas de aerossol secundário. O modelo de Strader *et al.* (1999) utiliza pressões de vapor mais elevadas, pois tem em conta o aumento da pressão de vapor de saturação com a temperatura, o que reduz a condensação de aerossol a temperaturas mais elevadas. Porém, este efeito é contrariado e superado pela adição do segundo

produto de reacção e pela modelização do processo de condensação como um equilíbrio de absorção entre o aerossol e a atmosfera circundante.

A equação do equilíbrio de absorção foi utilizada por outros grupos de investigadores para simular a repartição dos produtos semivoláteis, quer em câmaras de reacção quer no ambiente como a seguir se desenvolve. Bowman *et al.* (1997) admitiram que, em sistemas nos quais os componentes apresentem massas moleculares semelhantes, a fracção molar poderá ser aproximada pela fracção mássica. Considerando que m_0 representa a concentração mássica total de orgânicos no aerossol, a equação 1.6 toma o seguinte aspecto:

$$C_{i,g} \approx \frac{C_{i,p}}{m_0} \gamma_i C_{i,g,s} \quad (\text{eq. 1.8})$$

A concentração de saturação pode ser relacionada com a pressão de vapor de saturação através da equação dos gases perfeitos. Rearranjando a equação 1.8, pode-se definir um coeficiente de equilíbrio gás-partícula entre a matéria orgânica presente no aerossol e cada produto de reacção ($K_{mo,i}$, Bowman *et al.*, 1997):

$$\frac{C_{i,p}}{C_{i,g} m_0} \approx \frac{1}{\gamma_i C_{i,g,s}} = \frac{RT}{M_i \gamma_i P_{i,g,s}} = K_{mo,i} \quad (\text{eq. 1.9})$$

Onde $p_{i,g,s}$ é a pressão de vapor do produto P_i puro, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta. Combinando as equações 1.2, 1.4 e 1.9, pode-se calcular a taxa de conversão de cada componente em aerossol a partir do respectivo coeficiente de equilíbrio:

$$Y_i = \frac{m_0 a_i K_{mo,i}}{1 + m_0 K_{mo,i}} \quad (\text{eq. 1.10})$$

Somando as conversões individuais de cada componente em aerossol determina-se a taxa e conversão global:

$$Y = m_0 \sum_{i=1}^n \left(\frac{a_i K_{mo,i}}{1 + m_0 K_{mo,i}} \right) \quad (\text{eq. 1.11})$$

As taxas de conversão obtidas poderão ser molares ou mássicas dependendo da forma como os coeficientes estequiométricos são definidos; no entanto a utilização de coeficientes mássicos é mais frequente.

Hoffmann *et al.* (1997) simularam a produção de aerossol secundário pelos isómeros de pineno na câmara de reacção exterior do Instituto de Tecnologia da Califórnia. Estes investigadores conseguiram relacionar a taxa de conversão Y com a massa m_0 através da equação 1.11, admitindo que a partir do β -pineno e do α -pineno se formavam, respectivamente, 1 ou 2 produtos hipotéticos. Os coeficientes estequiométricos e de equilíbrio obtidos por ajuste aos resultados encontram-se na tabela 1.9. Neste trabalho, verificou-se que as experiências efectuadas na ausência de radiação produziam mais aerossol que as experiências à luz do dia, e que a taxa de conversão era menos dependente da concentração mássica de aerossol (tabela 1.6; subcapítulo 1.4.2.1). Esta menor dependência poderá estar relacionada com a produção de uma espécie muito pouco volátil, como um ácido polifuncional (Hoffmann *et al.*, 1997). Yu *et al.* (1999) também efectuaram um ajuste aos resultados da reacção do α -pineno com ozono na ausência de radiação luminosa, admitindo a formação de 2 produtos.

Tabela 1.9 - Parâmetros para o cálculo da partição gás-partícula de dois produtos hipotéticos.

Precusores	Iluminação	a_1	a_2	$K_{m0,1}$	$K_{m0,2}$	Referência
		(mássico)		$(m^{-3} \mu g^{-1})$		
α -pineno/ O_3	Com radiação	0,038	0,326	0,171	0,004	Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 2000
	Sem radiação	0,12	0,19	0,2	0,005	Hoffmann et al., 1997
	Sem radiação	0,262	0,062	0,03	0,002	Yu et al., 1999
β -pineno		0,113	0,239	0,094	0,0051	Griffin et al., 1999
β -pineno/ O_3	Sem radiação	0,35		0,11		Hoffmann et al., 1997
Limoneno		0,239	0,363	0,055	0,0053	Griffin et al., 1999

Barthelmie e Pryor (1999) desenvolveram um modelo reaccional para descrever a oxidação dos isómeros de pineno, baseado na química dos alcenos de baixo peso molecular e em resultados de experiências em câmaras de reacção publicados na literatura. O mecanismo foi concebido de modo a integrar reacções

em série em vez de reacções simplificadas com um só passo. O modelo estima a concentração dos produtos condensáveis de modo semelhante aos modelos de Bowman *et al.* (1997) e Hoffmann *et al.* (1997), mas considera a formação de 6 produtos em vez de 2. O modelo de Barthelmie e Pryor (1999) permitiu a simulação das concentrações e taxas de conversão observadas nas experiências de Hoffmann *et al.* (1997).

Griffin *et al.* (1999) utilizaram a equação 1.11 para estimar a produção anual de aerossol orgânico secundário de origem biogénica à escala global. O inventário de emissões biogénicas utilizado foi elaborado por Guenther *et al.* (1995). Esta compilação tem uma resolução espacial de $0,5^{\circ} \times 0,5^{\circ}$ (latitude/longitude) e estima emissões médias horárias. O fluxo global de COVs biogénicos foi estimado em 1150 Tg C por ano (Guenther *et al.*, 1995). O isopreno abarcou 44 % das emissões, enquanto os monoterpenos, os outros COVs reactivos e os restantes COVs reuniram respectivamente 11, 22,5 e 22,5 %. Griffin *et al.* (1999) calcularam que a produção anual de aerossol orgânico era de 18,5 Tg.

Os modelos descritos, os quais se baseiam na fotooxidação de compostos voláteis reactivos na fase gasosa e conversão gás-partícula, apenas são capazes de prever a formação de aerossol condensável. Deste modo, os modelos referidos não têm em consideração as transformações que o aerossol preexistente possa sofrer na fase particulada. A oxidação de compostos primários condensados é possível (Decesari *et al.*, 2002; Brown *et al.*, 2002), mas ainda não foi devidamente estudada.

1.4.3 Caracterização em amostras ambientais

Nas últimas décadas efectuaram-se inúmeras medições de matéria orgânica extraível com solventes orgânicos, as quais versaram numa primeira fase a determinação por GC-MS de HAPs e compostos lineares, tais como alcanos, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos, resultantes na sua maioria da utilização de combustíveis fósseis, e das emissões biogénicas de ceras foliares e microorganismos (*e. g.*: Simoneit *et al.*, 1977; Sicre *et al.*, 1987; Stephanou e Stratigakis, 1993; Zheng *et al.*, 1997). Além destes compostos, são identificados os ácidos dicarboxílicos de baixa massa molecular como produtos de oxidação de

espécies insaturadas na atmosfera (e.g.: Hatakeyama *et al.*, 1985; Kawamura e Gagosian, 1989); diterpenóides, triterpenoides, esteróides e os anidroaçúcares como produtos da emissão da combustão de biomassa (e. g.: Simoneit, 1989; Abas e Simoneit, 1996; Simoneit *et al.*, 1999); e compostos de carbonilo e acídicos resultantes da oxidação atmosférica de monoterpenos (e. g.: Yokouchi e Ambe, 1985; Kavouras *et al.*, 1998; Alves, 2001). As metodologias de preparação da amostras que têm vindo a ser utilizadas são diversificadas, mas envolvem a extracção com um ou mais solventes orgânicos, a separação dos compostos de acordo com a sua polaridade e grupo funcional, e a derivatização dos compostos mais polares. Na tabela 1.10 apresentam-se algumas das técnicas utilizadas na preparação de amostras de compostos orgânicos.

Tabela 1.10 - Síntese de procedimentos de preparação de amostra e análise.

	Simoneit e Mazurek (1982)	Rogge et al. (1993c)	Stephanou e Stratigakis (1993)	Gogou et al. (1998)	Zheng et al. (1997)
Extracção	Banho de ultra-sons; diclorometano (2x)	Banho de ultra-sons; n-hexano (2x) + benzeno / isopropanol 2:1 (3x)	Balão com refluxo; diclorometano	Balão com refluxo; diclorometano/metanol 4:1	Banho de ultra-sons; diclorometano (3x)
Derivatização do extracto total	BF ₃ em metanol ou diazometano	Diazometano (Metade do extracto)	---	---	BF ₃ em metanol
Cromatografia preparatória	Cromatografia em camada fina, sílica gel, n-hexano/éter dietílico 9:1 (hidrocarbonetos, ésteres e cetonas, e álcoois)	---	Coluna de McCarthy-Dutie (ácidos) + Cromatografia rápida sobre pressão, sílica gel, n-Hexano (alcanos), n-Hexano+Tolueno 16:9 (aromáticos), n-Hexano+DCM 1:1 (carbonilos), n-Hexano+Acetato etilo 3:2 (álcoois)	Cromatografia rápida sobre pressão, sílica gel, n-Hexano (alcanos), n-Hexano+Tolueno 16:9 (aromáticos), n-Hexano+DCM 1:1 (carbonilos), n-Hexano+Acetato etilo 3:2 (álcoois), Ác. Fórmico 4% em metanol (ácidos)	Cromatografia rápida sobre pressão, sílica gel, n-Hexano (alcanos), n-Hexano+Tolueno 1:2 (aromáticos), n-hexano/éter dietílico 9:1 (ésteres), n-Hexano+Acetato etilo 1:1 (álcoois), Ác. Fórmico 4% em metanol (ácidos)
Derivatização das fracções	Álcoois (BSTFA/TMCS 99:1 e piridina)	---	Álcoois (anidrido acético e piridina); Ácidos (BF ₃ em metanol)	Álcoois (BSTFA e isooctano); Ácidos (Diazometano)	Álcoois (BSTFA/TMCS 99:1 e piridina)

Os compostos lineares com número par e ímpar de átomos de carbono nas suas moléculas ocorrem no petróleo em proporções semelhantes (Simoneit, 1977). O comprimento das cadeias dos compostos lineares existentes nas plantas e microorganismos é condicionado pelo processo de biossíntese (Simoneit, 1989), e por isso nestes organismos os n-alcenos com número ímpar de carbonos, e os n-alcenóis e os ácidos n-alcenóicos com número par de carbonos, são pelo menos 5 vezes mais abundantes que os restantes homólogos. Para avaliar a dominância relativa destas fontes, determina-se o índice de preferência de carbonos (IPC), cujo cálculo se encontra explicado no subcapítulo 2.3.2. Valores de IPC próximos da unidade indicam dominância das fontes petrogénicas, e valores elevados de IPC correspondem a uma prevalência das fontes biogénicas.

Em áreas rurais da costa oeste dos Estados Unidos (Simoneit e Mazurek, 1982) e da Nigéria (Simoneit *et al.*, 1988), a matéria orgânica extraível era maioritariamente composta por ceras das plantas vasculares, e quantidades menores de esteróis e componentes resínicos. Em zonas mais remotas como o Oceano Atlântico (Simoneit *et al.*, 1977) e o Oceano Pacífico (Ohta e Handa, 1985) verifica-se a mesma tendência. Os alcenos detectados nas áreas rurais dos EUA (Simoneit e Mazurek, 1982) e da Nigéria (Simoneit *et al.*, 1988), encontravam-se na gama C₁₅-C₃₅, com maior abundância dos homólogos ímpares C₂₇ e C₂₉. Os álcoois estavam presentes entre C₁₀ e C₃₂, destacando-se os homólogos pares C₂₆ e C₂₈. As séries de ácidos monocarboxílicos eram compostas pelos homólogos C₁₀ a C₃₂, com especial relevo para os compostos pares C₁₆ e C₂₄.

Em zonas urbanas a utilização de combustíveis fósseis é a fonte mais importante de compostos orgânicos particulados atmosféricos, e a principal diferença observada em comparação com as áreas rurais consiste no aumento das concentrações dos homólogos com menos de 25 carbonos, e na redução do IPC, sobretudo para C_n < 25 (Simoneit, 1984 e 1989). Nas atmosferas urbanas, manifesta-se ainda uma presença mais significativa de compostos com origem pirogénica (HAPs) e petrogénica como os hidrocarbonetos isoprenóides (pristano e fitano), hopanos, esteranos, diasteranos e naftenos (Simoneit, 1984). Os alcenos cíclicos e ramificados (naftenos) ocorrem em número elevado e com uma

grande variedade de isómeros não separáveis em picos individuais pelos métodos de cromatografia gasosa capilar, sendo o seu conjunto designado por mistura complexa não resolvida (UCM).

Rogge *et al.* (1993c) efectuaram uma caracterização detalhada do aerossol orgânico na zona urbana de Los Angeles durante o ano de 1982. Os ácidos n-alcanóicos, alcanodióicos e aromáticos policarboxílicos foram os constituintes maioritários identificados no aerossol, com concentrações respectivamente de 150-550, 64-580 e 92-116 ng m⁻³. Neste estudo, foram ainda detectados n-alcanos, ácido oleico, nonanal, diterpenóides, HAPs e colesterol. Na figura 1.6 encontram-se as estruturas de alguns diterpenóides e do colesterol. O carbono elementar mostrou uma variação anual com concentrações elevadas no Inverno e baixas no Verão. Vários constituintes primários do aerossol, incluindo os n-alcanos, os ácidos monocarboxílicos de elevado peso molecular (C₂₀-C₃₀), HAPs e diterpenóides, apresentaram este tipo de variação. Os homólogos mais abundantes foram o C₂₅ e o C₃₁ para os n-alcanos, e o C₁₆ e o C₁₈ para os ácidos n-alcanóicos. As concentrações de diterpenóides apresentam uma boa relação com as estimativas de consumo de lenha ao longo do ano.

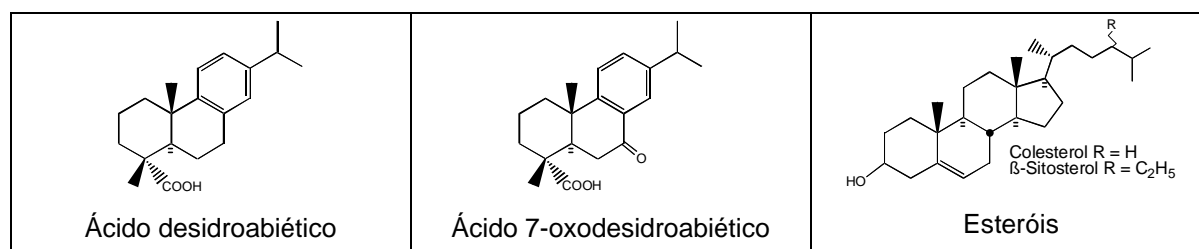


Figura 1.6 - Estruturas de alguns ácidos diterpénicos e esteróis

Os ácidos dicarboxílicos, os ácidos aromáticos, e os ácidos monocarboxílicos C₉, C₁₀, C₁₂ e C₁₄, e o nonanal, detectados em Los Angeles por Rogge *et al.* (1993c), apresentaram uma tendência inversa, com máximos no fim da Primavera e início do Verão. Os compostos C₉ (ácidos mono, ω-oxo e α,ω-dicarboxílico, e aldeído) têm como fonte possível a fotooxidação de ácidos alcenóicos C₁₈, os quais apresentam uma ligação dupla na posição C₉ (Yokouchi e Ambe, 1986; Kawamura e Gagosian, 1987). Os ácidos monocarboxílicos C₁₆ e C₁₈, também apresentaram concentrações mais elevadas na Primavera/Verão, mas estas

espécies têm várias fontes primárias biogénicas (e. g.: microorganismos; Simoneit, 1989) e antropogénicas (e. g.: confecção de carnes; Schauer *et al.*, 1999a).

O programa de caracterização de composto orgânicos na área de Los Angeles serviu de base para vários estudos de modelização da qualidade do ar. Hildemann *et al.* (1996) serviram-se da abundância relativa dos n-alcenos entre C₂₇ e C₃₄ nas emissões urbanas, e de um modelo matemático, para estimar a contribuição da vegetação urbana para esta classe de compostos particulados. A contribuição máxima obtida foi de 1-3 % da matéria particulada com D_p < 2 µm, o que correspondia a concentrações na gama 0,2-1,0 µg m⁻³. No entanto verificou-se que a predominância de compostos ímpares observada nos alcanos de maior massa molecular também poderia dever-se em parte ao uso de óleos alimentares. Admitindo que as emissões das cozinhas são constantes ao longo de todo o ano, e que as emissões naturais são variáveis, investigaram-se tendências sazonais das concentrações atribuídas a fontes naturais. A variação observada apresenta valores mais elevados em Abril e Maio, o que mostrou que as alterações na contribuição das fontes biogénicas são detectáveis. Para além de ceras foliares, é possível que o pólen também intensifique o pico primaveril observado.

Schauer *et al.* (1996) desenvolveram um modelo no receptor, baseado num balanço mássico aos compostos orgânicos, o qual relaciona a abundância relativa dos compostos orgânicos na origem com as concentrações nas partículas com D_p < 2 µm. O modelo foi aplicado a dados de quatro postos de qualidade do ar da zona de Los Angeles (Rogge *et al.*, 1993c), tendo em conta as medições efectuadas em várias fontes urbanas (Hildemann *et al.*, 1991; Rogge *et al.*, 1991, 1993a e b, 1997 e 1998). O modelo de Schauer *et al.* (1996) estima a contribuição das fontes e as concentrações atmosféricas do aerossol orgânico e dos compostos individuais. Cerca de 85 % da massa de aerossol orgânico (média anual) foi associada a 9 fontes primárias de partículas. Os restantes 15 % incluem o aerossol orgânico secundário e primário não contabilizado. As maiores fontes primárias identificadas foram os veículos Diesel (17-36 %), a ressuspensão de partículas depositadas nas estradas (8-21 %), os veículos a gasolina (6-21 %), as emissões dos cozinhados (16-31 %) e da queima de lenha (7-26 %). O desgaste

dos pneus, fragmentos vegetais, a combustão do gás natural e do tabaco foram avaliadas como fontes minoritárias.

Zheng *et al.* (2002) efectuaram 4 campanhas de amostragem de PM_{2,5} em zonas rurais e urbanas do sudeste dos EUA, entre Abril de 1999 e Janeiro de 2000). A fracção carbonácea foi caracterizada utilizando a metodologia de Rogge *et al.* (1993c). Os dados obtidos serviram de base para aplicar uma adaptação do modelo no receptor desenvolvido por Schauer *et al.* (1996). As maiores fontes primárias identificadas foram a queima de lenha (25-66 %), os veículos Diesel (14-30 %), as emissões dos cozinhados (5-12 %), os veículos a gasolina (0-12 %), e ainda a combustão do gás natural, a ressuspensão de partículas depositadas nas estradas e os fragmentos vegetais. A contribuição da combustão de biomassa foi superior nos meses de Outubro de 1999 e Janeiro de 2000, devido à sua utilização no aquecimento de habitações. Em Julho, cerca de 70 % do carbono orgânico não foi contabilizado pelo modelo, provavelmente devido a uma maior importância da formação de carbono secundário durante o Verão.

Para além dos Estados Unidos e da Nigéria, também têm sido realizados alguns estudos em outros locais, nomeadamente no Mediterrâneo, na Ásia e na América do Sul. As séries de n-alcenos em áreas não urbanas caracterizaram-se sempre pela existência de homólogos aproximadamente entre C₁₆ e C₃₅, com um C_{max} típico de 27, 29 ou 31 e IPC elevado (Ohta e Handa, 1985; Sicre *et al.*, 1987, Gogou *et al.*, 1996 e 1998; Kavouras *et al.*, 1999b; Alves, 2001; Alves *et al.*, 2002). Em atmosferas urbanas detecta-se um aumento na concentração dos homólogos menores que C₂₂, IPCs próximos da unidade, e a presença de uma mistura complexa não resolvida de alcenos cíclicos e ramificados fitano, pristano e outros marcadores do petróleo (Aceves e Grimalt, 1992 e 1993; Stephanou e Stratigakis, 1993; Simoneit *et al.*, 1991; Zheng *et al.*, 1997 e 2000; Azevedo *et al.*, 1999; Didyk *et al.*, 2000).

Os HAPs detectados nos aerossóis possuem pelo menos 3 anéis aromáticos e os compostos com mais de 5 de anéis benzénicos, como o indeno[1,2,3-cd]pireno, os benzofluorantenos, os benzopirenos e o coroneno, encontram-se somente na fase condensada (Simoneit *et al.*, 1991; Fang *et al.*, 1999; Kavouras *et al.*; 1999a; Didyk *et al.*, 2000; Manoli *et al.*, 2002). O naftaleno será

provavelmente o HAP mais abundante na atmosfera, mas devido à sua volatilidade é habitualmente detectado apenas na fase gasosa (Lee *et al.*, 2001 e 2002; Schauer *et al.*, 2002b). O fenantreno (3 anéis) e o pireno (4 anéis) são detectados na fase particulada, mas também ocorrem em concentrações elevadas na fase gasosa (Lee *et al.*, 2001; Wingfors *et al.*, 2001; Martinis *et al.*, 2002). Para além dos HAPs não substituídos, observa-se a presença de alquil-HAPs, como os metilantracenos, metilfenantrenos e metilcrisenos (Stephanou e Stratigakis, 1993; Gogou *et al.*, 1994; Azevedo *et al.*, 1999), e cetonas poliaromáticas, como a 9H-Fluoren-9-ona, a 9,10-Antracenediona, a ciclopenta[def]fenantrenona, a 7H-Benza[de]antracén-7-ona (Simoneit *et al.*, 1991; Rogge *et al.*, 1993c; Zheng *et al.*, 2002; Gogou *et al.*, 1996).

Os aldeídos e cetonas lineares constituem séries menos abundantes na matéria extraível. Os n-alcanais apresentam habitualmente predominância dos homólogos pares, enquanto as n-alcan-2-onas ímpares são mais comuns que as pares (Simoneit *et al.*, 1988; Stephanou e Stratigakis, 1993; Abas e Simoneit; 1996). A cetona alifática mais representativa é em geral a 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona (Simoneit e Mazurek, 1982; Gogou *et al.*, 1996 e 1998; Alves, 2001).

Os n-alcanóis são observados aproximadamente entre C_{12} e C_{34} , com predominância dos homólogos pares sobre os ímpares, e com C_{max} de 26 ou 28 (Simoneit *et al.*, 1991; Aceves e Grimalt, 1992; Stephanou e Stratigakis, 1993; Abas e Simoneit; 1996). A detecção de esteróis também é frequente, verificando-se a predominância do colesterol em meios urbanos e/ou influenciados por cozinhas (Aceves e Grimalt, 1992; Rogge *et al.*, 1993; Abas e Simoneit; 1996) e do β -sitosterol em áreas rurais e/ou influenciados por combustão de biomassa (Simoneit *et al.*, 1988 e 1999).

Os ácidos n-alcanóicos são componentes abundantes nos aerossóis. As séries de ácidos n-alcanóicos caracterizaram-se sempre pela existência de homólogos tipicamente entre C_{10} e C_{32} , com predominância dos homólogos pares sobre os ímpares, e com um C_{max} típicos de 16 e também 24 (Stephanou e Stratigakis, 1993; Gogou *et al.*, 1996 e 1998; Kavouras *et al.*, 1999b; Alves, 2001; Alves *et al.*, 2002). Habitualmente também se detectam ácidos n-alcenóicos C_{18} , os quais, por

serem reactivos, indicam emissão natural ou antropogénica recente (Aceves e Grimalt, 1992; Abas e Simoneit; 1996; Fang *et al.*, 1999; Alves, 2001).

A presença de compostos secundários resultantes da oxidação de monoterpenos na matéria particulada apenas começou a ser investigada com mais frequência durante a segunda metade dos anos 90. Yokouchi e Ambe (1985) detectaram pinonaldeído e nopinona (pinacetona) em câmaras de reacção, respectivamente como produtos do α - e do β -pineno. Paralelamente, efectuaram amostragens em duas áreas silvícolas com cedros e pinheiros, e detectaram pinonaldeído em ambos os locais. Kavouras *et al.* (1998, 1999b e c) e Alves (2001) detectaram produtos de oxidação do α -pineno (pinonaldeído, e ácidos pinónico e norpinónico) e do β -pineno (pinacetona) e de ambos os isómeros (ácido pínico) num eucaliptal afectado por emissões de pinhais no centro de Portugal e numa floresta de abetos localizada na Grécia central. Alves (2001) detectou produtos de oxidação de terpenos em locais de natureza rural (Anadia e Giesta) e de natureza suburbana (Aveiro). Os ácidos pínico e pinónico foram ainda encontrados em aerossóis florestais colhidos no centro da Finlândia por Spanke *et al.* (2001) e Alves *et al.* (2002). Kavouras *et al.* (1998, 1999b e c) relacionaram a formação de núcleos de Aitken sobre as florestas com a formação de ácidos derivados de monoterpenos, e consideraram que a formação de novas partículas prevalecia sobre a deposição de partículas provenientes de outros locais.

1.5 Compostos orgânicos solúveis em água

A atenção dos investigadores recaiu sobre os compostos orgânicos solúveis em água como consequência do reconhecimento do seu potencial efeito no clima actuando como NCN (Novakov e Penner, 1993; Matsumoto *et al.*, 1997). Esta descoberta motivou a realização de vários estudos de caracterização de compostos orgânicos solúveis em água em amostras ambientais e a realização de estudos laboratoriais das suas propriedades higroscópicas.

1.5.1 Estudos das propriedades nucleantes

Novakov e Penner (1993) determinaram a contribuição relativa do sulfato e do aerossol orgânico para as concentrações de NCN num local marítimo influenciado por emissões antropogénicas (Porto Rico), e verificaram que o carbono orgânico representava 63 % da concentração de NCN, enquanto o sulfato correspondia a apenas 37 %. Deste modo, os autores indicaram que em regiões afectadas por emissões antropogénicas, os aerossóis orgânicos poderiam ter um papel tão importante como o sulfato na formação das nuvens. As concentrações de NCN foram medidas utilizando um contador de NCN a 0,5 % de sobressaturação, e as concentrações numéricas de sulfato e carbono orgânico foram derivadas a partir das suas distribuição por tamanhos. A capacidade dos aerossóis contendo compostos orgânicos actuarem como NCN poderia estar associada a à presença de compostos inorgânicos nessas partículas ou então à natureza hidrófila da fracção orgânica solúvel em água.

Matsumoto *et al.* (1997) efectuaram medições de carbono orgânico solúvel em água (COSA), sulfato e NCN (a 0,5 e 1 % de sobressaturação) numa ilha do noroeste do Oceano Pacífico, durante mais de um ano. O sulfato e o COSA foram os componentes dominantes na fracção submicrométrica do aerossol. As concentrações mássicas de ambos os componentes encontravam-se bem correlacionadas com a concentração de NCN, sugerindo que o carbono orgânico também tem um papel importante no fenómeno de nucleação em atmosferas de fundo.

A capacidade de vários compostos orgânicos solúveis em água actuarem como núcleos de condensação das nuvens foi estudada em laboratório e comparada com o comportamento de alguns sais inorgânicos. Cruz e Pandis (1997) efectuaram testes laboratoriais com partículas puras de compostos orgânicos (ácidos dicarboxílicos C_5 e C_6 , e ftalato dioctílico) e inorgânicos ($NaCl$ e $(NH_4)_2SO_4$). A actividade dos vários compostos, enquanto potenciais NCN, foi determinada produzindo uma distribuição praticamente monodispersa de partículas submicrométricas e comparando a concentrações numéricas de NCN e partículas totais. Os aerossóis foram gerados a partir de soluções utilizando um atomizador de colisão, e as partículas com diâmetros na gama 0,02 - 0,15 μm

foram seleccionadas ao atravessar um analisador de mobilidade diferencial. As medições foram efectuadas com outro analisador de mobilidade diferencial e um contador de núcleos de condensação das nuvens trabalhando a 0,3 e 1,0 % de sobressaturação. Os diâmetros de activação medidos encontram-se na tabela 1.11. Os sais inorgânicos foram utilizados para determinaram a incerteza das medições. Os ácidos adípico e glutárico serviram de NCN a ambas as sobressaturações. O ftalato foi utilizado como representante de um composto insolúvel em água, e, mesmo com partículas de tamanho relativamente elevado (0,15 μm), que são mais fáceis de activar, uma sobressaturação elevada como 1,2 % não foi suficiente para iniciar a activação das partículas. Deste modo, Cruz e Pandis (1997) concluíram que os compostos orgânicos hidrófilos podem apresentar propriedades nucleantes semelhantes às dos sais inorgânicos.

Corrigan e Novakov (1999) executaram testes laboratoriais com partículas puras de compostos orgânicos (ácidos dicarboxílicos C_4 e C_6 , e glicose) e inorgânicos (NaCl e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), utilizando uma metodologia semelhante à de Cruz e Pandis (1997). As partículas foram seleccionadas na gama de diâmetros 0,02 - 0,3 μm , e as taxas de sobressaturação utilizadas foram 0,4, 0,5 e 0,8 %. Estes autores para além de verificarem que os diâmetros de activação dos vários componentes estudados são da mesma ordem de grandeza para a mesma sobressaturação, concluíram que existe correlação entre a solubilidade dos compostos em água e a sua capacidade de actuarem como NCN.

Tabela 1.11 – Diâmetros de activação de vários composto a várias taxas de sobressaturação (μm).

Sobressaturação (%)	0.3	0.4	0.5	0.8	1.0	Referência
NaCl	0.060				0.014	Cruz e Pandis, 1997
		0.040	0.031	---		Corrigan e Novakov, 1999
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.074				0.029	Cruz e Pandis, 1997
			0.059		0.037	Cruz e Pandis, 1998
		0.051	0.041	0.030		Corrigan e Novakov, 1999
Ácido succínico		0.082	0.064	0.041		Corrigan e Novakov, 1999
Ácido glutárico	0.111				0.060	Cruz e Pandis, 1997
Ácido adípico	0.115				0.052	Cruz e Pandis, 1997
		0.148	0.116	---		Corrigan e Novakov, 1999
Glicose		0.074	0.057	0.041		Corrigan e Novakov, 1999
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Ácido glutárico *	0.075-0.109					Cruz e Pandis, 1998
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Ftalato dioctílico *			0.046		0.033	Cruz e Pandis, 1998

Como na natureza cada partícula individual existente na atmosfera é quase sempre uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, Cruz e Pandis (1998) efectuaram ensaios com partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ revestidas com dois tipos de compostos orgânicos (Ácido glutárico e Ftalato dioctílico). O revestimento foi efectuado misturando a corrente proveniente do primeiro analisador de mobilidade diferencial, com um fluxo de ar quente e saturado com vapores dos compostos orgânicos. A activação das partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Ácido glutárico foi medida a 0,3 % de saturação, para diferentes diâmetros do núcleo inorgânico e espessuras da película orgânica. Estes investigadores, observaram que as partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ revestidas com ácido glutárico se activavam em condições de sobressaturação mais baixas que partículas não revestidas com a mesma massa de componente inorgânico. O revestimento das partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com uma camada espessa de ftalato dioctílico (> 70 % em massa) não impediu a sua activação a 0,5 e 1,0 % de sobressaturação, possivelmente devido à difusão de água através da camada hidrófoba, ou devido à disposição irregular do revestimento exterior sobre o núcleo hidrófilo.

Utilizando uma montagem semelhante à de Cruz e Pandis (1998), Hansson *et al.* (1998) estudaram a deliquescência de partículas de NaCl revestidas com tetracosano, e ácidos octanóico e dodecanóico (láurico). A humidade relativa variou entre 30 e 95 %. As partículas mistas, em comparação com as partículas puras, sofreram uma ligeira redução na humidade relativa de deliquescência e um menor crescimento higroscópico. As partículas de NaCl puras aumentaram de tamanho 2,25 vezes, enquanto as partículas contendo uma massa de orgânicos entre 30 e 50 % aumentaram apenas entre 1,3 a 1,7 vezes.

Cruz e Pandis (2000) estudaram a deliquescência e o crescimento higroscópico de quatro aerossóis internamente misturados: NaCl-Ácido glutárico, NaCl-Ácido pinónico, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Ácido glutárico e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Ácido pinónico. As partículas foram geradas a partir de soluções contendo os pares de componentes pelo método de Cruz e Pandis (1997), e, após a passagem pelo primeiro analisador de mobilidade diferencial, as partículas foram misturadas com uma corrente de ar húmido, e equilibradas num reactor de fluxo laminar. As humidades relativa de deliquescência dos ácidos puros ($D_p = 0,1 \mu\text{m}$) foi de 85 % para o glutárico e

superior a 95 % para o pinónico, tendo-se observado crescimentos higroscópicos das partículas de ácido pinónico inferiores a 10 % do diâmetro inicial. Utilizando equipamento semelhante e um reactor exterior irradiado com luz solar, Virkkula *et al.* (1999) observaram que a 84 % de humidade relativa, os produtos de oxidação de monoterpenos, formados na ausência de núcleos de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (*seed aerosol*), já apresentavam um crescimento higroscópico de 10 %. A diferença de resultados poderá resultar da produção de compostos mais polares que o ácido pinónico, como o ácido pínico.

Na experiência de Cruz e Pandis (2000) o NaCl e o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puros ($D_p = 0,1 \mu\text{m}$) deliquesceram respectivamente a 75 e 79 % de humidade relativa. As partículas mistas ($D_p = 0,1 \mu\text{m}$) deliquesceram em condições de humidade relativa idênticas às dos correspondentes sais puros, independentemente da massa de orgânicos presente. Após a activação o crescimento higroscópico das partículas foi tanto menor quanto maior fosse a fracção orgânica. As experiências de Virkkula *et al.* (1999) e Cruz e Pandis (2000) mostraram que nas partículas internamente misturadas o sulfato de amónio e os componentes orgânicos absorvem água independentemente uns dos outros. Para quantificar o efeito da fracção orgânica no crescimento higroscópico da fracção inorgânica, Cruz e Pandis (2000) compararam o crescimento devido exclusivamente à fracção inorgânica com o crescimento total devido à mistura. Globalmente, os orgânicos aumentaram a absorção de água pelo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ até duas a três vezes (partículas com 80 % de orgânicos em massa). No caso do NaCl, detectaram-se interacções positivas e negativas, variando entre uma descida de 40 % (partículas com 20 % de orgânicos em massa) e um aumento de 20 % (partículas com 90 % de orgânicos em massa).

Alguns investigadores fizeram estudos sobre nucleação, utilizando aerossóis naturais *in situ*. Dick *et al.* (2000) utilizaram aerossóis colhidos numa zona montanhosa do Tennessee (EUA). A corrente de ar amostrado foi seca até 5 % humidade relativa antes de entrar no primeiro analisador de mobilidade diferencial, para seleccionar partículas monodispersas, na gama 0,05-0,4 μm . As partículas seleccionadas foram humedecidas e equilibradas num condicionador de humidade relativa, e posteriormente mediu-se a distribuição por tamanhos

obtida num segundo analisador de mobilidade diferencial. A quantidade de água absorvida pelos aerossóis é superior à que seria absorvida pelo seu conteúdo em sulfato. A diferença entre a água efectivamente absorvida e a água correspondente à absorção pelo sulfato aumentava em proporção com a fracção orgânica associada às partículas. Esta ideia tem sido evidenciada por Cruz e Pandis (1998 e 2000) ao relacionarem o crescimento total das partículas mistas com o crescimento devido apenas ao seu conteúdo inorgânico.

Facchini *et al.* (2000) efectuaram a determinação da tensão superficial da água de nevoeiros colhida numa zona industrial italiana e de extractos aquosos de aerossóis colhidos no mesmo local, e em cumes montanhosos da França e Canárias. As medições foram efectuadas com um tensiómetro de bolha oscilante. As amostras evidenciaram uma redução na tensão superficial em relação à água, a qual se encontrava positivamente correlacionada com o COSA. Para investigar quais os compostos tensioactivos presentes na água de nevoeiro, uma amostra especialmente abundante foi fraccionada utilizando a metodologia de Decesari *et al.* (2000; capítulo 1.5.2.1), e as 3 fracções obtidas foram sujeitas à medição da tensão superficial. Os ácidos policarboxílicos, que possuem uma estrutura de tipo húmico foram as espécies que causaram o maior abaixamento na tensão superficial, sendo três vezes mais eficientes que os ácidos mono e dicarboxílicos e cerca de dez vezes mais que os compostos neutros. As propriedades tensioactivas dos compostos orgânicos contribuem para diminuir a sobressaturação necessária para que a formação da gota se inicie (Cruz e Pandis, 1997; Mircea *et al.*, 2002).

1.5.2 Estudos de caracterização

A composição do carbono orgânico solúvel em água apresenta-se pouco caracterizada (Saxena e Hildemann, 1996; Facchini *et al.*, 1999). De acordo com Saxena e Hildemann (1996), do ponto de vista teórico, os compostos orgânicos susceptíveis de serem solúveis em água têm baixo peso molecular, apresentam vários grupos funcionais polares e incluem compostos como os ácidos dicarboxílicos (C₂ a C₆), dicarbonilos (glicoxal), cetoácidos (C₂ a C₅), compostos multifuncionais contendo grupos funcionais acídicos, básicos e de carbonilo,

polióis (C₂ a C₇), hidroxiaminas, aminoácidos (C₂ a C₆) e nitrofenóis. Apesar de mais de 98 % dos ácidos monocarboxílicos C₁ e C₂ se encontrarem na fase gasosa, as suas concentrações na matéria particulada foram consideradas suficientemente elevadas para os considerar bons candidatos a NCN (Yu, 2000).

Decesari *et al.* (2000) desenvolveram um método para separar cromatograficamente os compostos solúveis em água, e detectar os seus grupos funcionais por ressonância magnética e nuclear de prótons (HNMR). A aplicação do método permitiu a identificação de 3 classes de compostos orgânicos no extracto aquoso: compostos neutros ou básicos, ácidos mono e dicarboxílicos, e compostos poliacídicos. Nos compostos neutros ou básicos estão incluídos compostos alifáticos polihidroxilados, como os polióis e os açúcares; Nos ácidos mono e dicarboxílicos incluem-se ácidos alifáticos com um ou dois grupos carboxilo e um ou mais grupos hidroxilo; Os compostos poliacídicos possuem uma estrutura aromática contendo cadeias alifáticas com função ácida ou alcoólica, e assemelham-se a macromoléculas de tipo húmico (e fúlvico). Estes estudos serviram de base à criação do modelo simplificado da composição do aerossol solúvel em água (Fuzzi *et al.*, 2001), o qual se apresenta na figura 1.7.

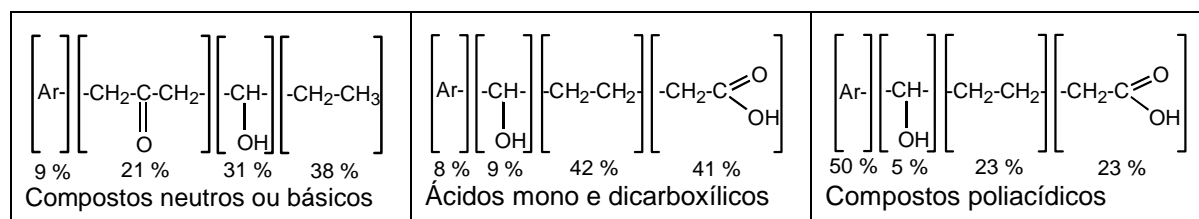


Figura 1.7 – Balanço aos grupos funcionais das três classes de compostos solúveis em água. (Ar. – Cadeias aromáticas)

1.5.2.1 Compostos neutros ou básicos

Wauters *et al.* (1979) extraíram os filtros de uma zona urbana da Bélgica com DCM, seguido de metanol. O extracto metanólico foi evaporado e seco numa estufa a 70 °C. Foram utilizadas duas formas de derivatização: Sililação com N,N-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) e metilação com dimetilsulfóxido, hidreto de sódio e iodeto de metilo em atmosfera de azoto. Os produtos de derivatização foram analisados por GC-MS. O primeiro método de derivatização apenas permitiu a detecção de dois polióis, o treitol (isómero do eritritol) e o inositol, cuja identidade foi confirmada com padrões. Os compostos permetilados

tentativamente identificados incluem vários polióis (C₅-C₇), na forma de polimetoxialcanos, e ésteres metílicos dos ácidos succínico, 2-hidroxiadípico e azeláico.

Nolte *et al.* (1999) detectaram glicerol nas emissões da preparação de carnes e em amostras de uma zona urbana da Califórnia, utilizando extracção com n-hexano seguido de benzeno/isopropanol. Neste processo, o álcool forma-se por degradação de triglicéridos. Segundo, este trabalho a assadura de hambúrgueres emite 12 mg de glicerol por kg de carne confeccionada, e a concentração observada na atmosfera foi de 28 ng m⁻³. Na figura 1.8 apresentam-se alguns exemplos de polióis.

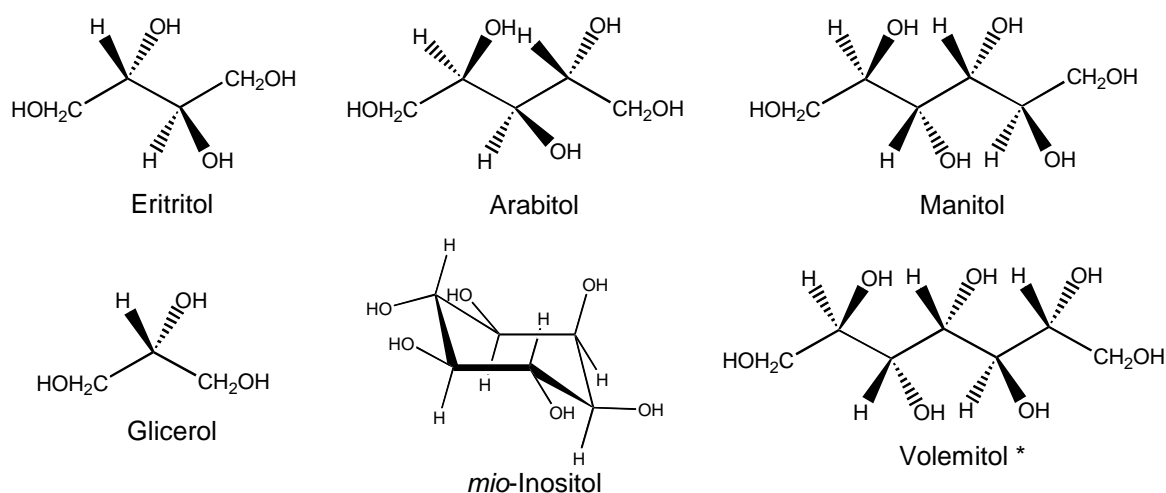


Figura 1.8 - Estruturas de alguns álcoois poli-hídricos existentes nos vegetais e fungos. (Harborne *et al.*, 1999; * Não detectado nos aerossóis)

Facchini *et al.* (1999) extraíram filtros, de uma zona industrializada de Itália, com água ultra-pura no banho de ultra-sons. O extracto aquoso foi derivatizado com BSTFA e N-tertbutil-dimetilsilil-N-trimetilsilil-triflouroacetamida (MTBSTFA). Os compostos neutros detectados na análise por GC-MS foram açúcares e álcoois alifáticos, porem também foram detectados ácidos alifáticos mono e dicarboxílicos. Os compostos identificados por GC-MS constituíram apenas 2,9 a 6,6 % do carbono orgânico solúvel em água (COSA), sendo a maior parte de natureza acídica.

Mais recentemente, Decesari *et al.* (2000) extraíram um filtro do mesmo local com água ultra-pura no banho de ultra-sons. Os compostos orgânicos contidos no

extracto e na água de uma amostra de nevoeiro foram fraccionados recorrendo a cromatografia de permuta iónica. A separação foi efectuada utilizando um cromatógrafo líquido equipado com uma coluna de gel DEAE-celulose e um detector de ultra-violeta (a 254 nm). A eluição foi efectuada recorrendo a uma técnica de gradiente utilizando soluções aquosas de NaClO₄, tris-hidroximetilaminometano e metanol. A análise dos cromatogramas evidenciou zonas de eluição correspondentes às 3 classes de compostos orgânicos referidas no subcapítulo 1.5.2: a) compostos neutros ou básicos, b) ácidos mono e dicarboxílicos, e c) compostos poliacídicos. As análises qualitativas efectuadas ao extracto aquoso dos aerossóis e à água de nevoeiros deram resultados semelhantes. Cada uma das fracções foi levada à secura por congelamento (*freeze-drying*), e redissolvida em água de qualidade cromatográfica para efectuar testes de recuperação e em água pesada (D₂O) para efectuar a análise por HNMR.

Decesari *et al.* (2000) apenas efectuaram determinações quantitativas com a água de nevoeiro, devido à maior disponibilidade de amostra. A pureza das fracções separadas foi testada reinjectando cada uma das fracções no HPLC e comparando a área individual de cada uma das fracções com a área total dos cromatogramas. A pureza foi superior a 50, 80 e 90 %, respectivamente para as fracções 1 a 3. A fracção 1 foi novamente purificada atingindo uma pureza de 75 %. Cada uma das fracções e a amostra inicial e foram acidificadas e analisadas quanto aos seu teor em carbono orgânico dissolvido utilizando um analisador de TOC (*total organic carbon*). As fracções 1 (compostos neutros ou básicos), 2 (ácidos mono e dicarboxílicos), e 3 (compostos poliacídicos) corresponderam respectivamente a 25, 35 e 17 % do conteúdo em carbono da amostra inicial. A perda de 23 % do carbono orgânico dissolvido poderá dever-se a limitações da técnica, nomeadamente a perdas na secagem, adsorção irreversível de compostos na coluna. As classes de compostos neutros identificadas por HNMR na água de nevoeiro foram espécies alifáticas hidroxiladas e/ou metoxiladas (polióis e/ou poliéteres), e amidas e epóxidos.

Suzuki *et al.* (2001) efectuaram extracções de aerossóis com D₂O no banho de ultra-sons, seguidas de centrifugação e separação do sobrenadante. A análise por

HNMR possibilitou a detecção de vários ácidos oxo e dicarboxílicos (C_3 a C_{11}), polióis, nomeadamente manitol, e compostos de tipo húmico. Segundo, estes autores a presença de poliéteres na atmosfera é pouco provável por se tratarem de compostos apolares.

Nos açúcares identificados por Facchini *et al.* (1999) encontra-se o levoglucosano (Figura 1.9). Este anidroaçúcar resulta da pirólise da celulose, o principal componente da madeira, a temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Blazej e Kosik, 1985; Simoneit *et al.*, 1999). Habitualmente são detectados ainda outros anidridos monossacarídeos estereoisoméricos menos abundantes, como o galactosano e o manosano (Figura 1.9), os quais se formam, de modo idêntico ao levoglucosano, por combustão incompleta da hemicelulose (Zdráhal *et al.*, 2002).

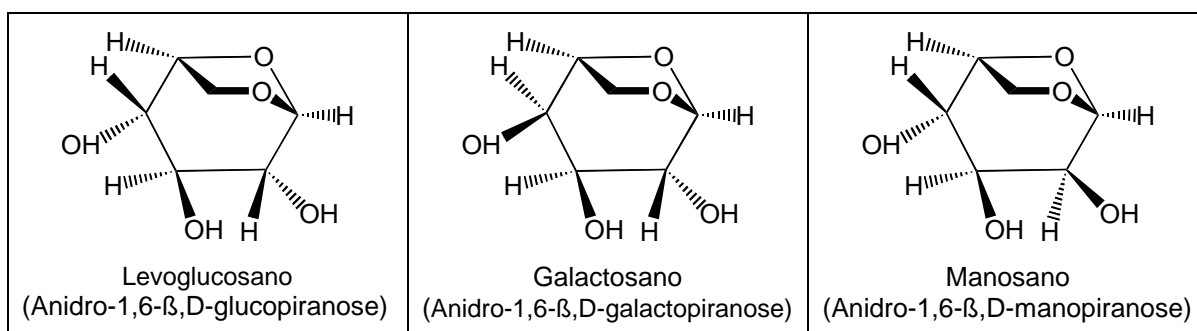


Figura 1.9 – Estruturas dos anidroaçúcares encontrados nos aerossóis como resultados da combustão de material celulósico.

O levoglucosano é emitido em grande quantidade e é pouco reactivo, o que permite a sua detecção após transporte a grandes distâncias (Fraser e Lakshmanan, 2000) ou até mesmo em sedimentos lacustres contendo depósitos de aerossóis produzidos em antigos incêndios florestais (Elias *et al.*, 2001). As concentrações de levoglucosano são muito variáveis (Tabela 1.12). As concentrações mais elevadas ocorrem de Inverno nos climas frios, devido à queima de lenha para aquecimento, e na estação seca nas zonas tropicais, devido aos fogos florestais.

O levoglucosano é solúvel em alguns solventes orgânicos. Deste modo além de ter sido detectado em extractos aquosos (Facchini *et al.*, 1999), também foi detectado em extractos metanólicos (Elias *et al.*, 2001), extractos de DCM/metanol (Santos *et al.*, 2002), extractos de DCM (Zdráhal *et al.*, 2002), extractos de piridina (Poore, 2002) e em extractos combinados de n-hexano ou

diclorometano e seguido de benzeno/isopropanol (Simoneit *et al.*, 1999; Fraser e Lakshmanan, 2000; Nolte *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2002). O processo de derivatização utilizado foi a silição. Nolte *et al.* (2001) observaram glicose, sacarose, xilose, manose e maltose nas partículas finas ($D_p < 3 \mu\text{m}$) de um refúgio selvagem e em 2 postos urbanos, em níveis muito inferiores aos do levoglucosano e dos outros anidridos. Na figura 1.10 apresentam-se as estruturas de alguns sacarídeos.

Tabela 1.12 – Concentrações de levoglucosano observadas em vários locais.

Local	Período	Concentração (ng m^{-3})		Referência
		Média	Gama	
San Joaquim Valley - EUA Kern Wildlife Refuge ($D_p < 3 \mu\text{m}$)	Inverno 95/96	106		Nolte <i>et al.</i> , 2001
San Joaquim Valley- EUA Bakersfield - Urbano ($D_p < 3 \mu\text{m}$)	Inverno 95/96	2390		Nolte <i>et al.</i> , 2001
San Joaquim Valley- EUA Fresno - Urbano ($D_p < 3 \mu\text{m}$)	Inverno 95/96	2980		Nolte <i>et al.</i> , 2001
San Joaquim Valley- EUA Fresno - Urbano ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$)	Jan. - Dec. 2000		< 10 - 4050 (a) (b)	Poore, 200
Texas - EUA Costeiro ($D_p < 10 \mu\text{m}$)	Mai 1998		1000 - 1200	Fraser e Lakshmanan, 2000
Texas - EUA Interior/Não Costeiro ($D_p < 10 \mu\text{m}$)	Mai 1998		200 - 500	Fraser e Lakshmanan, 2000
Estados do sudeste - EUA Urbano ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$)	Abr. 99 – Jan. 00		166 - 358	Zheng <i>et al.</i> , 2002
Estados do sudeste - EUA Rural ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$)	Abr. 99 – Jan. 00		177 - 333	Zheng <i>et al.</i> , 2002
S. Pietro Capofiume – Italy Industrial ($D_p < 1,5 \mu\text{m}$)	Outono/Inverno 96/97	87 (53) (c)		Facchini <i>et al.</i> , 1999
Rondônia – Brasil Florestal ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$)	Estação seca 99	2006	446 - 4106	Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
Rondônia – Brasil Florestal ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$)	Estação húmida 99	4,4	0,4 - 13,2	Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
Gent – Belgium Urbano ($D_p < 10 \mu\text{m}$)	Inverno 97/98	477	121 - 1133	Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
Gent – Belgium Urbano ($D_p < 10 \mu\text{m}$)	Verão 98	19,4	4,1 - 34,6	Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
Campos de Goytacazes - Brasil (Bombeiros) - Urbano (PTS)	Dez. 96 - Nov. 97		0,15 - 1,65	Santos <i>et al.</i> , 2002
Campos de Goytacazes - Brasil (Universidade) - Suburbano (PTS)	Dez. 96 - Nov. 98		0,36 - 6,83	Santos <i>et al.</i> , 2002
Campos de Goytacazes - Brazil (Lago de Cima) - Rural (PTS)	Dez. 96 - Nov. 99		0,19 - 28,4	Santos <i>et al.</i> , 2002

(a) Mínimo de Verão; (b) Máximo de Inverno; (c) Os valores entre parêntesis dizem respeito a água de nevoeiro.

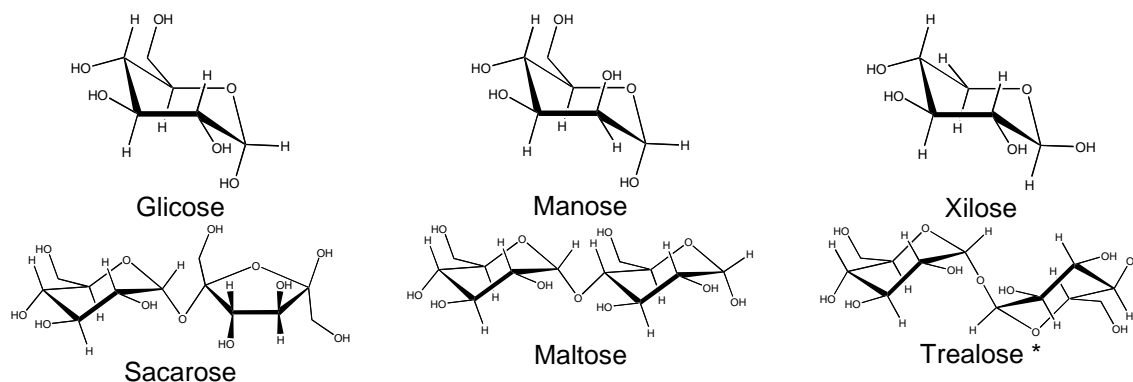


Figura 1.10 - Estruturas de alguns açúcares existentes na vegetação. (Harborne *et al.*, 1999; * Não detectado nos aerossóis)

A celulose, precursora do levoglucosano, também foi detectada nos aerossóis por Kunit e Puxbaum (1996). De acordo com este trabalho a celulose pode representar até 6 % das PTS em áreas rurais. A importância da celulose no aerossol é discutida no capítulo 3.1.4.

1.5.2.2 Ácidos mono e dicarboxílicos

Kawamura e Ikushima (1993) detectaram ácidos dicarboxílicos de baixa massa molecular (C_2 a C_{10}) em Tóquio. Os homólogos mais abundantes foram o C_2 , o C_4 e o C_9 . Na figura 1.11 apresentam-se alguns ácidos de baixo peso molecular mais comuns. Alguns ácidos C_4 detectados eram insaturados (ácidos fumárico e maleico) ou hidroxilados (ácido málico). A massa total de diácidos abarcou entre 0,1 e 1,1 % da massa total do aerossol. A metodologia utilizada consistiu na extracção de uma porção de filtro, cortado em pedaços, no banho de ultra-sons com água ultra-pura (10 ml \times 3). Os 3 extractos foram concentrados num evaporador rotativo, filtrados com lã de vidro compactada, e de seguida levado quase à secura com um fluxo suave de azoto. A derivatização foi efectuada com BF_3/n -butanol, a 100 °C, durante 30 minutos. Os ésteres dibutílicos foram analisados por GC-MS.

Sempéré e Kawamura (1994) quantificaram a fracção de carbono total que era solúvel em água, e determinaram a composição de uma parte dos orgânicos solúveis em água. Os ácidos dicarboxílicos ($C_n < C_9$) foram a classe de compostos mais abundante, seguida dos cetoácidos ($C_n < C_9$) e dicarbonilos (C_2 e C_3) (figura 1.11). Segundo o mesmo estudo, estes compostos representaram entre 5 e 20 % do COSA em Tóquio, o qual foi determinado utilizando um

analisador de TOC dissolvido (*total organic carbon*). Os homólogos predominantes foram uma vez mais os ácidos oxálico, succínico e azelaíco.

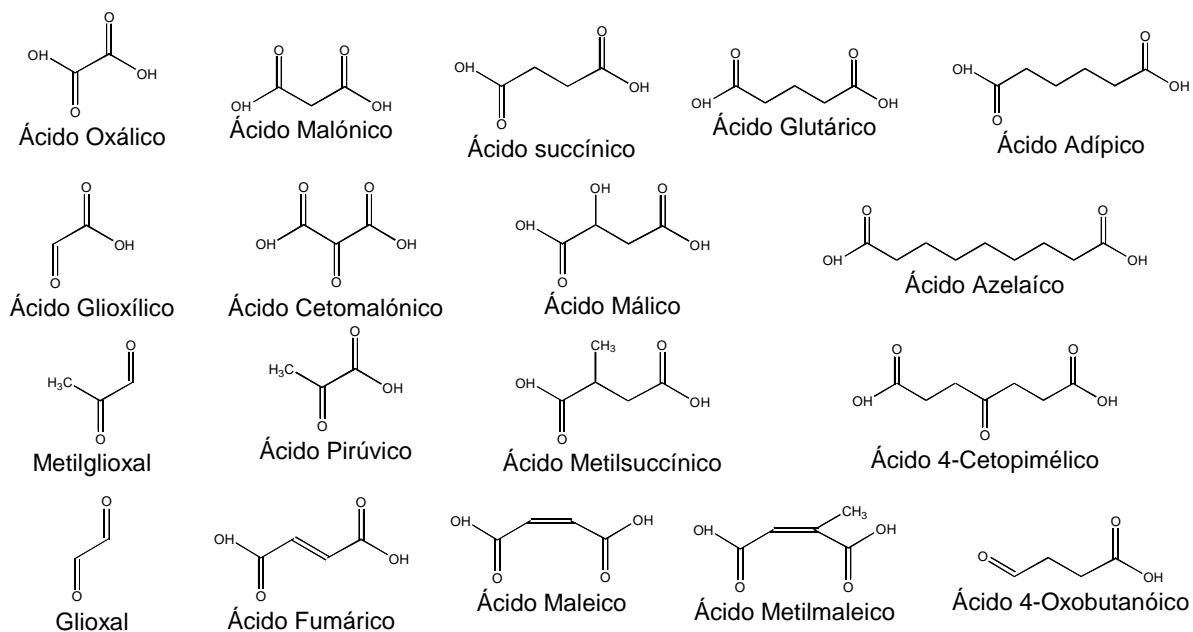


Figura 1.11 - Estruturas de alguns diácidos, oxoácidos e dicarbonilos detectados na atmosfera.

Os ácidos dicarboxílicos e oxocarboxílicos de baixo peso molecular foram ainda detectados em aerossóis de Los Angeles (Kawamura e Kaplan, 1987), da Antártida (Kawamura *et al.*, 1996b), do Ártico (Kawamura *et al.*, 1996a), de Singapura e da Indonésia (Narukawa *et al.*, 1999) e do Pacífico Norte (Kawamura e Sakaguchi, 1999). Nestes estudos, os diácidos mais abundantes foram o C₂ e o C₃ ou o C₄. Ainda segundo os mesmos estudos, a massa total de diácidos englobou entre 0,5 e 3,5 % da massa total de aerossol na Antártida, entre 1,5 e 9,1 % no Ártico, entre 2 e 8 % em Singapura e na Indonésia, e entre 0,03 e 0,8 % no Pacífico Norte.

Limbeck e Puxbaum (1999) determinaram diácidos em Viena, num cume alpino na Áustria, e numa reserva natural na África do Sul. Neste locais os ácidos oxálico, malónico e succínico voltaram a ser os mais abundantes. A metodologia utilizada difere de Kawamura e Ikushima (1993) pela extracção em três estágios com éter dietílico, para remover os compostos moderadamente polares, com uma solução aquosa 33 % de metanol em água, e com água ultra-pura. Os ácidos contidos no extracto combinado da segunda e terceira extracções sequenciais, foram convertidos em ésteres dipropílicos com BF₃/n-propanol.

Kerminen *et al.* (1999) extraiu aerossóis do Ártico, num único estágio, com água ultra-pura no banho de ultra-sons. Os diácidos com 5 átomos de carbono ou menos foram analisados por cromatografia iónica com gradiente, injectando volumes até 1000 µl numa coluna Dionex AS11. Os eluentes utilizados foram soluções aquosas de NaOH (0,4-25 mmol dm⁻³). Os quatro ácidos alcanodióicos medidos constituíram 1 a 3 % da massa das partículas com Dp < 2,3 µm. O ácido glutárico (C₅) foi o homólogo menos abundante.

Neusüss *et al.* (2000) determinaram ácidos dicarboxílicos com 6 átomos de carbono ou menos em extractos aquosos por electroforese capilar. O ácido oxálico foi o homólogo mais abundante, constituindo 0,5 a 1 % da massa total de aerossol. A electroforese capilar também foi usada por Krivácsy *et al.* (2001b) para determinar ácidos dicarboxílicos C₂ a C₄ e ácido fórmico na fase condensada. As determinações foram efectuadas num cume alpino na Suíça, numa localidade rural da Hungria e num posto costeiro remoto da Irlanda. O ácido oxálico foi o componente mais abundante e o único que foi detectado em todas as amostras. Em, média este ácido foi responsável por 50 a 70 % da massa de ácidos de baixo peso molecular detectados. No posto continental da Europa de Leste, as concentrações de ácido fórmico foram relativamente elevadas, e os níveis dos ácidos malónico e succínico foram comparativamente baixos. No posto costeiro o ácido malónico existiu em níveis comparáveis ao ácido oxálico, porém o ácido succínico não foi detectado nas amostras. A contribuição da concentração total de ácidos contribuiu em 11 % para o COSA na Irlanda, e em 3 a 4% nos postos continentais. Estes resultados são comparáveis aos obtidos por Sempéré e Kawamura (1994) em Tóquio (5-20 %).

Kawamura e Sakaguchi (1999) efectuaram uma análise de componentes principais com rotação varimax às 33 amostras de ácidos dicarboxílicos colhidas no Pacífico Norte. Deste modo foram obtidos 2 componentes principais, os quais abarcam 90 % da variância dos conjuntos de dados, correspondendo 52 % ao primeiro componente e 38 % ao segundo. Estes dois componentes parecem estar associados a duas fontes e/ou processos fotoquímicos diferentes.

O primeiro componente está associado aos diácidos C₅-C₁₀, os quais são provavelmente produzidos por fotooxidação de ácidos gordos insaturados e dos

seus produtos de reacção (e. g.: Kawamura e Gagosian, 1987; ver capítulo 3.2.5.5). Os ácidos precursores são abundantes na vegetação terrestre e no fitoplâncton marinho, e apresentam um teor elevado nas camadas superficiais dos oceanos. Os ácidos insaturados originam quase exclusivamente o ácidos C₉, porque possuem a dupla ligação na posição C₉ (Figura 1.12 a). Segundo Kawamura e Sakaguchi (1999), os compostos de cadeia mais curta poderão resultar da fotooxidação dos ácidos gordos semivoláteis produzidos na degradação dos ácidos insaturados.

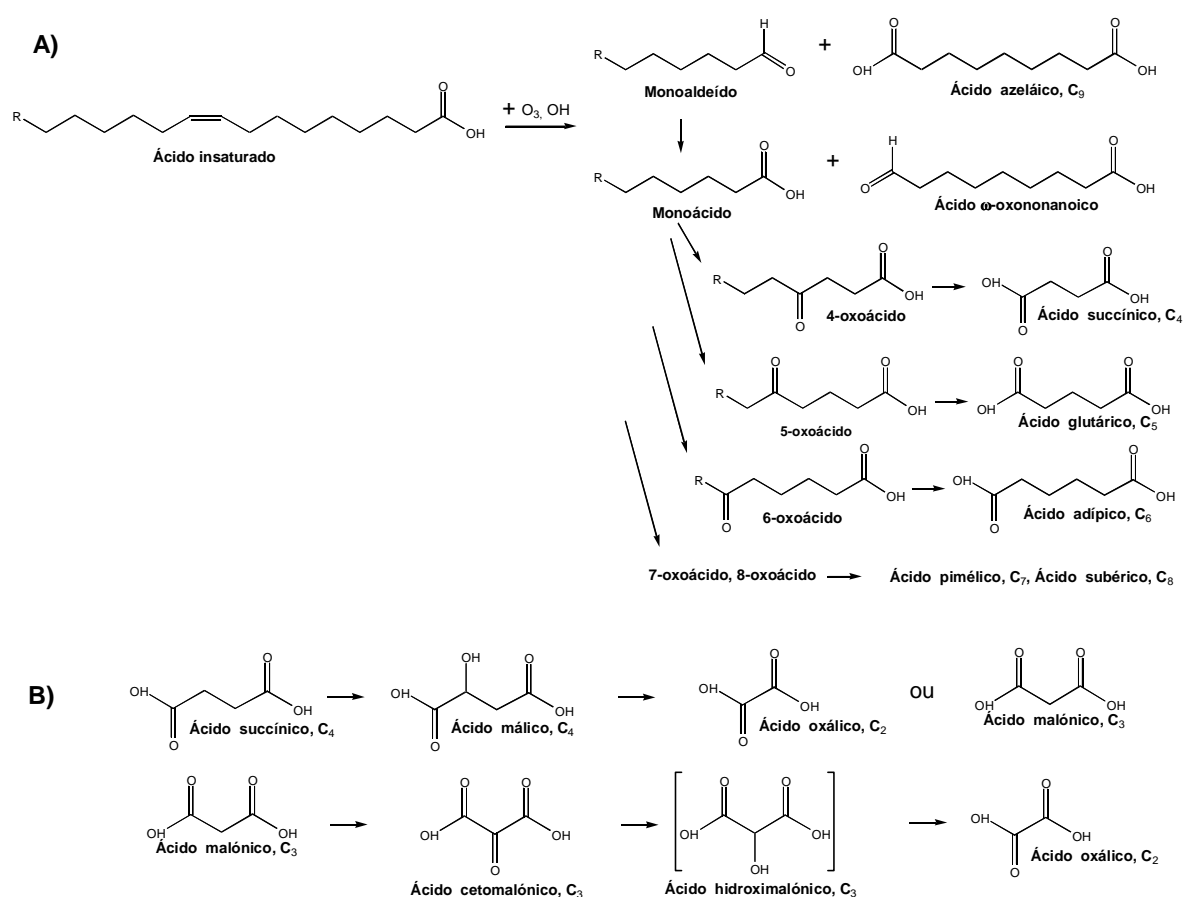


Figura 1.12 - Esquema reaccional para a produção de a) diácidos. C₄-C₉ e b) diácidos. C₂-C₃. (Adaptado de Kawamura e Sagakuchi., 1999; O ácido hidroximalónico não foi detectado na atmosfera, mas a sua existência é provável.)

O segundo componente da análise de Kawamura e Sakaguchi (1999) encontra-se melhor correlacionado com os diácidos C₂-C₄, o ácido málico (C₄) e o ácido ceto-malónico (C₃). De acordo com Kawamura e Ikushima (1993), os ácidos oxálico e malónico são provavelmente produzidos na atmosfera por fotooxidação

do ácido succínico, passando por compostos intermediários como os ácidos málico e ceto-malónico (Figura 1.12 b).

1.5.2.3 Compostos poliacídicos

Mukai e Ambe (1986) extraíram uma substância castanha, com características de solubilidade dos ácidos húmicos, da matéria particulada colhida numa área rural do Japão. Este material era insolúvel em DCM e metanol, solúvel em água em meio alcalino, e precipitava em meio ácido. As extracções com solventes foram efectuadas em Soxhlet e a extracção com uma solução aquosa de NaOH foi efectuada num banho de vapor. Após arrefecimento, a solução foi centrifugada e filtrada com uma membrana de *teflon* com poro de 0,5 μm . O sobrenadante filtrado foi acidificado com H_2SO_4 para precipitar a substância castanha. Como o procedimento de extracção utilizado é semelhante ao dos ácidos húmicos do solo, esta fracção foi designada por fracção de tipo húmico. Em paralelo procedeu-se à determinação de metais recorrendo a digestão ácida e emissão atómica em plasma. A substância castanha contribuiu em 0,6 a 3% para o carbono particulado total.

As características de eluição numa coluna cromatográfica com gel de permeação, calibrada com soluções de polietilenoglicol com massas moleculares entre 600 e 20000 UMA, sugerem que este material tem uma massa molecular na gama 500-10000 UMA. A título comparativo, na figura 1.13 apresentam-se as massas de alguns componentes dispersáveis na água. Análise por espectrofotometria de infravermelhos revelou que a substância de tipo húmico consistia em estruturas aromáticas policíclicas com cadeias laterais alifáticas, grupos hidroxilo, e grupos carbonilo ou carboxilo. Os espectros de infravermelhos foram comparados com espectros de ácidos húmicos de solo da zona, folhas mortas, fumos das queima de biomassa e fuligem do escape de automóveis. O espectro que apresentou mais semelhanças foi o do extracto dos fumos das queima de biomassa.

O alumínio é um componente importante e omnipresente no solo e é utilizado como marcador das partículas de solo. A razão entre as concentrações de potássio e ferro é um indicador da contribuição da combustão de matéria lenhosa

ou vegetal. A concentração da substância castanha não se correlacionava com a concentração de alumínio, e a razão de concentrações K/Fe na matéria particulada eram comparáveis às observadas na combustão de biomassa. Deste modo estes autores concluíram que a fonte mais provável para a substância acídica de elevado peso molecular era a queima de biomassa em actividades agrícolas.

	Diálise, osmose inversa	Ultra-filtração		0,45 µm	Microfiltração	
Tamanho (µm)	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹		1	10
Massa molecular (Dalton)	10 ²	10 ⁴	10 ⁶		10 ⁸	10 ¹⁰
	Compostos simples	Macromoléculas/colóides			Partículas em suspensão	
	← iões inorgânicos ou orgânicos hidratados, complexos, moléculas →	← Polihidroxi-complexos, polisilicatos, ácidos fúlvicos, ácidos gordos, polissacarídeos →			← Partículas minerais inorgânicas, microorganismos →	
			Hidróxidos metálicos, minerais de argila; ácidos húmicos, proteínas			
			Vírus			Bactérias, algas e fungos

Figura 1.13 - Tamanho e gama de massas de vários constituintes em meio aquoso. (Adaptado de Burba *et al.*, 1998)

Havers *et al.* (1998) também utilizaram uma solução de hidróxido de sódio para extrair os compostos de tipo húmico presentes em aerossóis rurais e urbanos da Alemanha, e num material de referência (NIST 1648 – matéria particulada urbana). Após neutralização com HCl, o material húmico foi purificado com uma coluna de permuta aniónica (DEAE-celulose), e convertido na forma ácida com uma coluna de permuta catiónica (DOWEX 50 WX 8). O extracto foi seco por congelamento ou num excicador com di-P₂O₅.

As massas moleculares foram determinadas por ultra-filtração com membranas de poliéter-sulfona com poro adequado para reter massas moleculares entre 1 e 100 kDalton. A generalidade dos compostos encontravam-se abaixo das 1000 UMA, sendo sido por isso considerados ácidos fúlvicos de baixo peso molecular. A caracterização dos grupos funcionais, efectuada por espectrofotometria de infravermelhos e por HNMR mostrou que as estruturas e grupos funcionais detectados eram semelhantes aos das substâncias húmicas terrestres e

aquáticas. Mais de 10 % do carbono orgânico pode ser atribuído a macromoléculas de tipo húmico e fúlvico.

Zappoli *et al.* (1999) efectuaram estudos com matéria orgânica particulada colhida numa zona rural da Hungria e numa zona industrializada de Itália, e utilizaram espectrofotometrias de infravermelhos e de fluorescência, e cromatografia de exclusão de massas (*size-exclusion chromatography*). Estes investigadores analisaram o espectros e cromatogramas da fracção de compostos de tipo húmico isolada do aerossol, e verificaram que estes eram semelhantes aos gerados por um padrão comercial de ácidos húmicos. Segundo este estudo, 2 a 11 % das partículas com $D_p < 1,5 \mu\text{m}$ são compostos macromoleculares, os quais são uma fracção importante do COP (10 – 29 %) e do COSA (21 - 55 %).

Facchini *et al.* (1999) separaram os compostos de tipo húmico por cromatografia de exclusão de massas e concluíram que as macromoléculas húmicas abarcavam fracções consideráveis do carbono orgânico dissolvido na água de nevoeiro (14 – 39 %) e do COSA (40 – 67 %). No mesmo estudo, verificou-se que 42 % do carbono orgânico solúvel em água presente no sistema aerossol-nevoeiro estava dissolvido na água do nevoeiro. Zappoli *et al.* (1999) e Facchini *et al.* (1999) atribuíram tentativamente a origem dos compostos de tipo húmico à queima de biomassa, com base nas propriedades higroscópicas dos aerossóis resultantes da queima de biomassa, e com base nos níveis elevados de levoglucosano detectados nos aerossóis e na água dos nevoeiros.

A metodologia utilizada por Decesari *et al.* (2000) para caracterizar o COSA (descrita no capítulo 1.5.2.1) é complexa e laboriosa, e a sua aplicação à análise de conjuntos grandes de amostras é difícil. Decesari *et al.* (2001) propuseram uma nova metodologia simplificada baseada na análise por HPLC. As amostras foram agrupadas em quatro períodos com concentrações de carbono total semelhantes e aproximadamente coincidentes com as estações do ano. Os extractos aquosos de todas as amostras foram fraccionados por cromatografia de permuta iónica obtendo-se as 3 fracções identificadas por Decesari *et al.* (2000), as quais são: compostos neutros ou básicos, ácidos mono e dicarboxílicos, e compostos poliacídicos. Em cada período foi escolhida uma amostra, e essas quatro foram analisadas por HNMR de acordo com a metodologia anteriormente

proposta. A distribuição relativa das unidades estruturais e grupos funcionais foi semelhante ao que tinha sido observado por Decesari *et al.* (2000).

Cada uma das três fracções das quatro amostras foi ainda analisada quanto ao seu conteúdo em carbono orgânico dissolvido num analisador de TOC. As áreas cromatográficas obtidas para cada fracção e o respectivo conteúdo em carbono foram utilizados para obter factores de resposta empíricos para cada fracção e estação do ano. Como o detector de ultravioleta utilizado exhibe uma extensa gama de linearidade, os factores de resposta foram utilizados directamente para converter as áreas de cada fracção em concentrações de carbono.

Decesari *et al.* (2001) verificou que as 3 fracções se encontravam presentes em todas as amostras, e que a sua variação temporal era semelhante, exibindo máximos no Inverno e mínimos no Verão. Os compostos poliacídicos, nos quais se incluem as espécies de tipo húmico, foram em geral a classe mais abundante durante todo o ano. Apenas no Verão se verificou a dominância dos ácidos mono e dicarboxílicos. A soma das 3 fracções contabilizou 87 % do COSA. Decesari *et al.* (2000) apenas tinham conseguido atribuir estruturas e grupos funcionais a 77 % do carbono orgânico dissolvido numa amostra de água de nevoeiro.

Estudos efectuados por Krivácsy *et al.* (2000), envolvendo a análise de extractos aquosos e água de nevoeiros da referida região italiana por cromatografia de exclusão de massas e electroforese capilar, confirmaram uma vez mais que uma fracção importante do COSA é composto por poliácidos parcialmente aromáticos, os quais têm características de migração e retenção semelhante ao das substâncias húmicas. Numa segunda fase, o detector de ultravioleta utilizado na cromatografia foi substituído por um *diode array* em paralelo com um espectrómetro de massa. A análise por espectrometria de massa revelou que o carbono orgânico dissolvido na água do nevoeiro inclui uma mistura complexa de componentes que geram iões negativos na gama m/z 50 a 500. Neste estudo, observou-se que o carbono orgânico solúvel em água se encontrava igualmente repartido entre a água do nevoeiro e o aerossol intersticial. Este resultado é comparável ao obtido por Facchini *et al.* (1999).

Krivácsy *et al.* (2001a) caracterizaram globalmente a natureza química dos compostos orgânicos solúveis em água de um cume alpino na Suíça. Porções de

filtro foram extraídas com 50 ml de água ultra-pura, e os extractos foram concentrados a até 5 ml por evaporação a 40 °C. A matéria orgânica foi separada em três fracções por extracção em fase sólida em dois estágios, utilizando 200 mg de sílica-C₁₈ (apolar) como adsorvente. Antes de serem utilizadas, as colunas de sílica foram activadas eluindo 2 ml de metanol, e os vestígios do álcool foram removidos com 25 ml de água. O extracto foi passado pela primeira coluna, e o efluente, depois de acidificação, foi passado pela segunda coluna. Os compostos retidos nas colunas foram eluidos com metanol e as soluções combinadas. Em princípio, como foi utilizada uma coluna apolar, os compostos retidos são pelo menos em parte hidrófobos, enquanto os não retidos serão os mais hidrófilos. Medindo o pH da solução original e do efluente da primeira coluna, Krivácsy *et al.* (2001a) detectaram uma redução na acidez, a qual indicou que os compostos retidos poderiam ser acídicos.

Krivácsy *et al.* (2001a) estudaram a estrutura da fracção eluída com metanol. A análise elementar do extracto combinado dos compostos retidos mostrou um elevado conteúdo em oxigénio (O/C = 0,55 mol/mol). Por espectroscopia de infravermelhos, confirmou-se a presença de grupos carboxilo em grande número e a natureza acídica dos compostos. Os resultados da electroforese capilar revelaram que apenas a fracção retida e eluída com metanol é iónica e que a fracção mais hidrófila não retida é neutra. Os resultados obtidos por ultra-filtração e HPLC-MS mostraram que as massas moleculares dos compostos acídicos não retidos variam entre 50 e 500 UMA. As massas obtidas são comparáveis às massas moleculares dos ácidos fúlvicos de menor massa molecular. A repetição de todo o procedimento analítico com uma material de referência contendo ácidos fúlvicos indicou que as duas colunas retinham a totalidade dos ácidos fúlvicos, e que as sua análise elementar e acidez condiziam com os compostos acídicos da amostra. A separação em componentes individuais não foi possível, tanto por HPLC, como por electroforese capilar, o que indica a presença de um elevado número de espécies quimicamente semelhantes, mas não idênticas. A contribuição de ambas as fracções perfaz 50 % do COSA.

Krivácsy *et al.* (2001b) aplicaram o procedimento descrito a amostras de uma área rural da Hungria e de um local costeiro e remoto na Irlanda. As espécies de

tipo húmico não foram detectadas na Irlanda, o que levou os autores a concluir que os compostos húmicos deveriam ser mais típicos de zonas continentais. Esta fracção orgânica contribuiu em 55 a 60 % para o COSA na Hungria.

Ao longo desta exposição mostrou-se que alguns autores relacionaram a presença de compostos de tipo húmico na atmosfera com a combustão da biomassa. O material carbonáceo mais condensado presente na atmosfera, e que resulta das actividades de combustão (Seinfeld e Pandis, 1998), é o carbono elementar, também designado por carbono negro (CN) devido à sua cor. Todas as formas de CN emitidas por motores a gasolina e pela descarga eléctrica de eléctrodos de grafite (Weingartner *et al.*, 1995), bem como as produzidas por combustão de n-hexano (Smith e Chughtai, 1995; Decesari *et al.*, 2002) são hidrófobas. Weingartner *et al.* (1995) encheram um saco de 1,5 m³ apropriado para amostragens, com os gases de exaustão de um motor a gasolina, diluídos 7 vezes. Não se adicionaram outros gases, e o interior do saco permaneceu completamente escuro. A análise das propriedades higroscópicas das partículas, com um analisador de mobilidade diferencial, evidenciou um acréscimo na higroscopicidade das partículas envelhecidas no saco.

Num estudo posterior (Weingartner *et al.*, 1997), verificou-se que as partículas emitidas por motores diesel expostas a 0,4 ppm de ozono eram mais higroscópicas que as partículas frescas. A formação de grupos carbonilo, hidroxilo e/ou carboxilo na superfície dos carbono negro e/ou nos compostos adsorvidos foi apontada como uma explicação possível. Smith e Chughtai (1995 e 1997) oxidaram fuligem da combustão de n-hexano com ozono. A utilização de várias técnicas analíticas, em especial a espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FT-IR), permitiu concluir que a fuligem de hexano fresca é gráfica, e que apresenta poucos grupos funcionais oxigenados na periferia. Uma das reacções mais importantes que ocorre à superfície da fuligem é a formação de grupos carboxilo, cuja presença foi confirmada por FT-IR. Parte desta fuligem oxidada é solúvel em meio aquoso. As reacções de oxidação e solubilização encontram-se esquematizadas na figura 1.14. A dissolução em água gera um abaixamento do pH, o qual sugere que a dissociação dos grupos carboxilo está na base da solubilização. A análise de espectros de FT-IR das

fracções solúvel e insolúvel da fuligem, (solubilizada numa solução de NaOH), confirmou este mecanismo de dissolução.

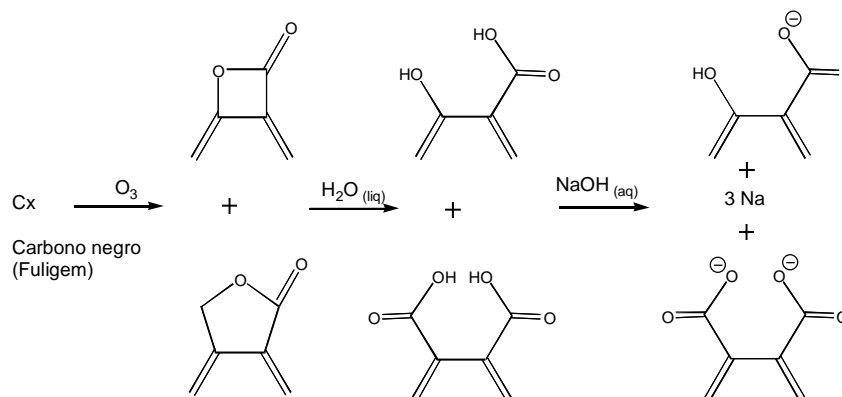


Figura 1.14 - Esquema da oxidação e da solubilização do carbono negro. (Smith e Chughtai, 1995).

Decesari *et al.* (2002) oxidaram fuligem da combustão de n-hexano com 12200 ppm de O_3 . Em concordância com os estudos de Smith e Chughtai (1995), após 15 minutos de reacção a massa de COSA na fuligem aumentou desde valores próximos de zero para cerca de $35 \mu gC/mg$. A análise efectuada à fuligem oxidada pelo método de Decesari *et al.* (2000) apenas detectou compostos na fracção dos compostos poliacídicos, ou seja na fracção das macromoléculas húmicas. Assim, estes investigadores sugeriram a oxidação do carbono negro na atmosfera como fonte secundária dos compostos de tipo húmico.

1.6 Âmbito do estudo efectuado

A Universidade de Aveiro desenvolveu e adaptou uma técnica analítica termo-óptica que permite diferenciar com precisão o carbono negro e o carbono orgânico, tendo-se já realizado alguns trabalhos relacionados com os aerossóis de carbono e enxofre (e. g.: Pio *et al.*, 1996a e b) e compostos de enxofre biogénicos (Cerqueira e Pio, 1999). Adicionalmente tem-se efectuado a caracterização de orgânicos extraíveis com solventes orgânicos por GC-MS (e. g.: Alves, 2001). Os estudos de caracterização do aerossol carbonoso efectuados por outros investigadores têm incidido principalmente nos compostos primários emitidos em zonas urbanas e extraíveis com solventes orgânicos (e. g.: Hildemann *et al.*, 1991; Rogge *et al.*, 1993; Zheng *et al.*, 1997; Azevedo *et al.*, 1999; Didyk *et al.*, 2000). Em matéria de compostos polares e produtos de oxidação, ainda subsistem algumas lacunas que é importante colmatar para compreender melhor o papel dos compostos biogénicos na química da atmosfera e o papel dos compostos solúveis em água no processo de formação das nuvens.

Os vários estudos de aerossóis de carbono integrados nesta tese foram conduzidos de acordo com as linhas traçadas pelo projecto IGLO (PRAXIS/ 3/ 3.2/ EMG/ 1949/ 95) financiado pelo Programa Praxis XXI da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e pelo projecto OSOA (EVK2-CT-1999-00016) financiado pela Comissão Europeia. Nos objectivos do projecto IGLO estava incluída a monitorização de componentes dos aerossóis com efeito no clima (carbono negro e orgânico) no ar marítimo na costa portuguesa e nos Açores. No projecto OSOA procurou-se identificar e quantificar produtos característicos de oxidação de compostos orgânicos voláteis com origens biogénica e antropogénica existentes na fase particulada (Marcadores moleculares). Paralelamente pretendia-se medir as concentrações de componentes primários e de carbono particulado para possibilitar a realização de um balanço mássico ao carbono. Também se ambicionava o desenvolvimento de um sistema para a remoção de oxidantes durante a amostragem dos aerossóis secundários a elevado caudal.

As colheitas de matéria particulada foram efectuadas em diferentes regiões da Europa e Oceano Atlântico, incluindo zonas rurais, zonas urbanas, regiões

costeiras e áreas remotas, com e sem separação por tamanhos utilizando amostradores de levado caudal e impactores em cascata, de modo a permitir uma caracterização da variação espacial do carbono particulado, em especial o carbono orgânico solúvel em água.

Procedeu-se à determinação da concentração mássica das partículas em suspensão, à montagem de um novo sistema de análise de carbono pelo método termo-óptico e à medição dos níveis de carbono negro e de carbono orgânico nos aerossóis. Os dados obtidos foram utilizados para calcular a contribuição da fracção primária e secundária na composição do carbono orgânico. Participou-se em estudos interlaboratoriais para comparação de técnicas de análise de carbono e fizeram-se estudos de factores que afectam o desempenho da técnica termo-óptica, como o programa de temperatura utilizado e a presença de material celulósico no aerossol.

Desenvolveu-se uma técnica para a extracção do carbono orgânico solúvel em água, a qual, no principio, foi utilizada individualmente e mais à frente serviu como complemento de uma técnica de extracção com um solvente orgânico. Efectuaram-se comparações entre o carbono extraído com diclorometano num balão com refluxo ou num Soxhlet. Adaptaram-se técnicas para a secagem da água e do diclorometano antes da análise do carbono dos extractos, e compararam-se os resultados obtidos. Os compostos extraídos sequencialmente com diclorometano e com água foram identificados e quantificados por GC-MS.

Na discussão dos resultados (Capítulo 3), faz-se uma avaliação da importância relativa do carbono orgânico solúvel em água na composição do aerossol. A solubilidade do carbono orgânico em água foi relacionada com as suas propriedades térmicas e com a natureza dos grupos funcionais existentes nas moléculas orgânicas. Combinaram-se os resultados obtidos na especificação dos compostos orgânicos e nos vários tipos de análise de carbono de modo a fazer um balanço mássico ao aerossol carbonoso. Discutiram-se as fontes e outros factores que afectam a composição do aerossol. Identificaram-se compostos orgânicos resultantes de transformação gás/partícula e compostos orgânicos solúveis em água, que podem aumentar a capacidade das partículas para actuarem como NCN.

2 Procedimento Experimental

O trabalho experimental envolveu a realização de várias campanhas de amostragem em locais da Europa e a análise laboratorial das amostras obtidas, no âmbito de vários projectos de investigação, nomeadamente o projecto IGLO no período anterior a 2000 e o projecto OSOA no período posterior. Descrevem-se as metodologias de campo e laboratoriais utilizadas, e algumas determinações matemáticas aplicadas no tratamento e interpretação dos resultados.

2.1 Colheita de amostras

2.1.1 Amostradores utilizados

Para colheita dos aerossóis analisados durante a preparação da presente dissertação foram utilizados amostradores de elevado caudal (*high-volume samplers*), munidos, normalmente, de cabeças de pré-separação de partículas com diâmetro aerodinâmico equivalente superior a 10 μm (PM10). Este amostrador é normalmente operado a um caudal de 1,13 $\text{m}^3\text{min}^{-1}$ e o aerossol é recolhido em filtros com 25,4 por 20,3 cm. Juntamente com o porta-filtros utilizou-se uma moldura de *teflon* para concentrar a amostra num área com 15 por 16,5 cm. Esta modificação facilita a determinação do carbono particulado pelo método termo-óptico.

Em conjunto com este amostrador podem-se utilizar impactores em cascata, os quais permitem separar o aerossol entre 2 a 7, fracções dependendo do número de pratos de separação e do caudal utilizado. Os diâmetros de corte de cada

prato são os indicados na tabela 2.1. As fendas, que possibilitam a passagem do ar através dos pratos, são colocadas desfasadas para provocar os desvios no escoamento necessários à impacção das partículas. As várias fracções de aerossol são recolhidas em filtros com 17,8 por 15,2 cm, com 10 fendas que permitem a passagem do ar amostrado.

Tabela 2.1 – Características dos impactores em cascata Sierra 236 (Sierra, 1982).

N.º do prato de separação	1	2	3	4	5	6
N.º de fendas	9	10	10	10	10	10
Diâmetro de corte a 1,13 m ³ min ⁻¹ (µm)	7,2	3	1,5	0,95	0,49	---
Diâmetro de corte a 0,56 m ³ min ⁻¹ (µm)	10,2	4,2	2,1	1,3	0,69	0,39

As amostras foram recolhidas em filtros de fibra de quartzo Whatman QM-A, os quais se mantêm inalterados até temperaturas da ordem dos 1000 °C. Os filtros contêm quantidades variáveis de compostos orgânicos e inorgânicos, as quais são um contribuinte importante para o branco das amostras. Especialmente quando as quantidades amostradas são pequenas, há toda a conveniência em eliminar os compostos existentes nos filtros. Para remoção dos compostos orgânicos, os filtros foram previamente calcinados numa mufla a 500 °C durante pelo menos 4 horas.

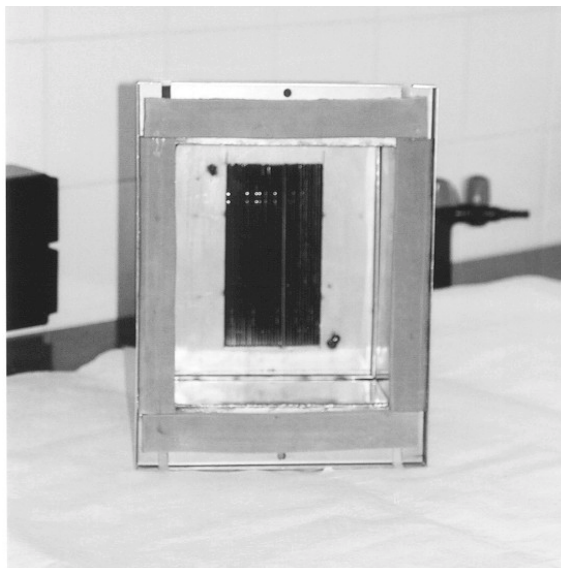
2.1.2 Remoção de interferentes

Em atmosferas de fundo a colheita de aerossóis com separação por tamanhos implica o prolongamento do período de amostragem até 2 dias ou mais. Nestas condições as alterações da composição do aerossol amostrado, as quais resultam da oxidação dos compostos orgânicos, são mais notórias. Por isso considerou-se conveniente o desenvolvimento de um dispositivo para efectuar a remoção prévia dos oxidantes do ar amostrado, e eventualmente dos compostos orgânicos voláteis.

Para este fim procedeu-se ao dimensionamento e construção de um protótipo de um *denuder* a acoplar a um amostrador de elevado caudal. O dimensionamento foi efectuado de acordo com o procedimento descrito por Possanzini *et al.* (1983), para um caudal de 1,13 m³min⁻¹, uma eficiência de 98 % e um número de Reynolds de 500.



a) Núcleo central



c) Vista inferior



b) Vista lateral



d) Montagem para testar a eficiência

Figura 2.1 – Protótipo de *denuder* de elevado caudal para remoção de oxidantes.

O Denuder era composto por 2 partes: um núcleo central com 30 placas de aço inoxidável (16 × 30 cm) espaçadas de 2 mm (figura 2.1.a); e um abrigo exterior do mesmo material. O núcleo era inserido na cavidade superior do abrigo (figura 2.1.b), existindo ainda uma cavidade inferior para permitir o uso de impactores em

cascata e permitir o escoamento sem mudanças abruptas de direcção (figura 2.1.c).

O *denuder* foi testado medindo as concentrações de ozono à entrada e à saída, tendo para esse efeito sido montado numa sala onde se variou a concentração de ozono utilizando um analisador de NO_x sem filtro de carvão activado à saída (figura 2.1.d). Fizeram-se experiências com soluções aquosas de KI e NaNO_3 , e suspensões de MnO_2 e MnO_2 activado, em acetona, tendo-se escolhido a suspensão de MnO_2 activado em acetona. O KI libertava iodo, enquanto o NaNO_3 e o MnO_2 não se revelaram suficientemente eficientes. O MnO_2 activado apresentou os melhores resultados, com uma eficiência média de 80 %, como se ilustra na figura 2.2.

Durante a realização dos testes houve a suspeita de que se libertavam partículas de MnO_2 activado das paredes do *denuder*. Para verificar esta ocorrência, acrescentou-se um filtro de fibra de quartzo à entrada do sistema para filtrar as partículas atmosféricas que também tendem a apresentar uma cor escura. A colocação de um outro filtro à saída evidenciou o desprendimento de partículas do *denuder*. Para tentar proceder à remoção destas partículas colocou-se um impactor com um diâmetro de corte de $7,2 \mu\text{m}$ a jusante do sistema. De seguida verificou-se que a generalidade das partículas o atravessavam, e que desta forma a sua remoção não era possível.

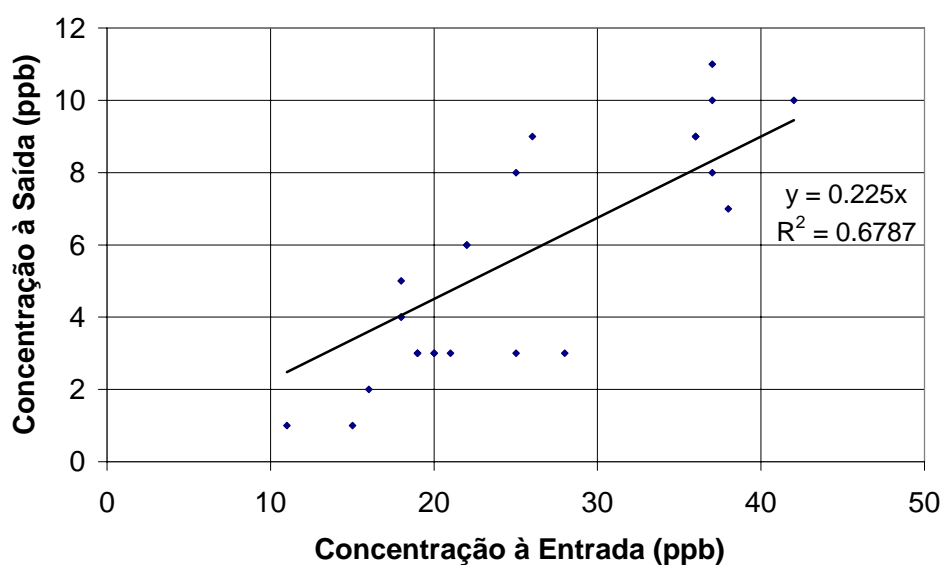


Figura 2.2 – Relação entre as concentrações de ozono à entrada e à saída do *denuder*, utilizando MnO_2 como revestimento interno.

Por fim tentou-se a utilização de agentes adesivos sem um resultado satisfatório. Testou-se a utilização de óleo de silicone, mas apesar de o seu ponto de ebulição ser elevado, verificou-se que, mesmo à temperatura ambiente, este contamina o filtro colocado a jusante. Aquecendo película aderente a 150 °C com MnO₂ activado aplicado à superfície, apenas se verifica adesão da película ao aço. Como não foi possível efectuar a remoção de oxidantes sem adicionar um novo erro de amostragem a utilização do *denuder* foi abandonada.

2.1.3 Locais de amostragem

A colheita de amostras realizou-se nos doze locais indicados na figura 2.3. Os períodos de amostragem e as determinações efectuadas em cada local encontram-se indicadas na tabela 2.2. Em alguns locais amostraram-se aerossóis separados por classes de diâmetro aerodinâmico. No Areão e em Alfragide operou-se o amostrador com impactor em cascata a 1,13 m³min⁻¹ separando-se as partículas em 6 fracções, em Melpitz e Hyytiälä o caudal foi de 0,56 m³min⁻¹ obtendo-se 7 fracções. Na Terceira as amostras foram separadas em duas fracções: fina (D_p < 0,95 µm) e grosseira (0,95 < D_p < 10 µm). A composição orgânica de uma parte das amostras recolhidas na Giesta, na terceira campanha de Alfragide, em Aveiro e na primeira campanha de Hyytiälä foi determinada por Alves (2001) e Alves *et al.* (2002).

Em Aveiro, a recolha de amostras efectuou-se no *Campus Universitário*, no topo do edifício dos laboratórios do Departamento de Ambiente e Ordenamento (40° 39' N, 8° 39' W). Trata-se de uma zona na periferia da cidade, a 10 km da costa, sob influência do mar, da cidade e de vias de comunicação como o IP5. A duração das amostragens foi de 24 horas.

A campanha da Giesta realizou-se junto à povoação com o mesmo nome, cerca de 20 Km a sudeste de Aveiro (40° 32' N, 8° 31' W). A amostragem decorreu numa zona agrícola sobre um abrigo de uma bomba de rega com 1,5 m de altura. Os filtros foram trocados às 8:00, 14:00 e 20:00. Outras possíveis influências são zonas de pinhal e eucaliptal, e vias de comunicação como a A1. Esta amostragem realizou-se no âmbito do projecto AEROBIC (ENV4-CT95-0049) financiado pela Comissão Europeia.

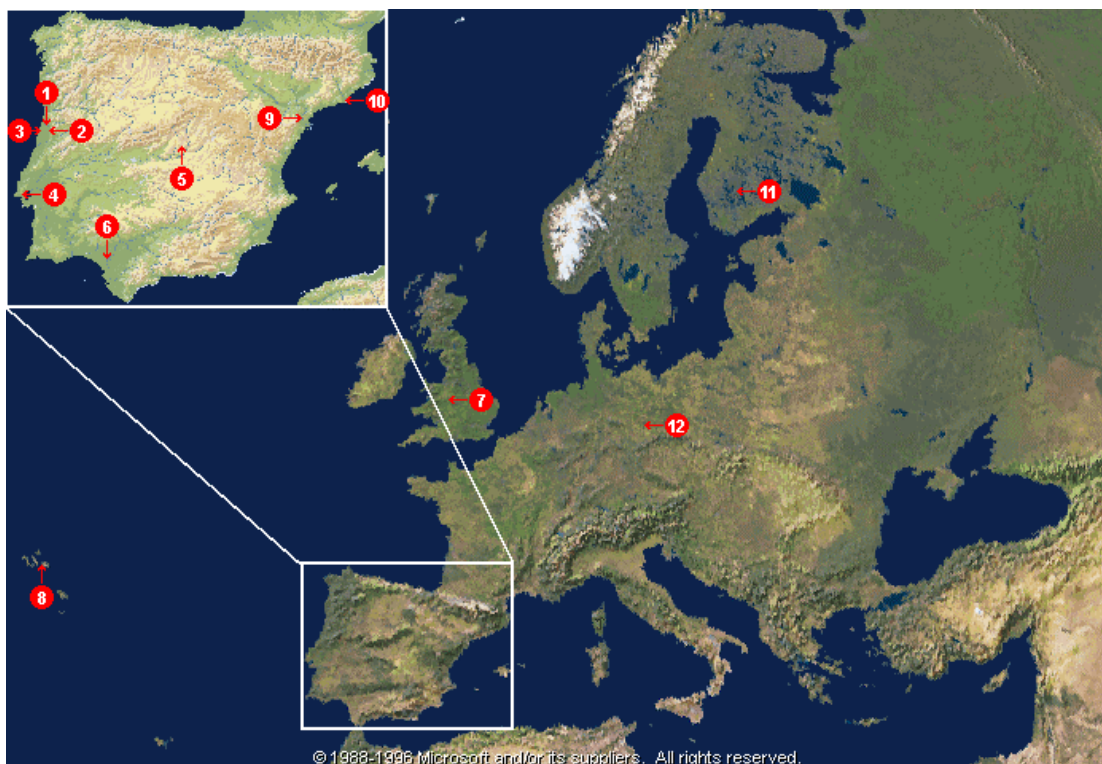


Figura 2.3 – Localização dos postos de amostragem considerados no presente estudo.

Tabela 2.2 – Períodos de amostragem e determinações efectuadas em cada local.

Local	Período de amostragem	[PM10]	[CN], [COP]	[COSA]	[COED], [COEA]	[Orgânicos]
1 Aveiro (Portugal) – Suburbano	13 a 21/7/99	✓	✓	✓	<i>B</i>	
2 Giesta (Portugal) – Rural	26/7 a 2/8/97	✓	✓			
3 Areão (Portugal) – Rural, Costeiro	16 a 28/3/98	✓	✓	✓		
	23 a 29/6/98	✓	✓	✓		
	27/9 a 1/10/99	✓	✓	✓		
4 Alfragide (Portugal) – Urbano	10 a 18/11/98	✓	✓	✓		
	19 a 23/7/99	✓	✓	✓		
	29/6 a 6/7/00	✓	✓	✓	<i>B</i>	
5 Madrid (Espanha) – Suburbano	30/7 a 2/8/98		✓	✓		
6 Doñana (Espanha) – Floresta	23 a 30/9/98		✓	✓		
7 Birmingham (Reino Unido) – Urb.	3 a 22/9/99		✓	✓		
8 Terceira (Portugal) – Oceânico	9/7/99 a 29/2/00	✓	✓	✓		
9 Monagrega (Espanha) – Rural	17/6/99 a 4/5/00	✓	✓			
10 Barcelona (Espanha) – Urbano	17/6/99 a 4/5/00	✓	✓			
11 Hyytiälä (Finlândia) – Floresta	27 a 29/6/00	✓	✓	✓	<i>B</i>	
	1 a 16/8/01	✓	✓		<i>S</i>	✓
12 Melpitz (Alemanha) – Rural	19/4 a 5/5/01	✓	✓		<i>S</i>	✓

PM10 – matéria particulada com $D_p < 10 \mu\text{m}$; CN – carbono negro; COP – carbono orgânico particulado; COSA – carbono orgânico solúvel em água; COED – carbono orgânico extraível com diclorometano; COEA – carbono orgânico não extraível com diclorometano e extraível com água; ✓ – Medição efectuada; *B* – Extração efectuada num balão com refluxo; *S* – Extração efectuada num Soxhlet.

A estação de amostragem do Areão localiza-se a cerca de 20 Km a sudeste de Aveiro a escassas centenas de metros da linha de costa (40° 30' N, 8° 47' W). A zona apenas é acessível com um veículo todo-o-terreno e encontra-se parcialmente coberta por arbustos e pinheiros rasteiros. As habitações e estradas mais próximas distam 1 e 2 km, respectivamente. As colheitas foram efectuadas no topo de uma torre de 10 m de altura. Os períodos de amostragem utilizados da primeira à terceira campanha foram de 72, 48 e 24 horas.

A estação de qualidade do ar situada nas imediações do Laboratório de Referência da DGA, junto ao nó da Buraca e ao Parque Florestal de Monsanto serviu de pano de fundo para as amostragens realizadas em Alfragide (38° 47' N, 9° 12' W). No local efectuam-se medições em contínuo de concentração de poluentes gasosos e parâmetros meteorológicos. Durante a primeira campanha, utilizou-se o impactor em cascata apenas com o prato de diâmetro de corte 0,95 µm. As amostragens tiveram uma duração inferior a 12 horas, estendendo-se até 48 horas no caso de se utilizar o impactor com os cinco pratos de impacção. Na segunda campanha não se efectuou separação por tamanhos e amostrou-se durante períodos de 24 horas. Na terceira campanha realizaram-se amostragens em paralelo com impactor (24 horas) e sem impactor (mudanças às 2:00, 8:00, 12:00, 16:00 e 20:00).

O posto de amostragem da Terceira (Canada da Ajuda - Santa Bárbara) localiza-se na costa sudoeste da Ilha (38° 44' N, 27° 19' 'W). O local situa-se 50 m acima da superfície da água do mar e dista aproximadamente 1,5 Km da estrada principal. Os campos circundantes são maioritariamente vinhas e cerrados de milho, onde a actividade agro-pecuária é reduzida. As amostragens e medições de partículas foram realizadas por Rodrigues (2001). O período de amostragem utilizado foi de 96 horas.

A estação florestal de Hyytiälä (61° 85'N, 24° 28'E) situa-se na Finlândia, na região central de Juupajoki, 63 km a nordeste de Tampere e 230 km a norte de Helsinquia. A espécie de conífera dominante é *Pinus sylvestris*. No local efectuam-se medições em contínuo de concentração de poluentes gasosos e parâmetros meteorológicos. Durante a primeira campanha, as colheitas foram efectuadas ao nível do solo, sem cabeça de pré-separação PM10, e com períodos

de amostragem inferiores a 12 horas. Na segunda campanha realizaram-se amostragens em paralelo com impactor (48 horas) e sem impactor (12 horas, com mudanças às 8:00 e 20:00). Os amostradores foram instalados numa torre acima da copa das árvores, e nas amostragens separadas por tamanho não se utilizou cabeça de pré-separação (Figura 2.4).



a) Torre de amostragem b) Amostrador com impactor em cascata c) Amostrador com cabeça de pré-separação

Figura 2.4 – Panorâmica do posto de amostragem de Hyytiälä (Finlândia).

A estação de amostragem de Melpitz ($51^{\circ} 32'N$, $12^{\circ} 56'E$) situa-se na Alemanha, no estado da Saxónia, 50 km a nordeste de Leipzig, 70 km a noroeste de Dresden e 170 km a sul de Berlim. Na vizinhança situam-se terrenos agrícolas cobertos de erva e a pequena localidade que dá o nome à estação (Figura 2.5). A região é afectada pelas emissões antropogénicas da Europa Central. No local efectuam-se medições em contínuo de concentração de poluentes gasosos e parâmetros meteorológicos. Realizaram-se amostragens em paralelo com impactor (48 horas) e sem impactor (12 horas, com mudanças às 7:00 e 19:00). Os amostradores foram instalados ao nível do solo, e nas amostragens separadas por tamanho não se utilizou cabeça de pré-separação.



a) Amostradores de elevado caudal e torres para medição de gradientes verticais



b) Edifícios para abrigo de equipamento de medição e armazenamento de material

Figura 2.5 – Panorâmica do posto de amostragem de Melpitz (Alemanha).

As amostras de Madrid, Doñana, Monagrega, Barcelona e Birmingham foram obtidas no âmbito de Acções Integradas Luso-Espanholas e Luso-Britânicas. As amostragens tiveram a duração de 24 horas em todos estes locais. Em Madrid, as colheitas foram efectuadas numa localidade suburbana (Soto del Real) com 6000 habitantes. Doñana é um Parque Nacional no sul de Espanha cuja vegetação é maioritariamente arborícola. Monagrega situa-se nordeste de Espanha, nas proximidades de uma central termoelétrica a carvão. Em Barcelona, as colheitas foram efectuadas na zona de L'Hospitalet, onde se regista tráfego intenso. Da mesma forma, as amostras de Birmingham, provêm de uma zona com muito trânsito (Bristol Road), junto ao *Campus Universitário* de Edgebaston.

2.2 Métodos de determinação analítica

As determinações efectuadas em cada local encontram-se indicadas na tabela 2.2. Numa primeira fase, começou-se por proceder à determinação do conteúdo em carbono negro e carbono orgânico em vários locais. Sempre que possível procedeu-se à determinação da massa de partículas inaláveis e do carbono orgânico solúvel em água. Posteriormente, fizeram-se algumas experiências para avaliar a fracção de carbono orgânico obtida realizando extracções sequenciais com diclorometano e água, e quais os compostos orgânicos solúveis em água não extraídos pelo DCM.

2.2.1 Massa de partículas em suspensão

A concentração mássica de partículas atmosféricas foi determinada a partir da diferença de peso do filtro antes e após a amostragem. A pesagem foi efectuada a 50 % de humidade relativa numa balança Mettler PE 360 (precisão de $\pm 0,003$ g). Esta encontra-se dentro de uma caixa de madeira e perspex, cuja atmosfera se encontra em equilíbrio com uma solução saturada de nitrato de cálcio. Os filtros foram equilibrados na câmara durante várias horas antes da pesagem.

2.2.2 Carbono particulado

2.2.2.1 O método termo-óptico

A diferenciação analítica entre as fracções orgânica e elementar do carbono é um tópico de discussão que ainda não está esgotado. Durante a análise do carbono particulado, ocorre pirólise de uma parte do carbono orgânico, o qual, desta forma, se converte em carbono elementar. Na prática estes dois conceitos são operacionalmente definidos e dependem do método utilizado. A *medida* do carbono elementar obtida pelos métodos ópticos e termo-ópticos é habitualmente designada por carbono negro, pelo que se utilizará esta designação daqui para a frente. Para minimizar este problema, é recomendável que se meça a extensão da pirólise e se corrijam os valores obtidos.

O sistema termo-óptico de análise de carbono orgânico e carbono negro utilizado neste trabalho encontra-se representado na figura 2.6. Este analisador

foi desenvolvido na Universidade de Aveiro por Pio *et al.* (1994a) e baseia-se num modelo proposto por Huntzicker *et al.* (1982). Neste método, o enegrecimento resultante do pirólise e o branqueamento resultante da oxidação do carbono são monitorizados durante a análise utilizando sistemas de emissão (B e B2) e detecção de laser (B1). Os sinais de radiação, concentração de CO₂ e temperatura, provenientes respectivamente do transdutor (B4), do espectrofotómetro (C) e do controlador de temperatura (D), são adquiridos e processados num computador (F), utilizando um programa em Pascal desenvolvido por Castro (1997).

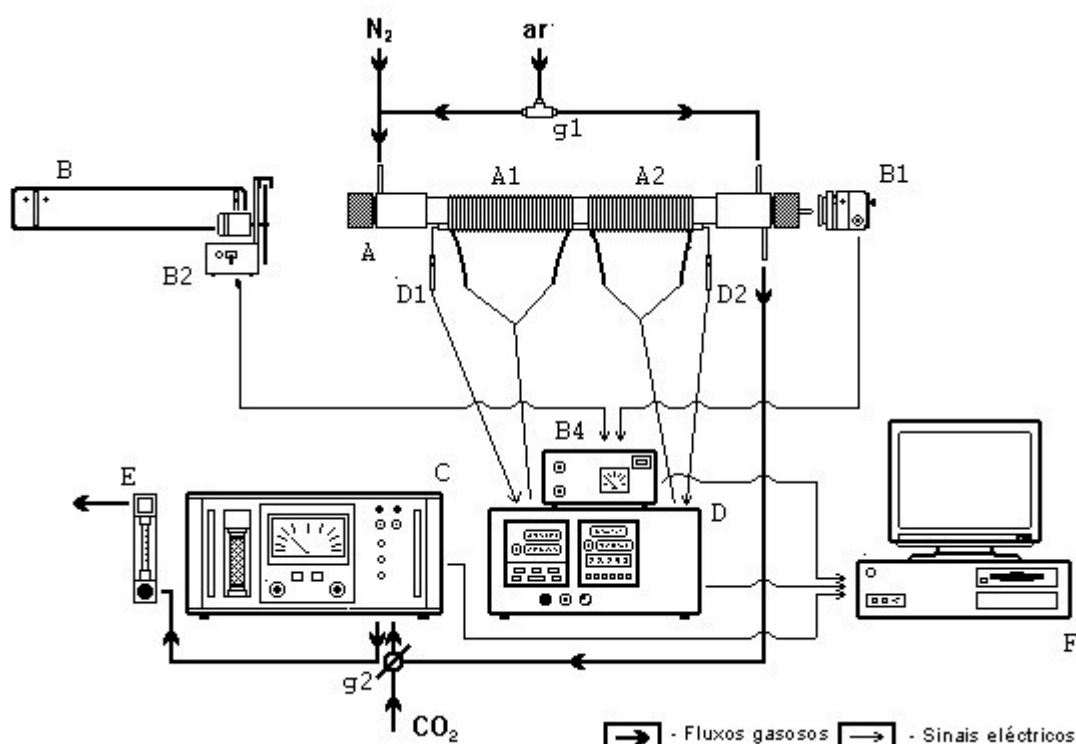


Figura 2.6 – Esquema do analisador de carbono pelo método termo-óptico (Adaptado de Castro, 1997). (A – Forno de quartzo; A1 – Zona de introdução da amostra; A2 – Zona com enchimento de óxido cúprico; B – Lãmpada Laser; B1 – Detector; B2 – Gerador de pulso; B4 – Transdutor; C – Espectrofotómetro de infravermelhos não dispersivo.; D – Controlador de temperatura; D1,D2 – Termopares; E – Rotãmetro; F – Computador; g1 – Electrovãlvula de três vias; g2 – Vãlvula de três vias.)

Posteriormente, e já no âmbito deste trabalho, procedeu-se à montagem de um segundo sistema para aumentar a capacidade de análise. Para esse efeito foi adquirido um segundo analisador de CO₂. O novo sistema apresentou inicialmente diferenças na ordem dos 12 % entre o valor obtido e o esperado. Posteriormente verificou-se que se tratava de um problema de matriz resultante da utilização de hélio na análise das amostras e de ar reconstituído na mistura de

calibração. Assim houve necessidade de aproximar as condições de análise das condições de calibração, e substituiu-se o hélio por azoto com resultados plenamente satisfatórios. Adicionalmente modificou-se o desenho dos fornos por forma a medir a sua temperatura no seu interior e não na parede exterior. Actualmente é possível utilizar ambos sistemas alternadamente, e arrefecer os fornos mais lentamente, prolongando a sua vida útil.

A análise é efectuada como a seguir se descreve. O forno de quartzo (A) possui uma zona acessível a partir do exterior e na qual se coloca a amostra (A1). Retiram-se 2 discos dos filtros amostrados e colocam-se num tubo que é introduzido no dentro do forno. Um dos discos é posicionado perpendicularmente ao comprimento do tubo para permitir o atravessamento do laser e o outro é encostado à parede. Admite-se que a pirólise ocorrida no disco que se encontra na vertical seja representativa de ambos os discos. A zona A2 destina-se a completar a oxidação dos compostos volatilizados ou parcialmente oxidados na zona A1. Deste modo, a zona A2 encontra-se permanentemente aquecida a 700 °C e possui o seu espaço preenchido com óxido cúprico, que actua como catalisador no processo de oxidação. No seio do óxido cúprico existe uma vareta de quartzo que permite a passagem do laser até ao detector (B1). O aquecimento de ambas as zonas do forno é programado utilizando um controlador de temperatura (D). O aquecimento é feito em estágios como se indica na figura 2.7, e de acordo com os programas apresentados na tabela 2.3.

A maioria das amostras apresentou tendência para pirolisar, e contrariou-se este fenómeno introduzindo 1/5 de ar na zona A1 durante os 2 primeiros estágios de aquecimento (até 150 °C e daí até 350 °C). Em amostras com pouca tendência para a ocorrência de pirólise introduziu-se apenas azoto na zona A1, desviando-se o ar para a zona A2. O difusor de ar existente na zona A2 possui as saídas de ar apontadas perpendicularmente ao escoamento principal, evitando assim o retorno de gases para a zona A1. A zona onde o ar é introduzido é controlada com a electroválvula g1. Nas amostras das 2 primeiras campanhas efectuadas em Alfragide o controlo da atmosfera da zona A1 não foi suficiente para promover a pirólise e contrariar o branqueamento prematuro do filtro. Por isso, neste caso, prolongou-se o tempo de análise nos estágios iniciais, utilizou-se 1/5 de ar na

zona A1 até 350 °C, e considerou-se que o carbono oxidado acima de 600 °C era elementar (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Programas de temperatura utilizados nas análises de carbono pelo método termo-óptico.

Tempo (minutos)		Temperatura programada na zona A1 (° C)	Atmosfera na zona A1	
Maioria dos locais	Alfragide (1ª e 2ª campanhas)		Maioria dos locais	Terceira, Birmingham, Alfragide (3ª campanha), Hyttiälä e Melpitz
0	0	150		
3	5	150	4% O ₂	
3	5	350	e 96% N ₂	
7	12	350		N ₂ puro
7	12	600		
9	19	600	N ₂ puro	
11	---	0		
11	---	400		
16	---	600	4% O ₂	4% O ₂
16	19	850	e 96% N ₂	e 96% N ₂
20	25	850		

Durante o terceiro estágio, no qual se aquece a temperaturas entre 350 e 600 °C, poderia ocorrer oxidação do carbono negro (Castro, 1997), por isso o aquecimento nesta gama de temperatura é sempre feito na presença de um gás inerte, sendo o ar introduzido na zona A2. Cada fracção de carbono libertada durante o primeiro, o segundo e o terceiro estágios é designada respectivamente por CO1, CO2 e CO3 (Figura 2.7).

No quarto estágio procede-se à oxidação de uma quantidade de carbono negro, a qual se admite ser equivalente ao carbono orgânico pirolisado durante análise (CP). A reintrodução do ar na zona A1 é precedida de um período de arrefecimento até 400 °C, e seguida de um aquecimento progressivo até 600 °C. Estes procedimentos permitem que a oxidação seja lenta e que a variação das propriedades ópticas da amostra seja mais gradual. Como se observa na figura 2.7, a radiação que atravessa o filtro colocado na vertical (linha vermelha) apresenta um decréscimo durante os 3 primeiros estágios, o qual resulta do enegrecimento do filtro provocado pela pirólise. Após a reintrodução do ar na zona A1, o processo de oxidação branqueia o filtro eleva a radiação transmitida até valores superiores ao valor inicial. Quando a radiação que atravessa o filtro atinge um valor idêntico ao inicial, considera-se que a fracção remanescente é

carbono negro. A oxidação do carbono negro completa-se no quinto estágio, no qual a temperatura se eleva até 850 °C.

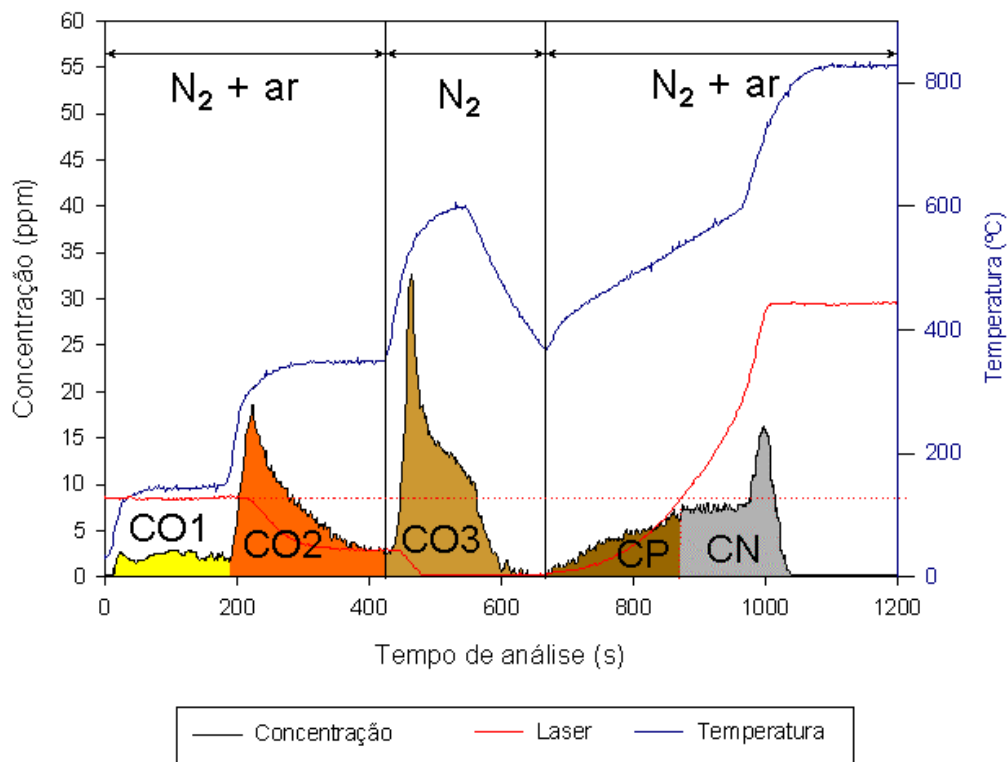


Figura 2.7 – Termograma típico da análise carbono pelo método termo-óptico.

Diariamente procedeu-se à calibração dos analisadores de CO₂. O acerto do zero foi efectuado com a mistura de gases utilizada na análise e o acerto do ganho foi efectuado com uma garrafa contendo 337 ppm de CO₂ em ar reconstituído. A selecção da corrente gasosa utilizada na calibração é efectuada manobrando a válvula g2. Periodicamente realizaram-se ensaios de recuperação do carbono total utilizando discos impregnados com soluções aquosas de hidrogenoftalato de potássio. As massas depositadas variaram entre 9 e 190 µgC. A recuperação obtida variou entre 96 e 102 %, sendo 98 % o valor mais frequente. Ambos os sistemas apresentaram resultados comparáveis. Os limites de detecção do COP e do CN foram determinados a partir do dobro dos desvios padrão observados nos filtros brancos. Os valores obtidos, considerando amostragens de 800 m³ (12 horas) foram respectivamente de 0,4 e 0,1 µgC m⁻³.

2.2.2.2 Ensaios com materiais celulósicos e de comparação interlaboratorial

Sendo a diferenciação analítica das fracções orgânica e elementar do carbono um tópico ainda em aberto, foram efectuados alguns trabalhos para estudar as limitações do método e para comparar o seu desempenho com o de outros métodos.

A celulose é um material orgânico não volátil, o qual se decompõe parcialmente durante a análise de carbono, enquanto o remanescente carboniza. A presença de materiais celulósicos na atmosfera foi confirmada por Kunit e Puxbaum (1996). No mesmo estudo a celulose constituiu menos de 2 % da massa total de partículas em suspensão na atmosfera de Viena. Para estudar o comportamento deste tipo de material durante a análise fizeram-se análises a pólen do milho, e a ramos e folhas de sobreiro.

O pólen foi raspado das folhas do milho para uma caixa de Petri. As folhas e ramos de sobreiro estavam disponíveis na sequência da quantificação da biomassa dos ramos utilizados na medição das emissões biogénicas. Numa primeira fase as folhas e ramos foram moídos num moinho de martelos. Posteriormente reduziu-se a dimensão de todos os materiais macerando-os num almofariz com um pouco de água. A adesão aos filtros de quartzo foi feita por filtração de suspensões aquosas numa unidade adequada. Os filtros foram analisados após secagem ao ar.

Na figura 2.8 apresentam-se termogramas típicos destas análises. Verifica-se que todos os materiais celulósicos apresentaram taxas de pirólise elevadas (40 a 50 % do carbono total). Huntzicker *et al.* (1982) obtiveram 45, 64 e 18 % de material pirolisado, respectivamente na análise de fibra de celulose, material foliar e pólen de ervas daninhas. Na análise do pólen a quantidade de carbono orgânico medida como carbono negro foi inferior a 1 %. As folhas e os ramos apresentaram resultados semelhantes entre si, observando-se que 10 % do material carbonoso é quantificado como carbono negro. Este carbono negro aparente detectado nas folhas e ramos secos é uma consequência da cor acastanhada da lenhina, a qual interfere com a monitorização da transmitância do filtro. A importância deste erro dependerá das proporções em que o material lenhino-celulósico, o CN e outras formas de COP ocorrem no aerossol.

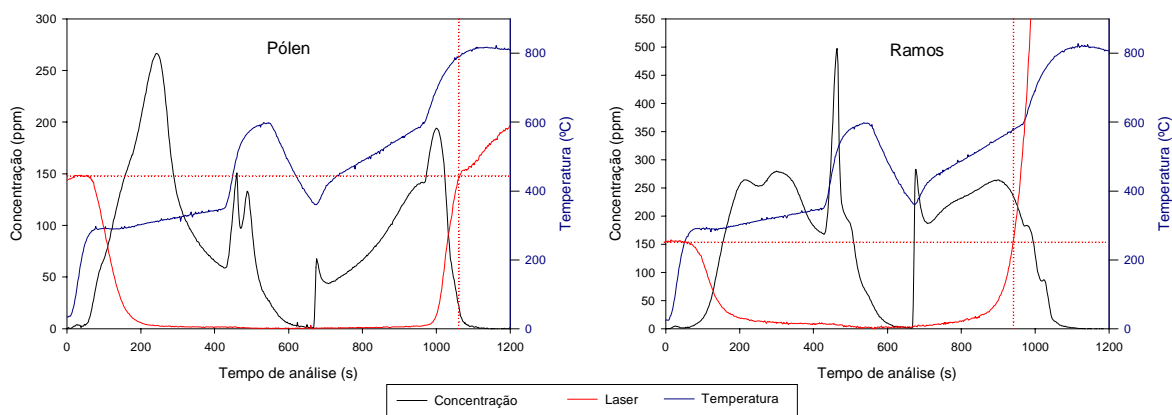


Figura 2.8 – Termogramas de análises efectuadas a materiais de natureza celulósica.

A Universidade de Aveiro, em conjunto com outros 16 laboratórios, participou numa experiência organizada pela Universidade Tecnológica de Viena para determinar quais os métodos que podem ser utilizados na determinação de carbono elementar em amostras urbanas. Para realizar a intercomparação distribuíram-se amostras urbanas colhidas em Berlim em 7, 8 e 10 de Novembro de 1998, as quais foram analisadas pelos laboratórios participantes. A título exemplificativo apresentam-se os resultados do dia 7 (figuras 2.9 e 2.10). A Universidade de Aveiro é o laboratório 12 TOT.

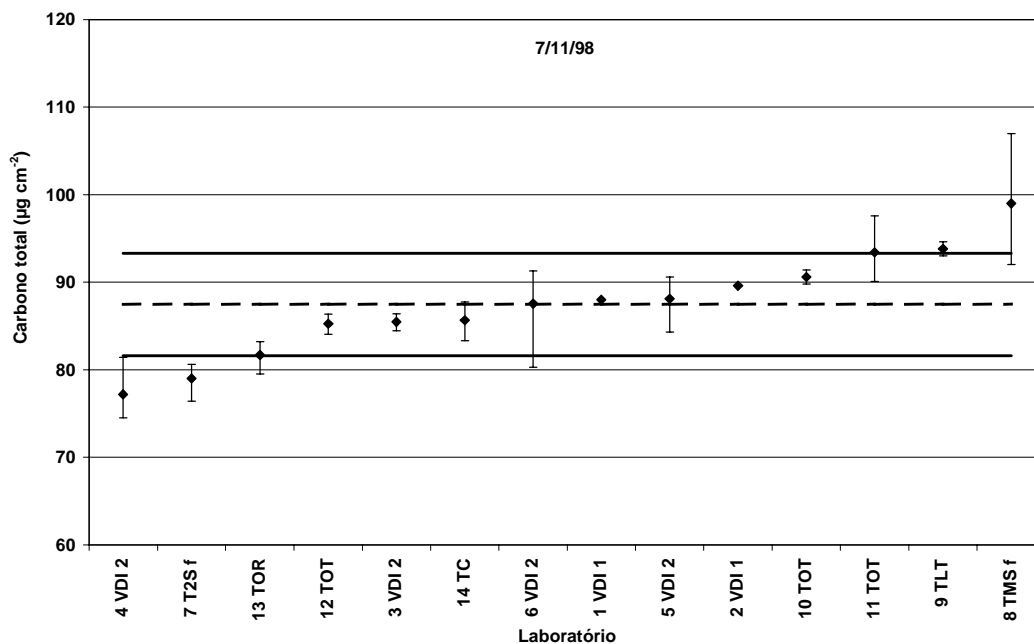


Figura 2.9 – Concentração superficial de carbono total na amostra de 7 de Novembro de 1998. (Média: “---”; ± 1 desvio padrão: “----”; Schmid *et al.*, 2001)

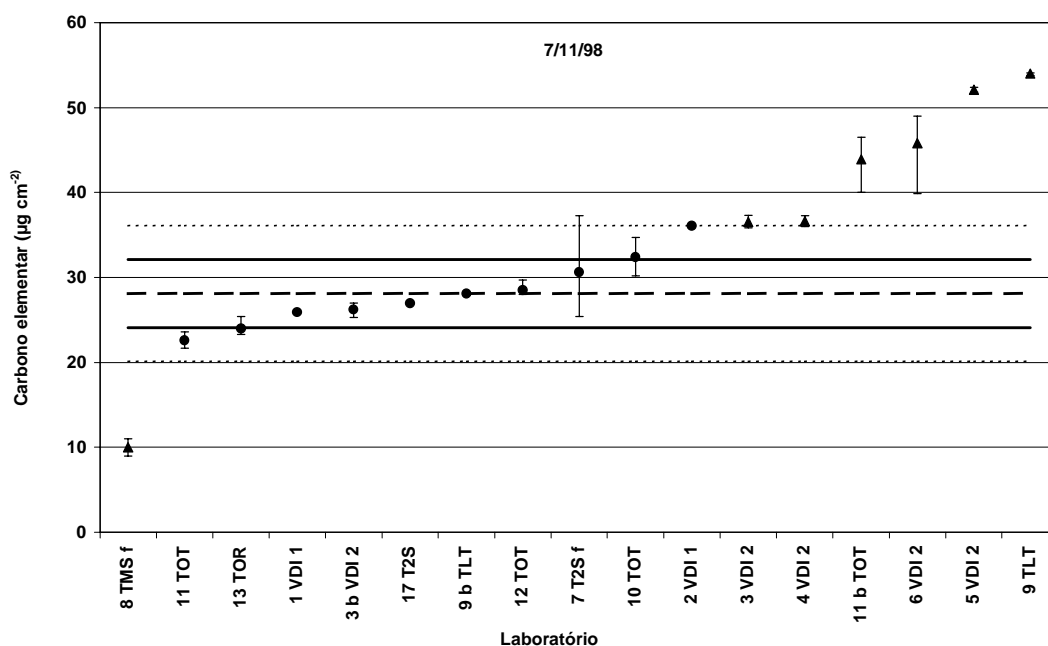


Figura 2.10 – Concentração superficial de carbono elementar na amostra de 7 de Novembro de 1998. (Valores utilizados no cálculo da média e do desvio padrão: “•”; Média: “---”; ± 1 desvio padrão: “----”; ± 2 desvios padrão: “..”; Schmid *et al.*, 2001)

Como era expectável, na análise do carbono total obtiveram-se resultados concordantes, com um desvio padrão que não ultrapassou 10 % da média dos resultados obtidos pelos vários participantes. Pelo contrário os resultados da determinação de carbono elementar foram muito variáveis tendo o desvio padrão atingido cerca de 40 % do valor da média. Para tentar estimar o “valor real” do carbono elementar agruparam-se os resultados dos 10 laboratórios que utilizam estratégias para reduzir o erro resultante da pirólise. A média dos resultados baixou aproximadamente 20 % e o desvio padrão relativo baixou para aproximadamente 20%. Apenas os métodos que não efectuam qualquer tipo de correcção da pirólise se encontravam fora da gama de ± 2 vezes o desvio padrão do novo conjunto de resultados.

Admitindo que as amostras analisadas são representativas do aerossol urbano concluiu-se que na análise do carbono elementar se podem utilizar: métodos com um dispositivo óptico para correcção da pirólise ou métodos com mecanismos de redução da pirólise. Um maior desenvolvimento deste trabalho poderá ser encontrado em Schmid *et al.* (2001).

Numa segunda ronda de amostras de natureza rural, observou-se novamente que a dispersão de resultados obtidos para o carbono elementar é superior á

observada com o carbono total. Uma vez mais os métodos que não utilizam qualquer tipo de estratégia para contornar o efeito da pirólise foram aqueles que apresentaram os valores de carbono elementar mais elevados. Estes resultados ainda não foram objecto de publicação.

Durante a discussão dos resultados dos estudos de intercomparação o responsável pelo laboratório 11 TOT sugeriu que, mesmo nos métodos termo-ópticos, a temperatura máxima utilizada durante a volatilização da fracção orgânica também interferia na quantidade de carbono orgânico medido. Deste modo foram analisadas mais algumas amostras rurais por um grupo de três laboratórios, incluindo a Universidade Tecnológica de Viena, a Universidade de Aveiro e a Universidade de Gent (Bélgica, lab. 11 TOT). Os programas de temperatura utilizados na Universidade de Aveiro (tabela 2.4) foram os 3 programas acordados com os outros laboratórios (Gent-1, Gent-2, e IMPROVE), o programa habitualmente utilizado sem redução de pirólise (UA-1) e um novo programa semelhante ao programa habitual, mas com um aquecimento a 850 °C durante a volatilização do COP (UA-2). Os programas Gent-1 e Gent-2 são habitualmente utilizados pelo laboratório 11 TOT e o programa IMPROVE pelo laboratório americano 13 TOR – Instituto de Investigação do Deserto). Procedeu-se ainda à determinação dos carbonatos utilizando uma metodologia que envolve a medição do CO₂ libertado por reacção com ácido fosfórico (Pio *et al.*, 1994 b). As amostras utilizadas são designadas com as referências U200, U214, U242 e U248.

Os resultados obtidos na Universidade de Aveiro são apresentados na figura 2.11. Os outros laboratórios participantes obtiveram resultados comparáveis. Observa-se, que em termos relativos, quanto maior é a temperatura utilizada para volatilizar o COP, maior é a quantidade obtida desta fracção carbonosa. Em geral, as diferenças máximas observadas são de 10 % do carbono total, atingindo 17 % no caso da amostra U248. Esta diferença representa contudo uma redução máxima do valor do CN entre 53 e 76 %. O carbonato decompõe-se a temperaturas superiores a 600 °C, e quando em quantidades significativas contribui para sobrestimar o CN nos programas IMPROVE e UA-1 e o COP nos programas Gent-1, Gent-2 e UA-2. A concentração de carbonatos foi inferior a 1,7

% do carbono total e contribuiu em menos de 16 % para as diferenças máximas observadas.

Tabela 2.4 - Programas de temperatura utilizados no estudo do efeito da temperatura de separação do COP e do CN pelo método termo-óptico.

Gent-1		Gent-2		IMPROVE		UA-1		UA-2		Atmosfera
Tempo (min.)	Temper. (° C)	Tempo (min.)	Temper. (° C)	Tempo (min.)	Temper. (° C)	Tempo (min.)	Temper. (° C)	Tempo (min.)	Temper. (° C)	
0	250	0	250	0	120	0	150	0	150	N ₂ puro
1	250	1	250	5	120	3	150	3	150	
1	500	1	500	5	250	3	350	3	350	
3	500	3	500	9	250	7	350	6	350	
3	650	3	650	9	450	7	600	6	600	
5	650	5	650	13	450	9	600	9	600	
5	900	5	870	13	550	11	0	9	850	
8	900	7	870	17	550			11	850	
8	720	7	720					13	0	
10	600	9	600							
10	600	9	600	17	550	11	400	13	400	4% O ₂ e 96% N ₂
11	600	10	600	23	550	16	600	16	600	
11	700	10	700	23	700	16	850	16	850	
12	700	11	700	26	700	20	850	20	850	
12	850	11	850	26	800					
14	850	13	850	29	800					
14	900	13	900							
15	900	14	900							

Chow *et al.* (2001) compararam as concentrações de COP e CN obtidas utilizando 2 programas de temperatura: o programa IMPROVE (*Interagency Monitoring PROtected Visual Environments*), e o programa NIOSH (*National Institute of Occupational Safety Health*). O programa NIOSH é utilizado para quantificar as emissões Diesel em minas, e inclui um estágio de aquecimento entre 650 e 850 °C em atmosfera de hélio, para tentar diferenciar o carbonato do CN e do COP numa só análise. Como já se referiu a temperatura de separação do COP no programa IMPROVE é de 550 °C. À semelhança do que se observou neste trabalho, o CN obtido pelo programa NIOSH é menos de metade do medido pelo IMPROVE.

Chow *et al.* (2001) verificaram que durante o aquecimento a 850 °C em atmosfera de hélio ocorre branqueamento do filtro e consideraram que esta mudança de cor indica combustão do CN, e por isso afirmam que esta fracção de carbono deve ser classificada como carbono negro. O CN medido com IMPROVE é comparável à soma entre o CN medido com NIOSH e o carbono libertado a 850

°C em hélio. A explicação apontada para o branqueamento é a oxidação do CN pelo oxigénio resultante da decomposição de óxidos minerais a temperatura elevada. No trabalho aqui apresentado, também se verificou o branqueamento das amostras durante o aquecimento a temperaturas entre 600 e 900 °C. Apesar de nem o CN, nem os óxidos minerais serem solúveis em água, Yu *et al.* (2002) observaram que discos de filtro impregnados com extractos aquosos de aerossol também branqueavam entre 650 e 850 °C em atmosfera de hélio. A explicação apresentada foi a recombinação dos produtos de pirólise do carbono orgânico.

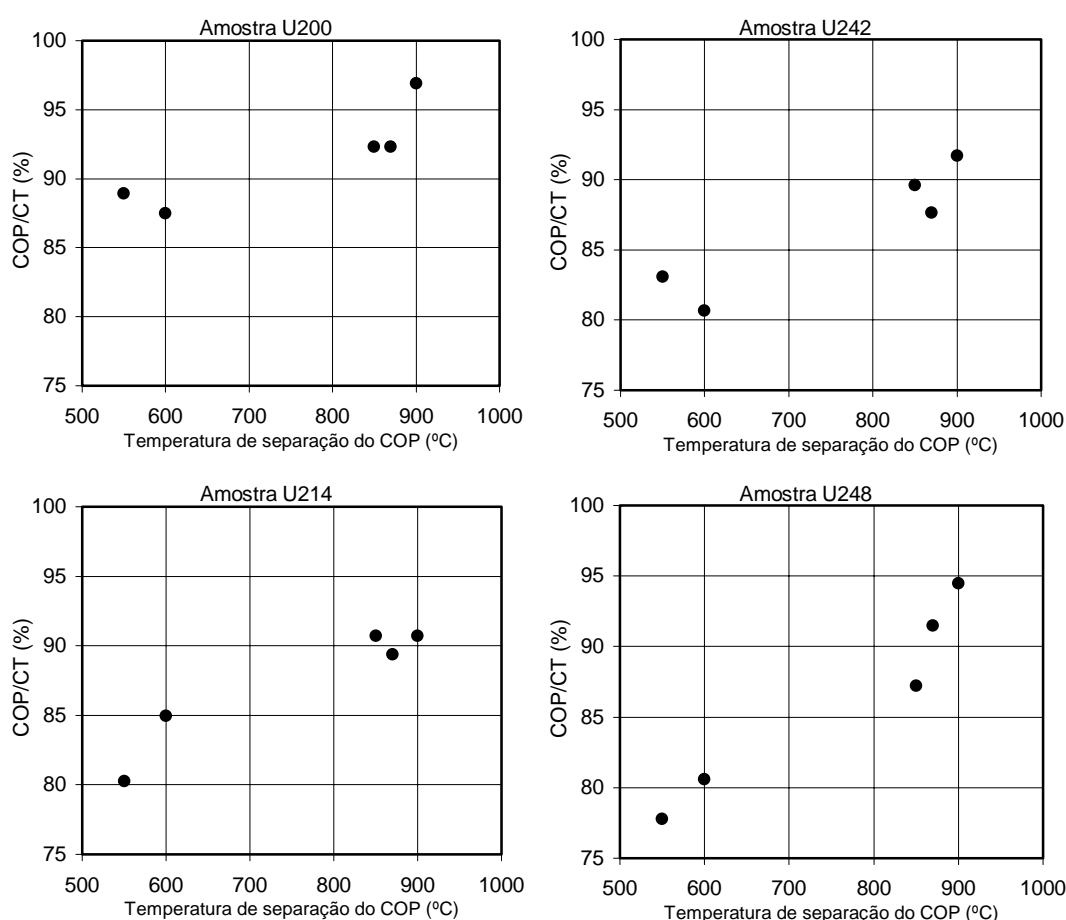


Figura 2.11 – Influência da temperatura na separação do COP e do CN pelo método termo-óptico.

2.2.2.3 Adsorção de compostos semivoláteis

Os filtros de fibra de quartzo, os quais são muito utilizados por resistirem a temperaturas próximas dos 1000 °C, apresentam uma elevada superfície específica, que é propícia à adsorção de compostos semivoláteis (Turpin *et al.*,

2000). Por outro lado; os filtros de membrana *teflon* apresentam baixa superfície específica, mas não podem ser analisados termicamente (Turpin *et al.*, 2000).

Um tipo de estratégia utilizada para estimar a adsorção de compostos orgânicos gasosos nos filtros de quartzo é a colocação de um segundo filtro de quartzo por trás do primeiro (combinação QQ). Schauer *et al.* (1999a) amostraram matéria particulada proveniente da preparação de carnes utilizando três sistemas em paralelo: (a) denuder + filtro de quartzo + espuma de poliuretano (PUF), (b) filtro + PUF e (c) 2 filtros de quartzo em série. A massa total de compostos orgânicos obtida pelos sistemas a) e b) foi semelhante. Porém, a massa de compostos medida no filtro do sistema (b) era muito superior à soma das massa medidas no filtro e na PUF do sistema (a). A diferença foi justificada por uma intensa adsorção de compostos orgânicos no filtro (b) e no material amostrado. O filtro de trás do sistema (c) continha apenas 2 % do COP medido no filtro da frente. Noutras condições a observação feita no sistema (c) teria sido interpretada como um indício de adsorção desprezável no filtro da frente, mas a comparação entre os sistemas (a) e (b) mostra que se passa exactamente o contrário. Este resultado sugere que a utilização de 2 filtros de quartzo em série como medida da adsorção no filtro da frente poderá não ser aplicável a amostras semelhantes aos efluentes da preparação de carnes.

Novakov *et al.* (2000) verificaram que o COP medido em filtros de trás apresentava um único pico na vizinhança dos 180 °C, enquanto as folhas de alumínio utilizadas num impactor não apresentavam este pico. A massa detectada nos filtros de trás correspondia a 15-57 % da massa medida na frente. Admitindo que a quantidade de vapor orgânico adsorvida é igual em ambos os filtros, e que as perdas por volatilização são desprezáveis, a concentração foi calculada por diferença entre os filtros da frente e os filtros de trás. Fine *et al.* (2001) amostraram matéria particulada proveniente da combustão de biomassa em lareiras. A massa detectada nos filtros de trás foi menos de 20 % da massa medida na frente. Considerando que esta medida tanto podia corresponder a uma perda como a um ganho, os valores obtidos apenas foram utilizados no estabelecimento da gama de incerteza.

Uma outra estratégia utilizada para estimar a adsorção de compostos nos filtros de quartzo, é a amostragem em paralelo com um filtro de *teflon* seguido de um filtro de quartzo (combinação Q e TQ). Observou-se que os filtros de trás da combinação TQ colhem 30 a 50 % mais material que os da combinação QQ (McDow e Huntzicker, 1990), o que poderá resultar de contaminação do filtro de quartzo pelo filtro de *teflon* na combinação TQ ou da não saturação do filtro da frente na combinação QQ. A segunda hipótese é mais provável, porque a colocação de um filtro de *teflon* entre 2 filtros de quartzo não aumentou o carbono detectado no filtro de quartzo colocado mais atrás (Turpin *et al.*, 2000). O erro resultante da adsorção de partículas é mais significativo em amostras pouco carregadas, e pode ser reduzido aumentando o volume amostrado ou o tempo de amostragem (Appel *et al.*, 1989). Enquanto a quantidade de matéria condensada amostrada aumenta sempre com a extensão da amostragem, a quantidade de vapores orgânicos adsorvidos apenas aumenta até se alcançar a saturação do filtro, e posteriormente mantém-se constante (Turpin *et al.*, 2000). Partindo deste pressuposto, os amostradores de elevado caudal são especialmente apropriados para amostrar volumes elevados de ar em pouco tempo e contornar os erros resultantes da adsorção de compostos semivoláteis.

Para tentar avaliar a adsorção de compostos orgânicos semivoláteis nos filtros de fibra de quartzo, durante as campanhas efectuadas em Melpitz e Hyytiälä em 2001, em alguns dias mais quentes a amostragem foi realizada com dois filtros sobrepostos. No filtro da frente colheu-se a matéria particulada por filtração. O filtro de trás foi utilizado como medida da adsorção de compostos no filtro da frente. Nos filtros da frente, a quantidade de COP volatilizado a temperaturas inferiores a 150 °C foi cerca de 3 % do COP total. Em concordância com estes resultados, a concentração de COP medida nos filtros de trás foi baixa.

Após correcção do branco, os filtros de trás continham menos de 11 % do COP total medido no filtro da frente. Em média este valor foi de 5,1 %. As concentrações superficiais nos filtros de trás foram sempre superiores à média dos filtros brancos, mas apenas 2 apresentaram valores acima do limite de detecção baseado na variabilidade dos filtros brancos (figura 2.11). Então, do ponto de vista estatístico, não existe uma diferença significativa entre a massa

adsorvida num filtro de trás ou num filtro branco. McDow e Huntzicker (1990) verificaram que a adsorção de vapores nos filtros de quartzo diminui à medida que se aumenta a velocidade de filtração, a qual é definida como a razão entre o caudal volumétrico e a área de amostragem. Tendo em conta as observações efectuadas por McDow e Huntzicker (1990), a utilização da máscara de teflon, para reduzir a área exposta do filtro, também poderá ter contribuído para reduzir a adsorção de vapores orgânicos, pois a redução na área amostrada implica que a velocidade de filtração aumente de 45 para 76 cm s^{-1} (1,7 vezes).

A figura 2.12 sintetiza algumas tentativas de estabelecimento de dependências entre algumas das variáveis monitorizadas. O COP no filtro da frente apresenta alguma correlação com a temperatura. Por outro lado, as correlações entre o COP no filtro de trás, a temperatura do ar, o COP total no filtro da frente e o CO1 não são muito significativas, possivelmente como resultado da qualidade inadequada das medições efectuadas na vizinhança do limite de detecção.

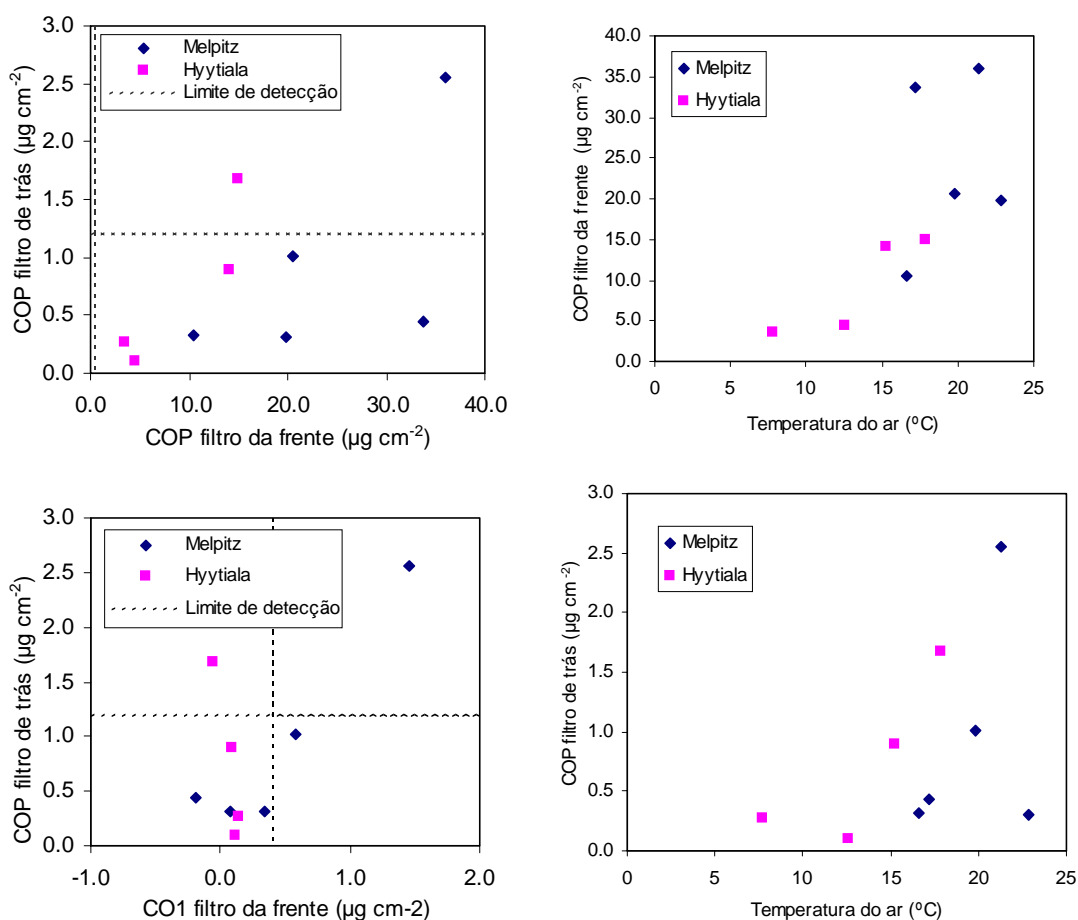


Figura 2.12 – Relações entre o carbono orgânico determinado nos filtros de trás e da frente, e a temperatura do ar.

Os filtros de trás foram qualitativamente analisados por GC-MS e apresentam uma composição semelhante à dos filtros brancos descrita no subcapítulo 2.2.6.4. Os compostos detectados foram sobretudo ftalatos e compostos lineares com menos de 22 átomos de carbono. A título exemplificativo, na figura 2.13 apresentam-se cromatogramas de um filtro branco e de um filtro de trás relativos à fracção ácida.

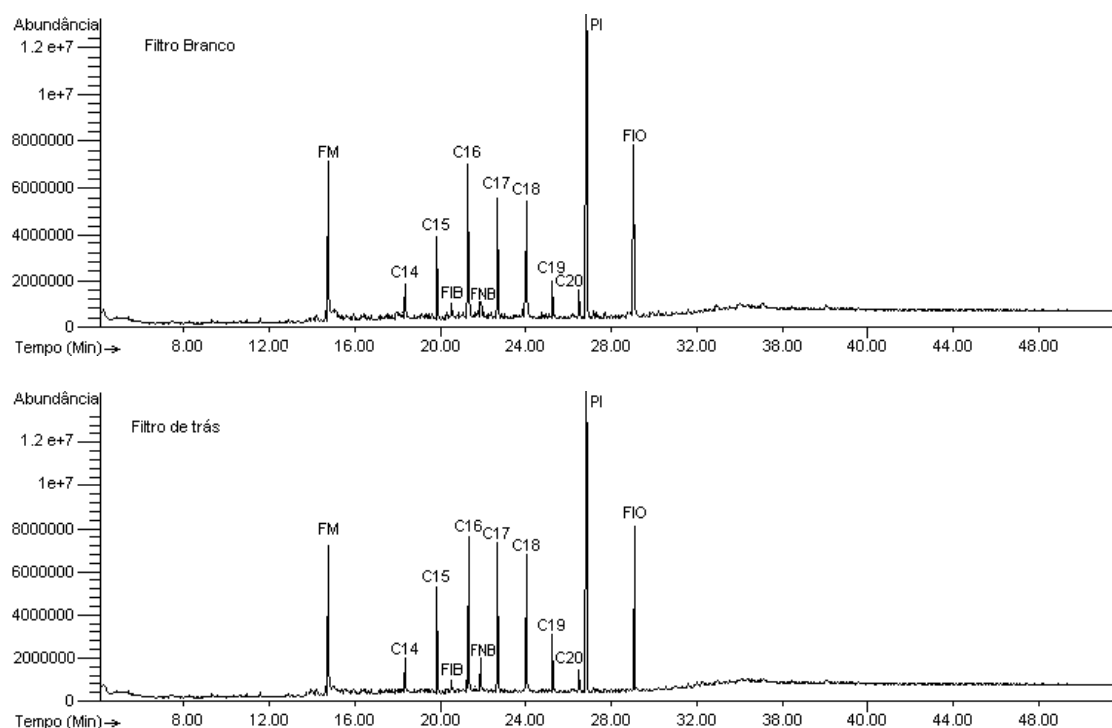


Figura 2.13 – Exemplos de cromatogramas de filtros brancos e filtros de trás relativos à fracção ácida. (Ácidos n-alcanóicos: C₁₄-C₂₀; ftalatos: FIO - diisooctílico, FIB - diisobutílico, FNB - di-n-butílico, FM - dimetilico; PI - padrão interno)

2.2.3 Carbono orgânico solúvel em água

Na literatura são descritos dois métodos para a determinação do carbono orgânico solúvel em água. Em ambos os casos é necessário extrair uma porção de filtro em água de elevada pureza. Num dos métodos o extracto é analisado num analisador de TOC - *total organic carbon* (Mueller *et al.*, 1982; Sempéré e Kawamura, 1994; Matsumoto *et al.*, 1997 e 1998; Facchini *et al.*, 1999; Narukawa *et al.*, 1999; Zappoli *et al.*, 1999; Decesari *et al.*, 2000, 2001 e 2002; Ruellan e Cachier, 2001; Wang *et al.*, 2002). No outro método o carbono particulado presente no filtro é analisado antes e após a extracção (Cadle e Groblicki, 1982; Gelencsér *et al.*, 2000; Novakov *et al.*, 2000; Krivacsy *et al.*, 2001a e b). O

segundo procedimento não foi adoptado, porque após a extracção há o risco de a concentração superficial não ser homogénea e de uma parte das partículas sólidas ter entrado em suspensão. Para permitir a determinação do COSA utilizando o sistema de análise existente para o CN e o COP, foi necessário proceder à secagem do extracto em barquinhas de porcelana.

Todo o material de vidro e porcelana foi lavado e submetido a um tratamento térmico na mufla a 500°C, durante pelo menos 4 horas para eliminação de interferentes orgânicos. Os processos de limpeza do material são apresentados e discutidos em detalhe no subcapítulo 2.2.6.1.

As extracções foram efectuadas com 30 ml de água ultra-pura e 22,5 cm² de filtro. Os frascos de vidro fechados foram sequencialmente colocados num agitador mecânico e num banho de ultra-sons, durante períodos de 30 minutos. De seguida procedeu-se à filtração com filtros de seringa Schleicher & Schuell FP 030/80 com membrana de *teflon* e poro de 0,2 µm. Após a filtração do extracto, depositou-se 1 ml de extracto em cada barquinha, e levou-se à secura numa estufa a 30 °C aproximadamente, durante 18 horas na presença de sílica gel.

Para determinação do limite de detecção da técnica de análise do COSA procedeu-se à análise de filtros brancos determinados nas mesmas condições que as amostras. O limite de detecção foi determinado como o dobro do desvio padrão. O valor obtido, considerando amostragens de 800 m³, foi de 0,2 µgC m⁻³.

2.2.4 Carbono extraível com diclorometano

Todo o material de vidro e porcelana utilizado foi lavado e submetido a um tratamento térmico na mufla a 500°C, durante pelo menos 4 horas para eliminação de interferentes orgânicos. O algodão foi extraído três vezes em Soxhlet com vários solventes. Os processos de limpeza do material são apresentados e discutidos em detalhe no subcapítulo 2.2.6.1.

Foram utilizadas duas metodologias para extracção e medição do carbono extraível com diclorometano. Numa primeira fase, utilizou-se a metodologia de extracção utilizada por Alves (2001), a qual se baseava em metodologias de extracção desenvolvidas e testadas por Stephanou e Stratigakis (1993) e Gogou *et al.* (1998). O filtro cortado em pedaços foi extraído com 300 ml de DCM num

balão com refluxo durante 24 horas. De seguida, o extracto foi filtrado com algodão compactado num funil. O balão com os pedaços de filtro foi seco numa estufa a 30 °C e reservado para a determinação do carbono não extraível com diclorometano e extraível com água. A solução filtrada foi concentrada num evaporador rotativo até um volume aproximado de 4 ml, transferida para um frasco capsulável e seca com um fluxo suave de azoto.

Para que a secagem do extracto destinado à análise de carbono fosse rápida optou-se por impregnar filtros com pequenos volumes de solução, em vez de secar volumes maiores em barquinhas. O extracto seco foi redissolvido com uma mistura de n-hexano/acetato de etilo/metanol 3:2:1, a qual dissolve eficientemente o extracto, e sofre uma redução de volume, por evaporação, mais lenta que o DCM. O volumes utilizados na redissolução e impregnação de filtros para análise foram de 500 e 50 µl respectivamente. A solução restante foi evaporada com um fluxo suave de azoto e a sua composição orgânica determinada por Alves *et al.* (2002).

Como se suspeitou de que a extracção com refluxo poderia não extrair eficientemente compostos polares com solubilidade mais reduzida, comparou-se o carbono extraído por este método com o obtido extraído num Soxhlet. Também se suspeitou de que a redissolução de alguns compostos com a mistura ternária poderia ser incompleta, e por isso experimentou-se um procedimento de preparação da amostra no qual não fosse necessário efectuar redissolução do extracto.

O procedimento posteriormente utilizado foi o que se descreve de seguida. O filtro cortado em pedaços foi extraído com 300 ml de DCM num Soxhlet durante 24 horas. De seguida, o extracto foi filtrado com algodão compactado num funil. O Soxhlet com os pedaços de filtro foi seco numa estufa a 30 °C e reservado para a determinação do carbono não extraível com diclorometano e extraível com água. A solução filtrada foi concentrada num evaporador rotativo, transferida para um balão volumétrico e o volume de solução reduzido com um fluxo suave de azoto. Após aferição até aos 3 ml, retiraram-se 1,5 ml para secar num frasco capsulável que se destinava à análise por GC-MS, no âmbito deste trabalho. Do remanescente retiraram-se 3 porções de 450 µl para barquinhas de porcelana, as

quais foram evaporadas em vácuo e analisadas para determinar o seu conteúdo em carbono.

O resultados obtidos executando paralelamente os vários métodos foram comparados e sintetizam-se nas figuras 2.14 e 2.15. O carbono orgânico extraído no Soxhlet é semelhante ao extraído no balão com refluxo. Nestas condições, como a utilização da extracção em Soxhlet não acarreta um acréscimo incomportável de esforço, e como é uma técnica potencialmente melhor em situações nas quais a extracção é limitada pela solubilidade dos compostos, optou-se pela utilização do Soxhlet nos novos trabalhos.

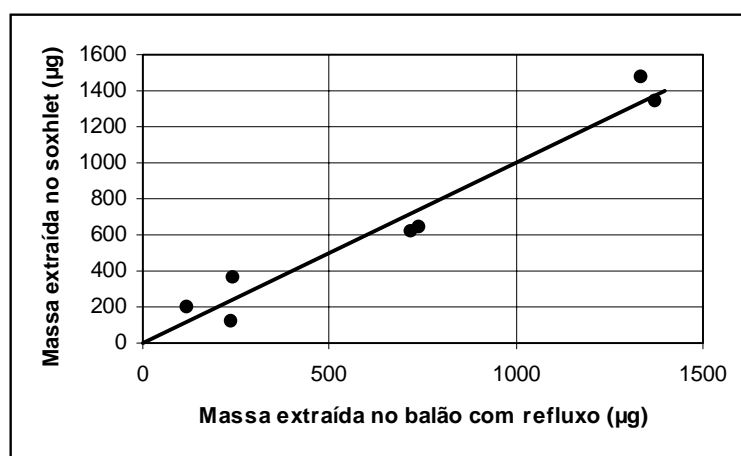


Figura 2.14 – Relação entre as massas de carbono extraída com diclorometano pelos dois métodos estudados.

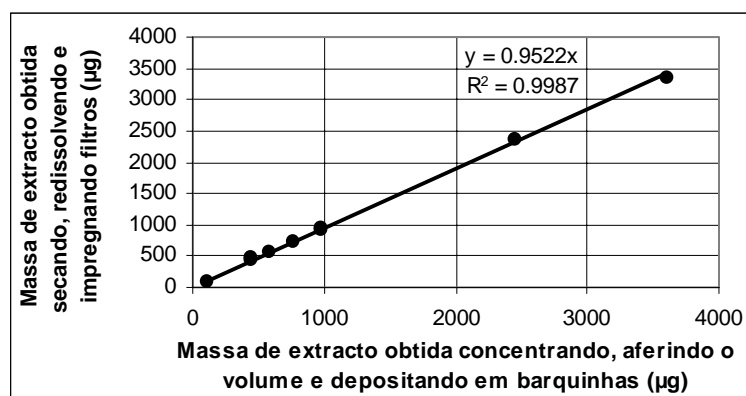


Figura 2.15 – Relação entre as massas de carbono obtidas pelo método da análise do extracto seco em barquinhas e por da impregnação de filtros.

A técnica da secagem em barquinhas e a técnica da impregnação de filtros apresentam resultados comparáveis e bem correlacionados, evidenciado-se que com o método dos filtros se obtinham resultados sistematicamente inferiores ao

método das barquinhas em aproximadamente 5 %. Concluiu-se deste modo que a supressão das secagens e a utilização de volumes de solvente mais elevados conduz a uma técnica mais sensível e com menos perdas de matéria orgânica.

Para determinação do limite de detecção da técnica de análise do COED procedeu-se à análise de filtros brancos determinados nas mesmas condições que as amostras. O limite de detecção foi determinado como o dobro do desvio padrão. Considerando amostragens de 800 m³, o valor obtido foi de 0,04 µgC m⁻³.

2.2.5 Carbono não extraível com diclorometano e extraível com água

Após a secagem dos pedaços de filtro extraídos com diclorometano procedeu-se à sua extracção com água. Se a extracção tiver sido efectuada num balão com refluxo, basta adicionar 75 ml de água ultra-pura ao balão contendo os filtros secos e proceder de modo análogo ao descrito para a determinação do COSA. Se a extracção tiver sido efectuada num Soxhlet, é necessário transferir previamente os pedaços de filtro para um balão e lavar o Soxhlet com a água de extracção. Após a filtração do extracto e deposição em barquinhas, retiraram-se mais 1,5 ml para secar num frasco capsulável com um fluxo suave de azoto. O conteúdo deste frasco destina-se à análise por GC-MS.

Para determinação do limite de detecção da técnica de análise do COEA procedeu-se à análise de filtros brancos determinados nas mesmas condições que as amostras. O limite de detecção foi determinado como o dobro do desvio padrão. O valor obtido, considerando amostragens de 800 m³, foi de 0,1 µgC m⁻³.

2.2.6 Compostos orgânicos

2.2.6.1 Preparação de material

Para minimizar a contaminação das amostras, todo o material foi sujeito a processos de limpeza antes da sua utilização. Aboul-kassim e Simoneit (1995) efectuaram a lavagem dos vidros com água e detergente, enxaguaram-nos com água destilada, calcinaram-nos durante pelo menos 8 horas a 550 °C, e por fim passaram-nos por metanol e diclorometano ultra-puros. Rogge *et al.* (1993C) utilizou o mesmo tratamento térmico. Kubatova *et al.* (2000) procederam a uma desactivação do material de vidro com diazometano. Stephanou e Stratigakis

(1993) removeram os inorgânicos presentes na sílica gel, algodão, sulfato de sódio anidro por extracção em Soxhlet durante uma noite e estes materiais foram mantidos secos até serem utilizados. Aboul-kassim e Simoneit (1995) efectuaram a extracção de KOH num funil de decantação, três vezes com hexano e uma com DCM.

Os solventes, derivatizantes e outros produtos utilizados na preparação da amostra para análise são enumerados na tabela 2.5. Os cartuchos do Soxhlet, algodão, sílica gel e sulfato de sódio anidro são previamente extraídos em Soxhlet, durante 3 períodos de 24 horas. No primeiro período utilizam-se 400 ml de uma mistura binária metanol/acetona (1:1, v/v), e em cada um dos seguintes utilizam-se 400 ml de diclorometano. As pinças, espátulas e bisturis, são lavadas com diclorometano no banho de ultra-sons.

Numa primeira fase, todo o material de vidro, excepto os frascos capsuláveis (*vials*) e as pipetas de Pasteur, é lavado com detergente e água corrente, passado por água destilada e bidestilada, e seco na estufa. Os *vials* são lavados com água ultra-pura, levados 3 vezes ao banho de ultra-sons com água ultra-pura durante 15 minutos, e secos na estufa. No caso das pipetas de Pasteur, este procedimento é repetido 2 vezes.

Tabela 2.5 – Produtos utilizados na extracção, fraccionamento e derivatização da amostra.

	Produto	Fabricante	Comentários e Referências
Solventes	Acetona		Solventes com qualidade cromatográfica
	Metanol		
	Diclorometano		
	n-Hexano	Merck	
	Tolueno	Lab-Scan	
	Acetato de Etilo	Riedel-de Haën	
	Ácido Fórmico		
	Água		
	Piridina		
Produtos para adsorção e filtração	Sílica Gel 230-400 mesh	Aldrich	227196
	Sulfato de Sódio anidro (Na ₂ SO ₄)	Pronalab	951843
	Algodão	—	—
Derivatizantes	Complexo BF ₃ -Metanol 10%, em metanol	Supelco	33021
	N,N-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida + trimetilclorosilano (BSTFA+TMCS) 99:1	Supelco	33155-U

Numa segunda fase procede-se à eliminação de interferentes orgânicos. As pipetas de Pasteur são submetidas a um tratamento térmico na estufa a 300 °C

durante uma noite. O material de vidro aferido é lavado com uma solução cromosulfúrica e passado por água bidestilada. Para preparar esta solução de lavagem, dissolvem-se 5 a 6 g de dicromato de potássio em 100 ml de água, coloca-se o vaso contendo a solução num banho frio, e procede-se à adição lenta de 100 ml de ácido sulfúrico concentrado. O restante material de vidro, incluindo os *vials*, é embrulhado com folha de alumínio e submetido a um tratamento térmico na mufla a 500°C, durante pelo menos 4 horas.

2.2.6.2 Preparação da amostra

As metodologias adoptadas para efectuar a extracção com diclorometano, e fraccionar e derivatizar as amostras foram adaptadas de Stephanou e Stratigakis (1993), Gogou *et al.* (1998) e Alves (2001). A extracção dos compostos orgânicos foi efectuada em duas etapas: primeiro com diclorometano num Soxhlet e depois com água num banho de ultra-sons. As metodologias de extracção encontram-se descritas com mais detalhe nos capítulos 2.2.4 e 2.2.5.

Para melhorar a resolução cromatográfica dos compostos extraídos com DCM e possibilitar a separação dos compostos mais polares para derivatização, efectuou-se uma cromatografia rápida sob pressão (*flash chromatography*). Para esse efeito realizou-se a montagem representada na figura 2.16. A sílica gel utilizada foi activada durante 3 horas numa estufa, e arrastada para a coluna com *n*-hexano. Antes de cada eluição o frasco contendo o extracto é lavado com o eluente que vai ser utilizado, e a solução de lavagem transferida para o topo da coluna cromatográfica. Os eluentes empregues na eluição sequencial dos compostos são os constantes na tabela 2.6. As cinco fracções obtidas são concentradas no evaporador rotativo, transferidas para frascos capsuláveis e levadas à secura com uma corrente suave de azoto.

Tabela 2.6 – Eluentes utilizados na cromatografia preparatória do extracto de diclorometano.

Fracção	Eluente	Volume (ml)	Compostos separados
1	<i>n</i> -Hexano	15	Hidrocarbonetos Alifáticos
2	<i>n</i> -Hexano + Tolueno	9,6+5,4	Hidrocarbonetos Aromáticos
3	<i>n</i> -Hexano + DCM	7,5+7,5	Aldeídos e Cetonas
4	<i>n</i> -Hexano + Acetato de Etilo	12+8	Álcoois
5	Ácido fórmico em metanol (4%)	30	Ácidos gordos

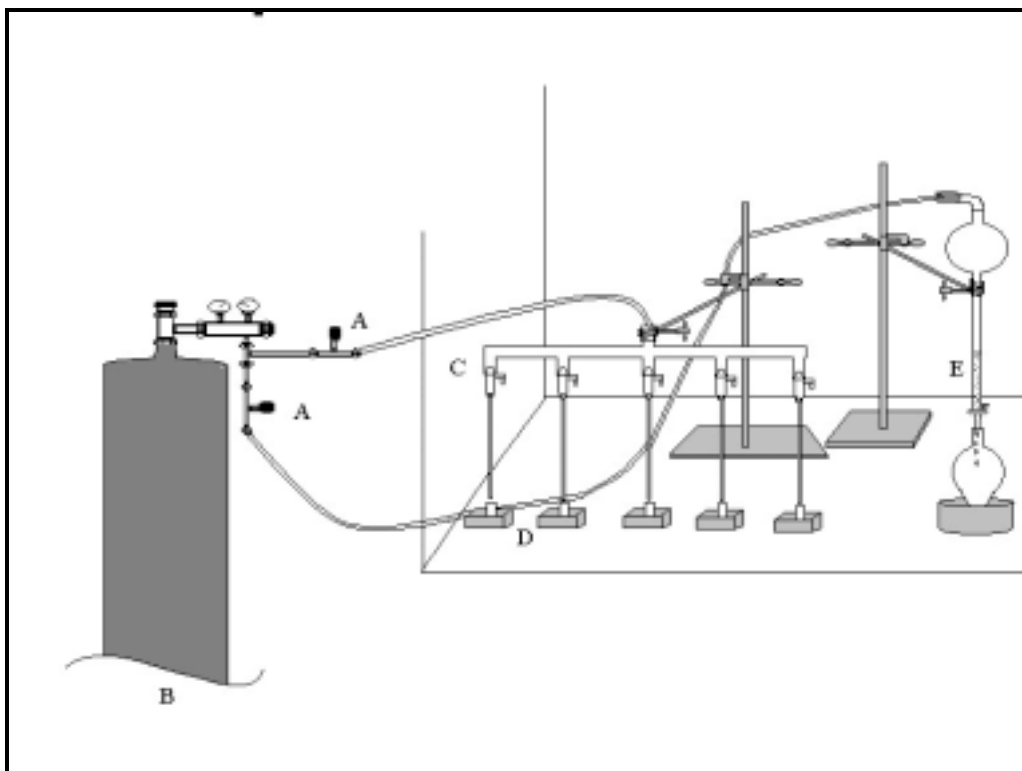


Figura 2.16 – Montagens utilizadas na cromatografia rápida sobre pressão e na secagem dos extractos orgânicos (Adaptado de Alves, 2001).

(A – Válvulas de agulha; B – Garrafa de azoto N50; C – Evaporador com corrente de azoto; D – Frascos capsuláveis para armazenamento dos extractos; E – Coluna com sílica gel para fraccionamento da amostra)

Seguidamente procede-se à derivatização do extracto aquoso e das fracções mais polares extraídas com DCM. Deste modo obtêm-se compostos menos polares, mais voláteis, termicamente mais estáveis, e por isso mais adequados à análise por GC-MS. Os grupos carboxilo e hidroxilo dos compostos presentes no extracto aquoso e na fracção alcoólica (4^a fracção) são convertidos, respectivamente, em ésteres e éteres trimetilsilílicos. Os compostos ácidos da 5^a fracção são convertidos nos respectivos ésteres metílicos.

A silição foi efectuada adicionando 20 µl de BSTFA/TMCS 99:1 e 20 µl de tetracosano-D₅₀ em n-hexano/piridina 9:1. A reacção foi completada num frasco capsulado durante 60 minutos a 70 °C. O conteúdo do frasco foi injectado directamente, não se tendo efectuado qualquer secagem ou redissolução após a derivatização.

O agente esterificante utilizado foi uma solução do complexo BF₃-Metanol (10% em metanol). Os frascos capsulados contendo o extracto ácido e 2 ml da solução, foram mantidos a 70 °C durante 60 minutos. O trifluoreto de boro é

responsável pela degradação das colunas cromatográficas, e por isso procede-se à remoção do excesso de derivatizante. O conteúdo do frasco é transferido para um tubo de ensaio com 40 ml de água para cromatografia e extraído 3 vezes com 12 ml de n-hexano. Em cada lavagem o tubo é colocado num agitador *vortex* durante um minuto, deixado repousar para permitir a separação em duas fases. A solução sobrenadante contendo os ésteres metílicos é transferida para um funil e filtrada com algodão compactado e sulfato de sódio anidro. A solução filtrada foi concentrada no evaporador rotativo, transferida para um frasco capsulável e seca com um fluxo suave de azoto.

2.2.6.3 Análise por GC-MS

Cada um dos 6 extractos foi analisado por GC-MS, redissolvendo o seu conteúdo com uma solução de padrão interno em n-hexano, sempre que necessário. As condições de análise e os aparelhos utilizados são descritos na tabela 2.7. A identificação dos compostos foi baseada na biblioteca de espectros Wiley 275 com 280 000 espectros e nos tempos de retenção e espectros dos cerca de 150 padrões comerciais apresentados nas tabelas 2.8 a 2.11.

Tabela 2.7 – Equipamento e condições operatórias para a análise dos compostos orgânicos.

Cromatógrafo Gasoso	GC Hewlett Packard, modelo 6890
Espectrómetro de Massa	Detector de Massa Hewlett Packard, modelo 7873, quadrupolar
Coluna Capilar	HP5-MS, 30 m; 0,25 mm d.i.; espessura de filme 0,25 mm
Gás de transporte e caudal	Hélio, 1 ml min ⁻¹
Modo de aquisição	IE 70 eV; 10 scan s ⁻¹
Vácuo	1,2 × 10 ⁻⁵ torr
Temperaturas da interface	295 °C
Temperaturas do detector	Fonte iónica: 230 °C; Quadrupolo: 150 °C
Intervalo de massas	50-750 m/z
Injeção	Sem repartição (<i>Splitless</i>)
Programa de temperatura	60 °C (1 min), 60-80 °C (10 °C min ⁻¹), 80-290 °C (7 °C min ⁻¹), 290 °C (20 min)

A calibração foi efectuada utilizando o método do padrão interno. De acordo com o proposto por Azevedo *et al.* (1999) e Alves (2001), os padrões internos utilizados foram o p-terfenil para a fracção aromática e o tetracosano-D₅₀ para as restantes fracções. Os compostos adquiridos comercialmente foram dissolvidos em hexano, hexano/piridina ou metanol. Injectando as soluções obtidas

calcularam-se factores de resposta relativa para os compostos individuais de acordo com a seguinte equação (USEPA, 1999):

$$FRR_A = \frac{\text{Área}_A}{\text{Massa}_A} \times \frac{\text{Massa}_{PI}}{\text{Área}_{PI}} \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde, FRR_A , Área_{PI} , Área_A , Massa_{PI} e Massa_A representam o factor de resposta relativa do analito, as áreas cromatográficas do padrão interno e do analito, e as massa injectadas de padrão interno e de analito. O cálculo da massa de analito presente na amostra é efectuado resolvendo a eq. 2.1 em ordem a Massa_A . Nos casos em que não existia padrão comercial para calcular o FRR do composto, aplicou-se um FRR médio de 3 a 5 compostos com estrutura e grupos funcionais semelhantes.

Tabela 2.8 – Mistura de HAPs EPA 610 (Supelco, Ref.^a: 48743)

Produto	Fórmula	CAS #	Produto	Fórmula	CAS #
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	91-20-3	Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	56-55-3
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	208-96-8	Criseno	C ₁₈ H ₁₂	218-01-9
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	83-32-9	Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	205-99-2
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	86-73-7	Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	207-08-9
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	50-32-8
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	191-24-2
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	Dibenz[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	193-39-5
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	Benzo[ghi]perileno	C ₂₂ H ₁₂	53-70-3

Tabela 2.9 – Mistura de ésteres de ácido ftálico EPA (Supelco, Ref.^a: 48231)

Produto	Fórmula	CAS #	Produto	Fórmula	CAS #
Ftalato Dimetílico	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	131-11-3	Ftalato Butílico e Benzílico	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	85-68-7
Ftalato Dietílico	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	84-66-2	Ftalato Bis(2-etil-hexílico)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7
Ftalato Di-n-butílico	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-74-2	Ftalato Di-n-octílico	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-84-0

Tabela 2.10 – Conjunto de álcoois sacarinos (Supelco, Ref.^a: 47266)

Produto	Fórmula	CAS #	Produto	Fórmula	CAS #
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	Dulcitol (Galactitol)	C ₆ H ₁₄ O ₆	608-66-2
iso-Eritritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	149-32-6	Manitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	69-65-8
Arabitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	488-82-4	Sorbitol (Glucitol)	C ₆ H ₁₄ O ₆	50-70-4
Ribitol (Adonitol)	C ₅ H ₁₂ O ₅	488-81-3	Maltitol	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	585-88-6
Xilitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	87-99-0			

Tabela 2.11 – Lista de padrões (externos e internos) adquiridos individualmente

Produto	Fórmula	CAS #	Fabricante	Referência
p-Terfenil	C ₁₈ H ₁₄	92-94-4	Aldrich	T3203
Perdeuterotetracosano	C ₂₄ D ₅₀	16416-32-3	Aldrich	451770
Glioxima	C ₂ H ₄ N ₂ O ₂	557-30-2	Fluka	50700
Ácido Glicólico	C ₂ H ₄ O ₃	79-14-1	Fluka	50590
Ácido Malónico	C ₃ H ₄ O ₄	141-82-2	Supelco	46938U
Ácido Láctico	C ₃ H ₆ O ₃	598-82-3	Fluka	69775
1,3-Butanodiol	C ₄ H ₁₀ O ₂	107-88-0	Riedel-de Haen	24213
Meso-Eritritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	149-32-6	Aldrich	E2604
Anidrido Maleico	C ₄ H ₂ O ₃	108-31-6	Fluka	63200
Ácido Metilmalónico	C ₄ H ₆ O ₄	516-05-2	Fluka	67750
Ácido Málico	C ₄ H ₆ O ₅	97-67-6	Fluka	2290
Ácido 3-Hidroxiбутírico	C ₄ H ₈ O ₃	625-72-9	Fluka	54920
Eritrose	C ₄ H ₈ O ₄	583-50-6	Aldrich	120987
Ácido gamma-Amino-n-butírico	C ₄ H ₉ NO ₂	56-12-2	Sigma	A2129
Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	28697-53-2	Aldrich	141127
Lixose	C ₅ H ₁₀ O ₅	1949-78-6	Sigma	L2877
Ribose	C ₅ H ₁₀ O ₅	50-69-1	Aldrich	R1757
Xilose	C ₅ H ₁₀ O ₅	58-86-6	Fluka	95730
Ácido Levulínico	C ₅ H ₈ O ₃	123-76-2	Fluka	61380
Ácido Glutárico	C ₅ H ₈ O ₄	110-94-1	Aldrich	G3407
Levoglucosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	498-07-7	Fluka	10390
Gluconolactona	C ₆ H ₁₀ O ₆	90-80-2	Fluka	49120
Ácido D-Glucurónico	C ₆ H ₁₀ O ₇	6556-12-3	Aldrich	2711632
Glicose anidra	C ₆ H ₁₂ O ₆	50-99-7	Carlo Erba	454337
D-Glucuronolactona	C ₆ H ₈ O ₆	32449-92-6	Sigma	G8875
Ácido Heptanodióico	C ₇ H ₁₂ O ₄	111-16-0	Fluka	80500
cis-2-Metilciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	7443-70-1	Aldrich	215295
trans-4-Metilciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	7731-29-5	Aldrich	104191
Quebraquitol	C ₇ H ₁₄ O ₆	642-38-6	Aldrich	S404551
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	100-52-7	Aldrich	B1334
Álcool Benzílico	C ₇ H ₈ O	100-51-6	Sigma	B1042
Ácido 7-Oxoocetanóico	C ₈ H ₁₄ O ₃	14112-98-2	Aldrich	343625
Ácido m-Metoximandélico	C ₉ H ₁₀ O ₄	21150-12-9	Sigma	M2626
Nopinona (Pinacetona)	C ₉ H ₁₄ O	38651-65-9	Aldrich	327956
Ácido Pínico	C ₉ H ₁₄ O ₄		Aldrich	S762792
Heptanodiato Metílico	C ₉ H ₁₆ O ₄	1732-08-7	Fluka	80623
Mirtenal	C ₁₀ H ₁₄ O	564-94-3	Aldrich	218243
Verbenona	C ₁₀ H ₁₄ O	80-57-9	Fluka	94882
Mirtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	19894-97-4	Fluka	70158
Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	18881-04-4	Fluka	94879
Ácido Pinónico	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	61826-55-9	Aldrich	110108
Eucaliptol (Cineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	Fluka	46090
Isopinocanfeol (3-pinanol)	C ₁₀ H ₁₈ O	25465-65-0	Aldrich	221902
Isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O	89-79-2	Fluka	59770
Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	Aldrich	W263508
β-Citronelol	C ₁₀ H ₁₈ O	7540-51-4	Aldrich	W509205
2,3-Pinanodiol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	18680-27-8	Fluka	80596
2-Decanona	C ₁₀ H ₂₀ O	693-54-9	Fluka	68228
3-Decanona	C ₁₀ H ₂₀ O	928-80-3	Aldrich	268194
n-Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	Sigma	D7384
1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	112-30-1	Sigma	D0634

2 – Procedimento experimental

Produto	Fórmula	CAS #	Fabricante	Referência
gamma-Undecalactona	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	104-67-6	Aldrich	W309109
Nonanodiato Metílico	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1732-10-1	Fluka	11530
Hexametilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	87-85-4	Aldrich	322377
D-Celobiose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	528-50-7	Aldrich	C17705
Maltose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	6363-53-7	Merck	1.0591
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	57-50-1	Fluka	84100
gamma-Dodecalactona	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	2305-05-7	Fluka	553
β-Ionona	C ₁₃ H ₂₀ O	14901-07-6	Aldrich	W259500
1-Ciclohexilheptano	C ₁₃ H ₂₆	5617-41-4	Aldrich	S412422
2-Tridecanona	C ₁₃ H ₂₆ O	593-08-8	Aldrich	396133
n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	Aldrich	T57401
2,4-di-tert-Butilfenol	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	Aldrich	137731
n-Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	124-25-4	Fluka	70060
1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₃₀	1120-36-1	Fluka	87187
Nonilfenol (Mistura de isômeros)	C ₁₅ H ₂₄ O	104-40-5	Riedel-de Haën	46018
Miristoleato Metílico	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	56219-06-8	Fluka	70121
1-Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	629-76-5	Fluka	76520
3,6-Dimetilfenantreno (Solução)	C ₁₆ H ₁₄	1576-67-6	Riedel-de Haën	36966
Ácido Hexadecanodióico	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	505-54-4	Fluka	52230
2-Hexadecanona	C ₁₆ H ₃₂ O	18787-63-8	Aldrich	374180
3-Hexadecanona	C ₁₆ H ₃₂ O	18787-64-9	Sigma	H7504
n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	Sigma	H0255
Palmitato Metílico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	Sigma	P0750
1-Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	112-92-5	Sigma	S5751
Linolenato Metílico	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	301-00-8	Aldrich	235261
Linoleato Metílico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	113-63-0	Aldrich	103357
Linoleaidato Metílico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2566-97-4	Fluka	62155
Elaidato Metílico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2462-84-2	Sigma	E4762
Oleato Metílico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	112-62-9	Sigma	O4754
Petroselinato Metílico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2777-58-4	Fluka	77405
trans-Vacenoato Metílico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	6198-58-9	Sigma	V1381
1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	18435-45-5	Sigma	N4129
Estearato Metílico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	112-61-8	Sigma	S5376
Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	Fluka	74230
Pristano	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6	Sigma	T7640
1-Nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O	1454-84-8	Sigma	N0754
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	50-32-8	Fluka	12780
Benzo[e]pireno	C ₂₀ H ₁₂	192-97-2	Supelco	442775
Perileno	C ₂₀ H ₁₂	198-55-0	Fluka	77340
Ácido Abiético	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	514-10-3	Fluka	00010
Nonadecanoato Metílico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	1731-94-8	Sigma	N5377
Fitano	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8	Fluka	80165
Eicosanoato Metílico	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	1120-28-1	Sigma	A3881
1-Docosanol	C ₂₂ H ₄₆ O	661-19-8	Sigma	B4755
Docosanoato Metílico	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	929-77-1	Sigma	B3271
1-Tricosanol	C ₂₃ H ₄₈ O	3133-01-5	Sigma	T9524
Coroneno	C ₂₄ H ₁₂	191-07-1	Aldrich	C84801
n-Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1	Sigma	T4758
1-Tetracosanol	C ₂₄ H ₅₀ O	506-51-4	Sigma	L3507
Nervonato Metílico	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	2733-88-2	Sigma	N6767
n-Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2	Sigma	P7260
1-Pentacosanol	C ₂₅ H ₅₂ O	26040-98-2	Sigma	P9161

Produto	Fórmula	CAS #	Fabricante	Referência
1-Hexacosanol	C ₂₆ H ₅₄ O	506-52-5	Sigma	H2139
Colesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	57-88-5	Sigma	C8667
n-Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	593-49-7	Sigma	H0380
1-Heptacosanol	C ₂₇ H ₅₆ O	2004-39-9	Sigma	H6764
Heptacosanoato Metílico	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	55682-91-2	Fluka	51575
1-Octacosanol	C ₂₈ H ₅₈ O	557-61-9	Sigma	O3379
Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	83-48-7	Aldrich	S4409
β-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	83-46-5	Fluka	85451
Esqualeno	C ₃₀ H ₅₀	111-02-4	Sigma	S3626
n-Triacontano	C ₃₀ H ₆₂	638-68-6	Sigma	T5008
1-Triacontanol	C ₃₀ H ₆₂ O	593-50-0	Sigma	T3777
Triacontanoato Metílico	C ₃₁ H ₆₂ O ₂	629-83-4	Sigma	T1902
n-Tetratriacontano	C ₃₄ H ₇₀	14167-59-0	Sigma	T4883
n-Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂	4181-95-7	Sigma	T4383

2.2.6.4 Recuperação e limites de detecção

Para testar a eficiência de extracção dos métodos utilizados, impregnaram-se filtros de quartzo com soluções de padrões representativos dos compostos orgânicos detectados nos aerossóis, e procedeu-se à sua extracção, fraccionamento e análise por GC-MS do modo atrás descrito. No caso dos compostos extraíveis com DCM, o procedimento foi repetido com 6 filtros fazendo variar as massas dos padrões entre 50 ng e 50 µg. Nos ensaios efectuados com os compostos detectados no extracto aquoso, impregnaram-se 5 filtros com massas de padrões entre 4 e 400 µg.

Nas tabelas 2.12 e 2.13 mostram-se os resultados obtidos. As recuperações obtidas para os compostos extraíveis com DCM são comparáveis às anteriormente por Alves (2001). Não se notou uma dependência entre a eficiência de extracção e a massa depositada no filtro. Os compostos extraíveis com água após a extracção com DCM apenas foram detectados no extracto aquoso. As recuperações foram superiores a 84 % para a maioria dos compostos, mas as eficiências extractivas do arabitol e do levoglucosano foram de apenas 49 e 11 %, respectivamente. Por isso, procedeu-se à investigação de algumas causas possíveis para as baixas recuperações de arabitol e levoglucosano.

Analisando o extracto obtido com DCM sem efectuar a cromatografia preparatória e após sililação, verificou-se que 85, 39 e 6 % do levoglucosano, arabitol e ácido málico aplicados no filtro eram extraídos pelo DCM. Como

nenhum dos compostos detectados no extracto aquoso foi detectado no extracto de DCM utilizando o procedimento habitual, estes poderão ficar retidos durante a cromatografia preparatória. Se a eluição se verificar conjuntamente com a fracção ácida, estes compostos não darão origem a éteres metílicos durante a derivatização e serão removidos conjuntamente com o excesso de agente metilante.

Tabela 2.12 – Recuperações médias da massa de padrões representativos de várias classes de compostos detectadas no extracto obtido com diclorometano utilizando todo o procedimento analítico.

Compostos	Recuperação média (%)	Compostos	Recuperação média (%)
I. n-Alcanos		IV. Alcoóis, esteróis e fenóis	
C ₁₆	73,5 ± 4,1	C ₁₅	89,1 ± 2,8
C ₁₉	94,6 ± 1,4	C ₁₈	96,9 ± 3,0
C ₂₄	99,1 ± 1,8	C ₂₃	95,8 ± 2,5
C ₂₇	98,4 ± 2,6	C ₂₇	97,9 ± 1,7
II. HAP		Colesterol	90,7 ± 2,2
Fenantreno	79,1 ± 3,4	Estigmasterol	88,8 ± 2,5
Criseno	99,8 ± 2,1	β-Sitosterol	86,3 ± 2,9
Benzo[a]pireno	96,2 ± 1,8	2,4-di-tert-Butilfenol	92,8 ± 3,4
Perileno	96,5 ± 2,3	V. Ácidos	
Benzo[ghi]perileno	97,7 ± 2,8	Pinónico	88,0 ± 3,5
III. Aldeídos e Cetonas		n-C ₁₆	90,0 ± 2,9
Tetradecanal	89,4 ± 1,9	n-C ₁₉	87,5 ± 2,0
3-hexadecanona	95,0 ± 1,8	n-C ₂₇	95,0 ± 1,8
2-hexadecanona	97,7 ± 2,2	Oleico	91,0 ± 2,5
Nopinona	87,3 ± 3,8	Hexadecanodióico	97,3 ± 2,5

Tabela 2.13 – Recuperações médias da massa de padrões representativos de várias classes de compostos detectadas no extracto obtido com água.

Compostos	Recuperação com Diclorometano (%) *	Recuperação com Água (%)	Recuperação Total (%)
Ác. Málico	6,1 ± 3,9	84,2 ± 3,6	90,3 ± 5,5
Levoglucosano	83,0 ± 9,3	10,7 ± 6,3	93,6 ± 4,7
Arabitol	38,7 ± 8,2	49,4 ± 5,1	88,1 ± 8,0
Glicose	0,0 ± 0,0	88,1 ± 3,1	88,1 ± 3,1
Manitol	0,0 ± 0,0	89,0 ± 4,0	89,0 ± 4,0
Sacarose	0,0 ± 0,0	96,2 ± 3,1	96,2 ± 3,1

* Obtida sem efectuar a cromatografia rápida sobre pressão. Utilizando o procedimento completo, nenhum dos compostos extraíveis com água é detectado no extracto obtido com diclorometano.

Os contaminantes detectados e identificados nos filtros brancos foram ftalatos (diisooctílico, diisobutílico, di-n-butílico e dimetílico), compostos lineares com menos de 22 átomos de carbono (n-alcenos C₁₆-C₂₂ pares e ímpares; n-alcenos C₁₆-C₂₂ pares; n-alcanóis C₁₆-C₁₉ pares e ímpares; e ácidos n-alcanóicos C₁₄-C₂₀ pares e ímpares) e di-tert-butil-fenol. Estes contaminantes resultam provavelmente dos plásticos e lubrificantes utilizados no fabrico e embalagem dos solventes (Zheng *et al.*, 1997). No início dos cromatogramas das fracções derivatizadas por sililação, verificou-se a eluição de compostos não identificados contendo grupos TMS, os quais poderão ser resíduos da derivatização. Tal facto contribuiu para que nos primeiros 10 minutos de análise a identificação e quantificação de compostos fosse difícil ou impossível. Este fenómeno poderá ser ainda responsável pela deposição da *sujidade* que foi detectada no sistema cromatográfico em alguns períodos.

As massas calculadas para os vários compostos presentes nas amostras foram corrigidas tendo em conta os níveis dos brancos e as eficiências de extracção. No caso dos compostos não testados, aplicou-se uma recuperação média de 2 a 3 compostos com estrutura e grupos funcionais semelhantes. Como o levoglucosano foi extraído com uma eficiência muito baixa, não é possível obter uma boa medida da sua concentração. Os valores apresentados apenas foram rectificadados quanto ao valor do branco, e é feita uma chamada de atenção para a incerteza que lhes está associada.

Os limites de detecção do GC-MS foram determinados a partir do dobro dos desvios padrão observados para o ruído da linha de base em cromatogramas de soluções dos padrões internos na região de saída dos compostos a determinar. Os valores obtidos, considerando amostragens de 800 m³ foram em geral inferiores 3 pg m⁻³ para os compostos extraíveis com diclorometano a 70 pg m⁻³ para os compostos extraíveis com água.

2.3 Métodos de cálculo da contribuição relativa das fontes

2.3.1 Carbono orgânico secundário

Tal como já se referiu o carbono particulado tem duas fracções principais: o carbono negro e o carbono orgânico. Enquanto o CN resulta sobretudo de emissão primária pelas fontes de combustão, o COP tem tanto origem primária como secundária. Não existe nenhuma técnica analítica directa para a medição do COP secundário. Uma das metodologias indirectas possíveis é a utilização de uma razão COP/CN calculada a partir de amostras colhidas em condições de baixa actividade fotoquímica (Turpin e Huntzicker, 1995; Castro, 1997; Strader *et al.*, 1999; Lin e Tai, 2001; Viidanoja *et al.*, 2002):

$$\text{COP}_{\text{sec}} \approx \text{COP} - \left(\frac{\text{COP}}{\text{CN}} \right)_{\text{mínima}} \times \text{CN} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Como o CN é utilizado como traçador do COP primário, a combustão deverá ser a fonte mais importante de aerossol carbonoso primário. A contribuição das diversas fontes que afectam cada local em estudo não deverá apresentar um a variação sazonal acentuada, porque cada fonte de combustão apresenta uma razão mínima distinta. A queima de lenha, possivelmente será uma das fontes que levanta mais dificuldades. A combustão de biomassa apresenta razões COP/CN superiores às referentes à combustão interna, e a intensidade da queima de lenha varia ao longo do ano. Utilizando um grande número de amostras colhidas em diferentes locais e épocas do ano, é possível encontrar amostras contendo maioritariamente COP primário e, assim, com uma razão COP/CN baixa. Castro (1997) observou de um modo claro e consistente que a razão COP/CN mínima se situava na gama 1,1-1,5 em áreas rurais e urbanas, tanto de Inverno como de Verão. Contudo a escolha da razão utilizada deve ser feita com prudência e deve sempre ter em conta os mínimos observados em cada local. Os valores a utilizar são apresentados e analisados em conjunto com os resultados obtidos.

2.3.2 Parâmetros geoquímicos e “razões de diagnóstico”

Os n-alcenos biogénicos apresentam uma predominância de compostos com número ímpar de átomos de carbono nas suas cadeias, enquanto os n-alcenos e os ácidos n-alcenóicos biogénicos apresentam predominância de composto com número par. Os compostos que sofreram maturação geológica perderam estas características (e. g.: Simoneit *et al.*, 1977; Rogge *et al.*, 1993b). O Índice de Preferência de Carbono (IPC) é um parâmetro utilizado em geoquímica para efectuar a distinção entre o carbono *moderno* e carbono *fóssil* (e. g.: Simoneit *et al.*, 1977; Simoneit, 1984). As fontes biogénicas produzem maioritariamente moléculas de n-alcenos com número ímpar de átomos de carbono, e de n-alcenos e de ácidos n-alcenóicos com número par de átomos de carbono (e. g.: Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit *et al.*, 1988). Assim para os alcenos, o IPC é a razão entre o somatório das concentrações dos homólogos ímpares e o somatório das concentrações dos homólogos pares, e o inverso para os n-alcenos e ácidos n-alcenóicos. As fontes biogénicas e antropogénicas não emitem todas na mesma gama de C_n , e é possível definir tanto um IPC global como IPCs parciais. As várias formulas de cálculo utilizadas estão agrupadas na tabela 2.14. Um valor de ICP superior a 3 indica uma incorporação significativa de constituintes biológicos recentes na matéria particulada. Se os componentes resultantes da evaporação e/ou combustão dos combustíveis fósseis forem dominante, o IPC aproxima-se da unidade.

Tabela 2.14 – Cálculo do Índice de Preferência de Carbono (e. g.: Simoneit, 1989; Abas e Simoneit, 1996)

n-Alcenos	n-Alcenos e Ácidos n-Alcenóicos
IPC global (Petróleo) = $\frac{\sum C_{17} - C_{33}}{\sum C_{16} - C_{34}}$	IPC global (Petróleo) = $\frac{\sum C_{10} - C_{34}}{\sum C_{11} - C_{33}}$
IPC global (Bacteriano) = $\frac{\sum C_{17} - C_{25}}{\sum C_{16} - C_{24}}$	IPC global (Bacteriano) = $\frac{\sum C_{10} - C_{24}}{\sum C_{11} - C_{25}}$
IPC global (Cuticular) = $\frac{\sum C_{21} - C_{33}}{\sum C_{22} - C_{34}}$	IPC global (Cuticular) = $\frac{\sum C_{22} - C_{34}}{\sum C_{21} - C_{33}}$

O C_{max} é o número de átomos de carbono existentes na cadeia do homólogo mais abundante na amostra (Simoneit, 1989; Abas e Simoneit, 1996). A

ocorrência de C_{\max} muito superiores a 22, acompanhada de predominância de homólogos de origem recente, está associada às emissões das cutículas cerosas das folhas das plantas vasculares (Rogge *et al.*, 1993b).

Também é possível calcular razões entre alguns HAPs para tentar avaliar se a sua origem se deve à evaporação dos combustíveis ou à combustão de diversos materiais. Estas razões têm sido comparadas com as observadas nas fontes, por vários autores (*e. g.*: Sicre *et al.*, 1987; Gogou *et al.*, 1996; Yunker *et al.*, 2002). As razões utilizadas encontram-se na tabela 2.15, e os critérios a utilizar na diferenciação das fontes são discutidos conjuntamente com os resultados.

Tabela 2.15 - Cálculo de relações entre as concentrações de vários HAPs.

Razão	Compostos utilizados no cálculo
$F / (F + A)$	F- Fenantreno; A – Antraceno
$BA / (BA+CT)$	BA – Benzo[a]antraceno; CT – Criseno / Trifenileno
$BeP / (BeP + BaP)$	BeP - Benzo[e]pireno; BaP – Benzo[a]pireno
$FI / (FI + Pi)$	FI – Fluoranteno; Pi – Pireno
$IP / (IP + BgP)$	IP – Indeno[1,2,3-cd]pireno; BgP – Benzo[ghi]perileno

3 Resultados e Discussão

Os resultados apresentados dizem respeito à medição de diferentes componentes do aerossol em períodos distintos. A natureza das medições efectuadas foi evoluindo em face dos resultados obtidos, e tendo em conta os objectivos dos projectos de investigação em que se participou. Numa primeira parte apresentam-se os resultados da análise dos carbono particulado nos vários postos de amostragem e posteriormente a caracterização molecular dos compostos orgânicos em Melpitz e Hyytiälä.

3.1 Caracterização do carbono particulado

3.1.1 Estudo da higroscopicidade do carbono orgânico

Na tabela 3.1 apresentam-se concentrações médias das partículas inaláveis em suspensão e do carbono particulado. O CN e o COP apresentaram os níveis mais elevados em locais de natureza urbana (e. g.: Barcelona e Alfragide) ou não urbana com influencia antropogénica (Giesta e Melpitz). Por outro lado os valores mais baixos tendem a registar-se em locais mais remotos como a Terceira, Hyytiälä e Areão. Na tabela 3.2 referem-se valores de concentração atmosférica de carbono particulado obtidos por outros autores. A tendência observada na literatura é semelhante, registando-se concentrações de carbono particulado mais elevadas em cidades como Lahore, Tóquio e Paris e concentrações mais ou menos baixas em locais afastados de fontes emissoras como a localidade rural de

K-puszta, as florestas brasileiras no período húmido (Rondónia), os cumes alpinos (Jungfrauoch), regiões costeiras (Mace Head) e locais no meio dos oceanos.

Tabela 3.1 – Concentrações médias de matéria particulada, carbono negro, carbono orgânico total e carbono orgânico solúvel em água nas várias atmosferas estudadas.

Local de amostragem	Período	N.º de amostras	PM10 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	CN ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COP ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COSA ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COSA/COP (%)
Giesta - Rural	Jul-Ago 97	10	124	3,2	15	---	---
Areão - Rural, Costeiro	Mar-98	4	66	1,2	8,7	4,4	51
	Jun-98	3	68	0,25	1,8	0,54	30
	Set 99	4	67	0,57	2,5	1,1	49
Madrid - Suburbano	Jul-98	6	---	2,2	4,9	1,7	32
Doñana - Floresta	Set 98	4	---	1,3	5,0	2,4	48
Alfragide - Urbano	Nov-98	5	77	4,3	10	1,4	12
	Jul-99	4	65	2,0	7,8	1,9	24
	Jun-00	6	39	1,9	3,2	1,2	39
Aveiro - Suburbano	Jul-99	4	48	1,0	3,4	1,6	49
Birmingham - Urbano	Set 99	14	---	1,5	3,0	1,2	41
Terceira - Oceânico	Jul 99-Fev 00	51	29	0,17	0,51	0,17	33
	Dp > 0,95 μm		25	0,048	0,25	0,066	29
	Dp < 0,95 μm		3,7	0,12	0,26	0,104	36
Monagrega - Rural	Jun 99-Mai 00	15	24	0,46	2,7	---	---
Barcelona - Urbano	Jun 99-Mai 00	15	58	5,1	12	---	---
Hyytiälä - Floresta	Jun-00	4	8 *	0,19	3,2	1,3	39
	Ago 01	26	8	0,48	2,1	---	---
Melpitz - Rural	Abr-Mai 01	31	28	1,6	4,2	---	---

* Partículas totais em suspensão.

À semelhança dos aerossóis de carbono, a matéria particulada apresentou as concentrações mais elevadas em locais mais afectados pelas actividades humanas, mas convém destacar que nos locais sob influência marítima (Terceira e Areão) a concentração de partículas é normalmente elevada devido ao seu conteúdo em cloreto de sódio e outros sais marinhos. Nos locais não costeiros, o carbono total (negro mais orgânico) pode ser destacado como um componente significativo dos aerossóis. O aerossol de carbono variou entre 9 e 42 % da concentração de PM10, respectivamente em Aveiro e na amostragem de 2000 em Hyytiälä (Ver também a Figura 3.15). A importância do material carbonoso no posto finlandês poderá dever-se à ausência de fontes de componentes inorgânicos como o sal marinho e poeiras minerais. Por seu turno, nos locais sob influência do Oceano Atlântico, a abundância relativa do carbono particulado foi baixa. Na Terceira, o material carbonáceo constituiu apenas 2 % das PM10 e no Areão entre 3 a 15 %. As fracções de material carbonoso obtidas no Areão por

Castro (1997) são muito semelhantes às aqui referidas (3 e 16 %). Em trabalhos publicados por outros autores, referem-se fracções de CT nas PM10 entre 7 e 83 % (Tabela 3.2). O valor mais elevado foi obtido junto a uma circular parisiense com 4 faixas de rodagem em cada sentido (Ruellan e Cachier, 2001)

O carbono orgânico solúvel em água, pela sua natureza hidrófila, é a fracção do carbono orgânico que mais contribui para incrementar a capacidade das partículas de actuarem como núcleos de condensação das nuvens (*e. g.*: Saxena e Hildemann, 1996). Na maioria das colheitas efectuadas registaram-se, em média, valores superiores a $1 \mu\text{g m}^{-3}$, obtendo-se os valores mais elevados no Areão e em Doñana (Tabela 3.1). O COSA representou em geral 30 a 51 % do COP em zonas florestais, rurais e suburbanas, registando-se valores inferiores em zonas de natureza francamente urbana (12 a 41 %). Em cidades europeias abordadas em outros trabalhos, o COP continha menos de 25 % de COSA, tendo-se registado valores superiores a 60 % em algumas regiões europeias não urbanas. Este resultados são coerentes com a natureza hidrófoba dos aerossóis emitidos pelos veículos automóveis, a qual se atenua à medida que o aerossol envelhece na atmosfera (Weingartner, 1997).

As concentrações médias de COSA mais elevadas registadas neste trabalho são da mesma ordem de grandeza das observadas numa localidade rural da Hungria (K-pusztá; Tabela 3.2), porém em localidades urbanas e suburbanas, contempladas no presente estudo, obtiveram-se concentrações inferiores às medidas por outros autores. Os teores mais elevados referidos na literatura foram obtidos em cidades asiáticas, as quais de uma forma geral se caracterizam por apresentarem níveis elevados de matéria particulada (carbonácea e não carbonácea). No caso de Tóquio, o CT também continha uma fracção de COSA superior às medidas neste trabalho em zonas urbanas, e comparável às observadas em zonas não urbanas. Os compostos orgânicos solúveis em água apresentam grupos polares oxigenados (Saxena e Hildemann, 1996) e poderão ter origem secundária (Pun *et al.*, 1999). Os compostos orgânicos emitidos pela combustão de materiais fósseis em meios urbanos são maioritariamente hidrófobos, todavia se a emissão for intensa como se verifica no Oriente e se uma parte importante do material carbonoso permanecer sobre o local e participar em

reações de fotooxidação, reúnem-se condições para que se registem concentrações elevadas de COSA e para que a sua abundância relativa no COP também seja elevada. Apesar do número reduzido de amostras colhidas em Tóquio, Sempéré e Kawamura (1994) verificaram que a contribuição do COSA para as concentrações totais de partículas e de carbono era superior nos períodos estivais e diurnos Verão, e sugeriram que a produção de COSA poderia ser mais intensa nestes períodos. Do mesmo modo, em Alfragide, as razões COSA/COP medidas nos períodos de Verão são superiores às do período de Inverno. No Areão, não se efectuaram medições no Inverno, contudo, as razões COSA/COP observadas no Verão foram inferiores às observadas nos períodos de Primavera e Outono. Possivelmente, em locais afastados das fontes emissoras, como o Areão a ocorrência de concentrações elevadas de COSA estará mais dependente da origem e composição das massas de ar do que da época do ano.

As distribuições por tamanhos das partículas inaláveis em suspensão e do carbono particulado no Areão são apresentadas na figura 3.1. As distribuições apresentadas correspondem a dois períodos com características distintas. Enquanto em Março de 1998 as concentrações eram mais elevadas e as trajectórias das massas de ar tinham origem continental, em Junho de 1998 as concentrações eram mais baixas e as massas de ar tinham origem marítima (Figura 3.2). A matéria particulada apresentou uma distribuição bimodal no primeiro período, enquanto no segundo período apenas se observou um pico intenso na fracção grosseira. Os componentes inorgânicos, nomeadamente o cloreto de sódio, contribuíram significativamente para as partículas de maiores dimensões, sobretudo em Junho de 98 (Borrego *et al.*, 2000), o que demonstra a importância do oceano enquanto fonte de aerossóis grosseiros. A contribuição do aerossol carbonoso para a massa das partículas é máxima na fracção com $D_p < 0,49 \mu\text{m}$, representando 25 e 12 % da massa total desta fracção granulométrica, respectivamente no primeiro e segundo períodos.

Verifica-se que em Março de 98, todas as várias formas do aerossol carbonoso ocorrem maioritariamente nas partículas com $D_p < 1,5 \mu\text{m}$. Hoffman e Duce (1977) observaram concentrações mais elevadas de carbono orgânico nos aerossóis com $D_p < 0,25 \mu\text{m}$ em atmosferas marinhas. De modo análogo, Ohta e

Handa (1985) apontam uma predominância de carbono orgânico nas partículas submicrométricas do Pacífico Norte. Em Junho de 98, detectou-se uma redução de ambas as fracções orgânicas (COSA e COIA) nas partículas com $D_p < 1,5 \mu\text{m}$; enquanto na fracção grosseira se verificou a manutenção de níveis idênticos aos de Março de 98. Matsumoto *et al.* (1998) referem que o COSA se encontra uniformemente distribuído por todas as gamas de tamanhos em condições marinhas de fundo, notando-se um acréscimo da fracção fina quando há uma influência continental. Na Terceira, em concordância com este último trabalho, verificou-se uma ligeira dominância do COSA nas partículas submicrométricas em relação às supramicrométricas (Tabela 3.1). As concentrações de CN apresentaram um comportamento idêntico ao COSA, enquanto as concentrações totais de COP foram comparáveis em ambas as fracções granulométricas. Nota-se ainda que existe semelhança entre as razões COSA/COP observadas no Areão em Junho (período menos poluído) e as registadas nesta Ilha Açoriana.

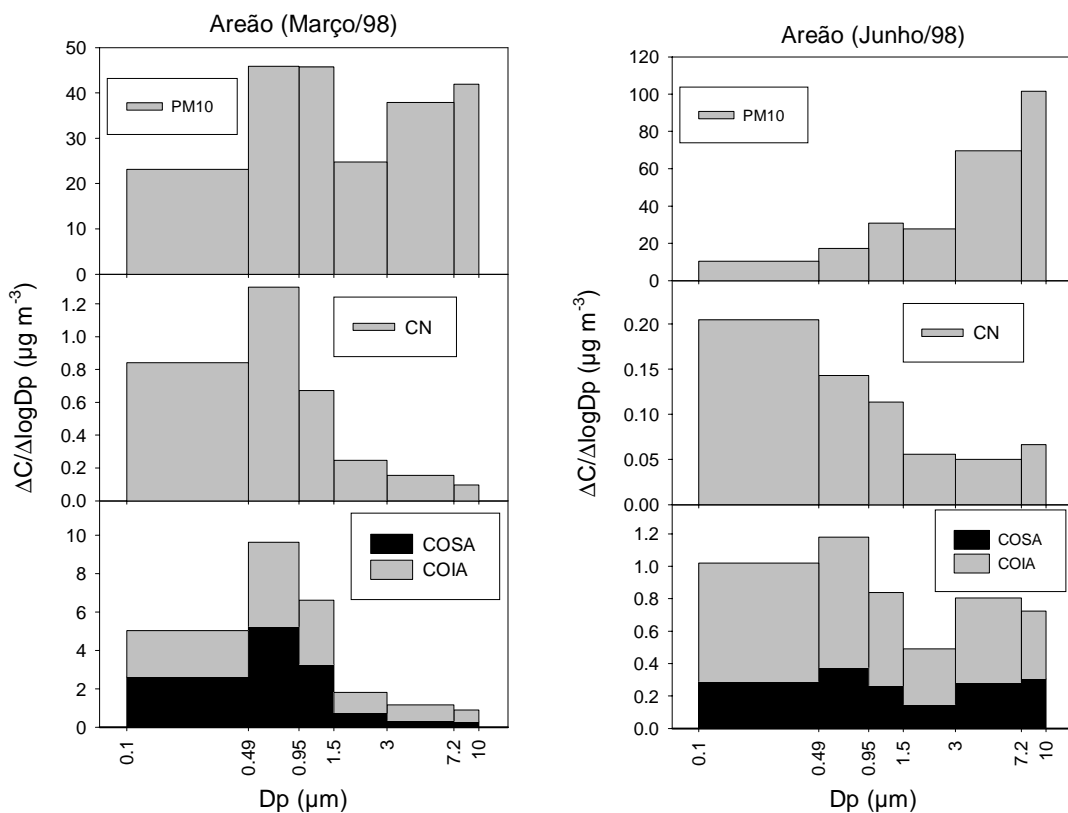


Figura 3.1 – Distribuições médias por tamanhos da concentração de matéria particulada, carbono negro e carbono orgânico total (subdividido nas suas fracções solúvel e insolúvel em água) no Areão.

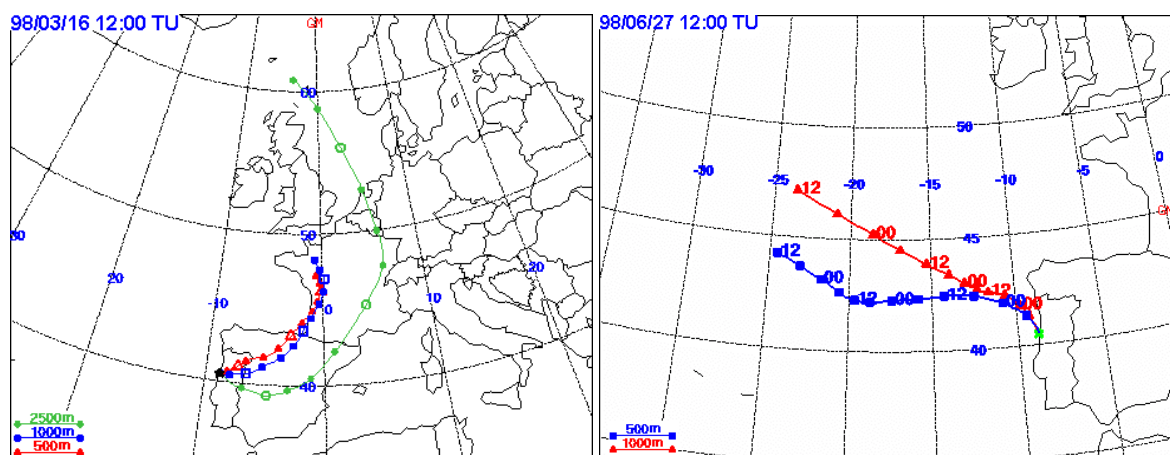


Figura 3.2 – Exemplos de trajectórias das massas de ar percorridas nos três dias anteriores à sua chegada ao Areão (Programa Hysplit; NOAA, 1997). Indicam-se as altitudes das massas de ar à chegada ao posto de amostragem.

As distribuições por tamanhos das partículas inaláveis em suspensão e do carbono particulado em Alfragide (meio urbano) são apresentadas na figura 3.3. Em Alfragide as amostras separadas por classes de tamanho também foram obtidas em períodos com características diferenciadas, tendo-se realizado uma amostragem no Outono e outra no Verão com céu nublado e períodos de chuva. As concentrações observadas em Novembro de 98 são pelo menos o dobro das obtidas em Junho de 2000; no entanto a fracção de COSA no COP foi superior no período de Verão. Na primeira amostragem verificou-se que o COSA foi relativamente mais abundante nas fracções mais finas, enquanto na última não se verificou uma dominância significativa. Nas distribuições por tamanhos referentes a Alfragide também se pode observar que: as PM₁₀ apresentam duas modas no período mais poluído e apenas uma moda grosseira no período mais limpo; e que o aerossol carbonoso ocorre preferencialmente nas partículas mais finas, podendo-se salientar um pico grosseiro no período mais limpo. Aceves e Grimalt (1993) referem a detecção de distribuições bimodais de PM₁₀ em Barcelona ($D_p < 0,5 \mu\text{m}$; $3,0 < D_p < 7,2 \mu\text{m}$). Wolff *et al.* (1982) detectaram um acréscimo de CN e COP nas partículas finas ($0,16 - 1,0 \mu\text{m}$) da atmosfera urbana de Denver (EUA). Do mesmo modo, Hitzenberger e Tohno (2001) obtiveram distribuições por tamanhos de CN em Viena (Áustria) e Uji (Japão) com máximos na gama submicrométrica.

De modo análogo ao observado em algumas amostragens nos postos portugueses, as distribuições por tamanhos do carbono particulado obtidas em

Melpitz e Hyytiälä apresentaram apenas uma moda nas partículas mais finas (figura 3.4). Neusüss *et al.* (2000) verificaram que em Melpitz as concentrações mais elevadas de COP ocorriam na gama entre 0,14 e 1,2 μm . Temesi *et al.* (2001) registaram distribuições por tamanhos de CT na localidade rural de K-puszta (Hungria) com um máximo na vizinhança dos 0,53 μm . Offenber e Baker (2000) encontraram concentrações mais elevadas de partículas e carbono particulado na fracção de com $D_p < 4,1 \mu\text{m}$ em Chicago e sobre o Lago Michigan.

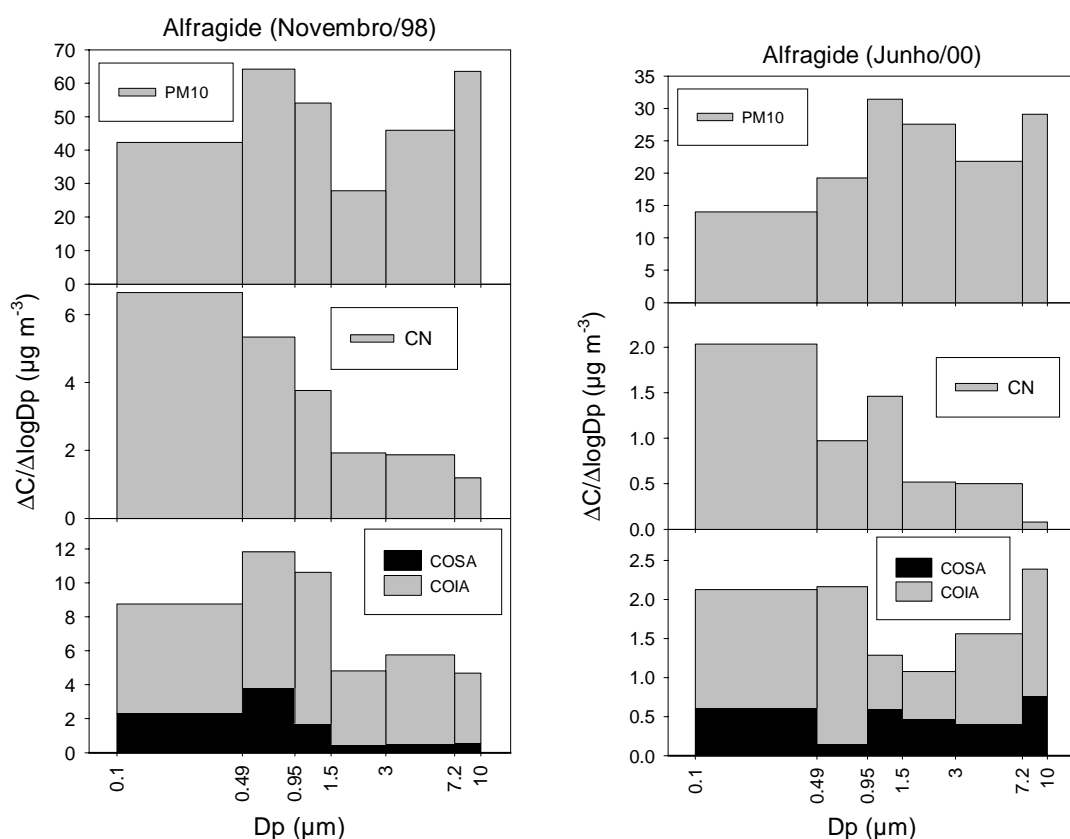


Figura 3.3 – Distribuições médias por tamanhos da concentração de matéria particulada, carbono negro e carbono orgânico total (subdividido nas suas fracções solúvel e insolúvel em água) em Alfragide.

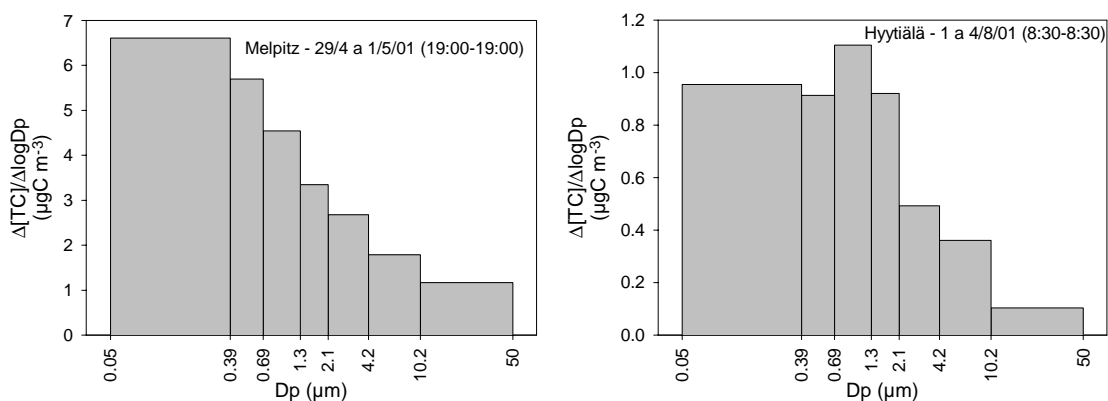


Figura 3.4 – Distribuições por tamanhos da concentração total de carbono em Melpitz e Hyytiälä.

Tabela 3.2 – Concentrações atmosféricas de aerossóis observadas em diversos locais do globo.

Local	Período	Partículas ($\mu\text{g m}^{-3}$) *	CT ($\mu\text{gC m}^{-3}$)
Coimbra - Portugal (Urbano)	Out 92 - Out 93	52	13
Birmingham - Reino Unido (Urbano)	Mai 93 - Jan 94		7,2
Paris (Urbano)	Ago - Out 97	58	48
Tessalonica - Grécia (Urbano)	Jun 97 (Dia)		
Tessalonica - Grécia (Urbano)	Jun 97 (Noite)		
Viena - Austria (Urbano)	Set 98 - Nov 99 (Inverno)	60	
Viena - Austria (Urbano)	Set 98 - Nov 99 (Verão)	34	
Chicago - EUA (Urbano)	Jul 94 - Jan 95	14	2,2
Tóquio - Japão (Urbano)	Fev - Jul 92	166 - 389	11 - 64
Denver – EUA (Urbano) PTS	1978		
Los Angeles – EUA (Urbano) PTS	1977/78		11 - 35
Aveiro - Portugal (Suburbano)	Ago 96	53	5,5
Gent - Bélgica (Suburbano)	Jan - Mar 98		18
Gent - Bélgica (Suburbano)	Jun - Ago 98		5,1
Mainz - Alemanha (Suburbano)	Mar - Out 94	38	8,0
S. Pietro Capofiume - Itália (Industrial) Dp < 1,5 μm	Nov 96 - Mar 97		18
S. Pietro Capofiume - Itália (Industrial) Dp < 1,5 μm	Desconhecido	73	10
S. Pietro Capofiume - Itália (Industrial) Dp < 1,5 μm	Jan 98- Abr 99		3,2 - 17
S. Pietro Capofiume - Itália (Industrial) Dp < 1,5 μm	Jun - Set 96		8,5
Uji - Japão (Suburbano, Industrial)	Set 98 - Nov 99	26	4,7
Uji - Japão (Suburbano, Industrial)	Set 98 - Nov 99 (Inverno)	44	
Uji - Japão (Suburbano, Industrial)	Set 98 - Nov 99 (Verão)	22	
Nanjing - China (Urbano, Suburbano)	Fev - Mai 2001		
Kaohsiung - Formosa (Suburbano, Industrial)	Nov 98 - Apr 99	83 - 137	13 - 28
Singapura/Indonésia (Urb. e não urb.) Dp < 2,1 μm	Out - Nov 97		9,1 - 81
Lahore - Paquistão (Urbano, Industrial, Rural) PTS	Out 92 - Out 93	607	94
Estados Unidos (Urb. e não urb.) Dp < 2,5 μm	1977/78		
Anadia (Rural, Florestal)	Ago 96	44	5,1
K-pusztá - Hungria (Rural) Dp < 1,5 μm	Jun - Set 96		5,5
K-pusztá - Hungria (Rural) Dp < 1 μm	Mar - Jun 98		17
K-pusztá - Hungria (Rural) Dp < 2,5 μm	Jul - Ago 98		8,4
South Haven - EUA (Rural)	Jul 94 - Jan 95	10	1,7
África Central (Savana)	Nov 96		
Tábua - Portugal (Floresta)	Ago 96	30	4,6
Pertouli - Grécia (Floresta) PTS	Jul - Ago 97	80	7,2
Rondónia - Brasil (Floresta) Dp < 2,5 μm	Set -Out 99 (seco)		20
Rondónia - Brasil (Floresta) Dp < 2,5 μm	Abr - Mai 99 (húmido)		0,93
Jungfrauoch - Suíça (Cume de montanha)	Jul - Ago 98		1,34
Areão - Portugal (Costeiro)	Nov 93 - Ago 94	66	4,8
Aspvreten - Suécia (Costeiro) Dp < 1,5 μm	Jun - Set 96		2,5
Mace Head - Irlanda (Costeiro)	Set 93		0,44
Mace Head - Irlanda (Costeiro) Dp < 1,0 μm	Jul - Ago 98		0,64
Southern Lake Michigan - EUA (Marinho)	Jul 94 - Jan 95	16	2,2
Atlântico Leste (Oceânico) Dp < 1 μm	Jun - Jul 97		0,2 - 3,9
Hahajima - Ilhas Ogasawara (Oceânico) Dp < 1,1 μm	Dez 94 - Mai 96		
Hahajima - Ilhas Ogasawara (Oceânico)	Dez 94 - Jan 97		
Pacífico Norte (Oceânico)	Jan - Mar 82		
Regiões marítimas remotas do Atlântico e Pacífico	1975/76		

* PM10, excepto se se indicar outra fracção granulométrica.

3 – Resultados e Discussão

Tabela 3.2 – (Continuação).

CN ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COP ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COP/CN	COSA ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COSA/COP (%)	COSA/CT (%)	Referência
3,5	9,5	2,7				Harrison <i>et al.</i> , 1997
2,5	4,7	2,0				Castro, 1997
14	35	2,4	4,4	12	9	Ruellan e Cachier, 2001
3,3	14	3,2		25	19	Ruellan e Cachier, 2001
3,9	14	2,6		20	14	Ruellan e Cachier, 2001
6,6						Hitzenberger e Tohno, 2001
2,8						Hitzenberger e Tohno, 2001
0,4	1,8	5,3				Offenberg e Baker, 2000
			3,2 - 23		28 - 55	Sempéré and Kawamura, 1994
					27	Cadle e Groblicki, 1982
			3,6 - 17		30 - 67	Mueller <i>et al.</i> , 1982
1,2	4,3	3,6				Alves <i>et al.</i> , 2001
4,6	13	2,9				Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
1,3	3,8	3,0				Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
2,8	5,2	1,8				Kuhlbusch <i>et al.</i> , 1998
1,0	17	17	8,1	46	43	Facchini <i>et al.</i> , 1999
	9,8		5,7	58	55	Decesary <i>et al.</i> , 2000
0,3 - 1,0	2,9 - 16	3,3 - 36	1,4 - 7,1	38 - 50		Decesary <i>et al.</i> , 2001
1,0	6,2	6,2	4,0	65	47	Zappoli <i>et al.</i> , 1999
2,6	2	0,79				Höller <i>et al.</i> , 2002
5,2						Hitzenberger e Tohno, 2001
2,6						Hitzenberger e Tohno, 2001
			21 - 36			Wang <i>et al.</i> , 2002
3,3 - 8,0	9,4 - 20	2,2 - 2,9				Lin e Tai, 2001
			0,42 - 25		5 - 32	Narukawa <i>et al.</i> , 1999
18	77	4,4				Harrison <i>et al.</i> , 1997
			2 - 7		20 - 60	Mueller <i>et al.</i> , 1982
1,6	3,5	2,2				Alves <i>et al.</i> , 2001
0,6	5,0	8,3	2,4	48	44	Zappoli <i>et al.</i> , 1999
			8,2		48	Gelencsér <i>et al.</i> , 2000
0,75	7,6	10	4,8	63	57	Krivácsy <i>et al.</i> , 2001b
0,3	1,4	4,6				Offenberg e Baker, 2000
				46	31	Ruellan <i>et al.</i> , 1999
1,3	3,3	2,5				Alves <i>et al.</i> , 2001
2,0	5,2	2,6				Alves <i>et al.</i> , 2001
0,83	19	23				Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
0,08	0,85	11				Zdráhal <i>et al.</i> , 2002
0,29	1,1	3,6	0,63	60	47	Krivácsy <i>et al.</i> , 2001b
0,95	3,8	4,0				Castro, 1997
0,1	2,2	22	1,7	77	68	Zappoli <i>et al.</i> , 1999
0,051	0,39	11				Castro, 1997
0,026	0,61	25	0,23	41	40	Krivácsy <i>et al.</i> , 2001b
0,5	1,7	3,8				Offenberg e Baker, 2000
0,1 - 1,1	0,1 - 2,8				36 - 72	Novakov <i>et al.</i> , 2000
			0,4			Matsumoto <i>et al.</i> , 1997
			1,4			Matsumoto <i>et al.</i> , 1998
	1,2 - 2,0					Ohta e Handa, 1985
	0,2 - 0,4					Hoffman e Duce, 1977

3.1.2 Estimativa do carbono orgânico secundário

Uma das formas de avaliar a importância da contribuição relativa das fontes secundárias para o aerossol orgânico parte da análise das razões COP/CN. Nos locais estudados, esta razão pode ser relacionada com as características de cada posto de amostragem (Tabela 3.3). Os locais de natureza urbana (Alfragide, Birmingham e Barcelona), nos quais se registam emissões intensas de poluentes primários, exibiram, em média, razões baixas, as quais foram inferiores a 2,4 durante alguns períodos de amostragem. Em locais mais afastados das fontes, como o Areão, Monagrega e Hyytiälä, as razões COP/CN foram mais elevadas. Os dados obtidos na literatura (Tabela 3.2) mostram que nos meios urbanos os valores de COP/CN são em geral baixos, e que nos meios suburbanos ou não urbanos podem ocorrer valores semelhantes ou superiores. A razão COP/CN média apresentada por Höller *et al.* (2002) para a cidade de Uji no Japão é muito baixa. Estes autores referem que os aerossóis japoneses são especialmente enriquecidos em carbono negro; contudo as razões observadas também poderão ser baixas em resultado da utilização de métodos termo-químicos que não efectuam correcção e/ou minimização da pirólise e sobrestimam o CN.

Antes de calcular as fracções primária e secundária do aerossol orgânico, foi necessário estabelecer a razão COP/CN associada às fontes primárias a utilizar em cada local de amostragem. As estratégias utilizadas para estimar esta razão não são universais. Castro *et al.* (1999), Lin e Tai (2001), Viidanoja *et al.* (2002) consideraram que esta razão correspondia a um valor próximo ou igual ao mínimo absoluto de um conjunto de amostras em grande número e de diferentes épocas do ano. Turpin e Huntzicker (1995) e Strader *et al.* (1999) calcularam uma razão média de um conjunto de amostras, cujo conteúdo em COP_{sec} era baixo na opinião dos autores. Naturalmente, as razões obtidas pela segunda aproximação tendem a ser superiores às da primeira. Castro *et al.* (1999) obtiveram uma razão mínima de 1,1 em Birmingham e no Porto, 1,2 em Coimbra, 1,3 em Aveiro e 1,5 em Anadia, Tábua e Areão. As razões mínimas obtidas por Lin e Tai (2001) para a cidade asiática de Kaohsiung foram de 1,6 para as PM₁₀ e 1,5 para as PM_{2,5}. Viidanoja *et al.* (2002) obtiveram um valor mínimo de 1,1 em Helsínquia. Turpin e Huntzicker (1995) efectuaram um estudo em localidades californianas urbanas e

estimaram razões mínimas para diferentes períodos do dia, as quais variaram entre 1,2 e 4,2. Strader *et al.* (1999) utilizaram uma razão de 2,4 no cálculo do COP primário em localidades californianas urbanas e não urbanas.

O estabelecimento de razões COP/CN mínimas baseadas apenas nos dados recolhidos nas campanhas torna-se inviável em alguns locais devido à existência de amostras em número insuficiente. Por isso, em alternativa, compararam-se os dados disponíveis com as razões mínimas obtidas por Castro *et al.* (1999) em locais de natureza semelhante. Tendo em conta que as fontes dos aerossóis variam com tamanho das partículas, a comparação teve como base o conteúdo total da amostra.

Na figura 3.5 representa-se o COP em função do CN nos postos da Giesta, de Aveiro e do Areão. As razões mais baixas observadas foram de 3 na Giesta, de 3,2 em Aveiro e de 3,6 no Areão. Estes valores são superiores aos valores determinados por Castro *et al.* (1999) em Anadia (1,5), em Aveiro (1,3) e no Areão (1,5). A Giesta e Anadia são localidades não urbanas com características semelhantes. Como as amostragens não se realizaram em períodos invernosos, é pouco provável que as amostras colhidas tenham um baixo teor de COP_{sec}. Deste modo realizou-se o cálculo da componente secundária recorrendo aos valores obtidos por Castro *et al.* (1999).

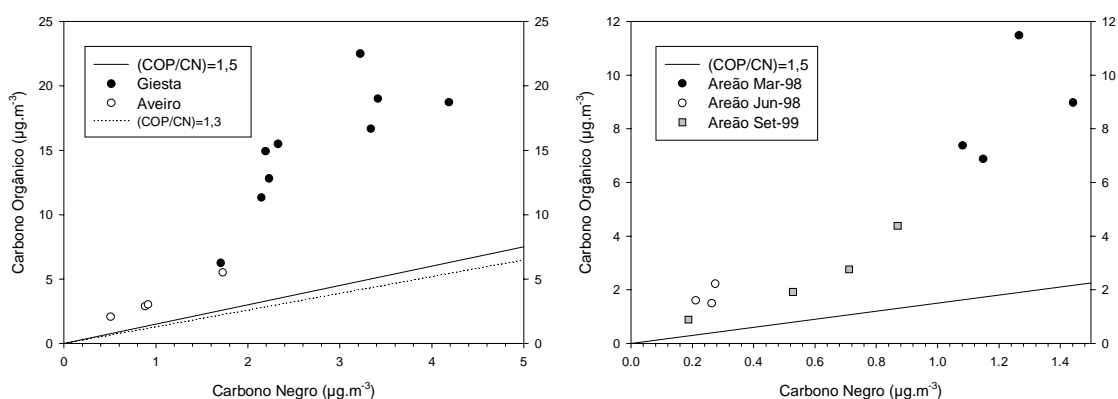


Figura 3.5 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro nas localidades da região de Aveiro.

A figura 3.6 diz respeito aos postos de Alfragide, Birmingham e Terceira. Os dados recolhidos em Birmingham e na amostragem efectuada durante 2000 em Alfragide ajustam-se a uma razão COP/CN mínima de 1,1. Como se desenvolve no Procedimento Experimental, nas amostragens efectuadas em Alfragide em

1998 e 1999 não foi possível efectuar as análises de carbono pelo método termo-óptico devido ao branqueamento prematuro das amostras, e por isso os dados apresentados para este período foram obtidos por um método termoquímico. As razões COP/CN observadas nestes períodos são superiores às obtidas em 2000. A diferença de resultados entre os períodos de 1998 e 1999, por um lado, e 2000, por outro, poderá estar associada à utilização de métodos de análise distintos. Assim, considerou-se que a aplicação do valor mínimo de 1,9 registado em Novembro de 1998 poderá ser mais adequada às amostras colhidas em 1998 e 1999.

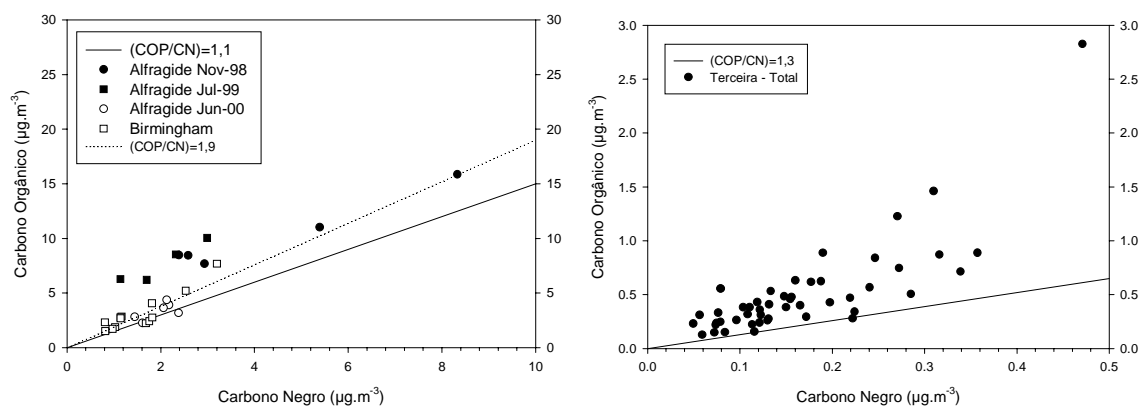


Figura 3.6 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro em Alfragide, Birmingham e Terceira.

Na Terceira as amostragens realizaram-se ao longo de quase um ano e as amostras obtidas também permitiram a obtenção de razões COP/CN mínimas para algumas fracções granulométricas. Nos Açores observou-se uma razão mínima de 1,3 para as PM₁₀, 1,9 para a fracção supramicrométrica e 0,8 para a fracção submicrométrica (Figuras 3.6 e 3.7). A obtenção de valores distintos nas várias fracções confirma o pressuposto de que as razões mínimas são específicas de cada fracção granulométrica. Castro (1997) observou um crescimento da razão mínima dos meios mais urbanizados para os meios mais rurais. Esta variação foi atribuída à adsorção de compostos orgânicos gasosos durante o transporte na atmosfera e às emissões primárias biogénicas, as quais poderão ter mais importância em atmosferas não urbanas. Deste modo, o valor mais elevado da fracção grosseira poderá estar relacionado com a contribuição de fontes biogénicas, nomeadamente o Oceano Atlântico. O mínimo de 1,3 observado na Terceira para as PM₁₀ é inferior ao obtido por Castro *et al.* (1999) em atmosferas

rurais, florestais e costeiras de Portugal Continental. As comparações entre as razões mínimas observadas na ilha açoriana e em locais mais próximos de fontes antropogénicas deve ser feita com reserva, pois não se pode garantir que as diferenças observadas não estejam associadas a possíveis desvios analíticos, cuja ocorrência é mais provável quando os níveis de carbono particulado são muito baixos.

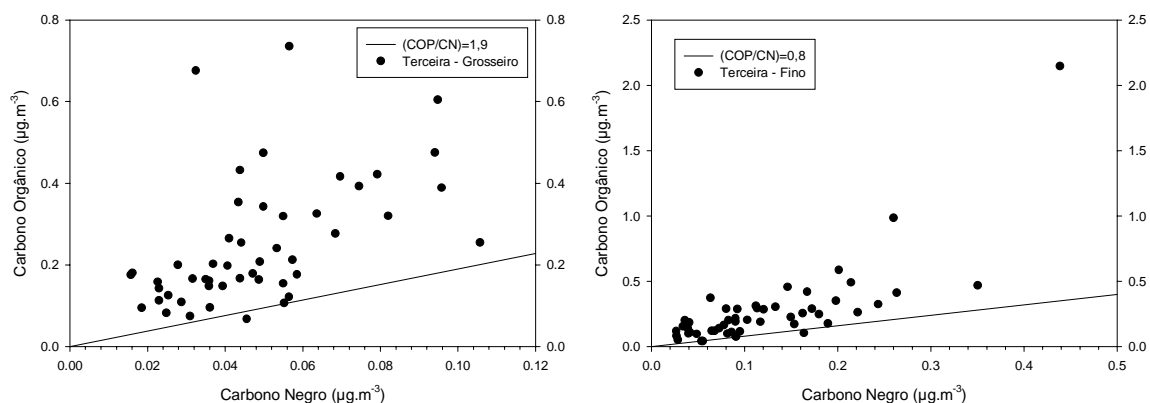


Figura 3.7 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro nas fracções fina e grosseira dos aerossóis terceirenses.

Os dados referentes aos postos do país vizinho encontram-se na figura 3.8. As razões mínimas observadas em Barcelona (1,3) e Madrid (1,6) excederam ligeiramente os mínimos obtidos por Castro *et al.* (1999) em zonas densamente urbanizadas (1,1) e suburbanas (1,3), enquanto as razões calculadas em Doñana e Monagrega são pelo menos o dobro das observadas em regiões rurais e florestais portuguesas. Uma vez mais foi necessário realizar o cálculo da componente secundária recorrendo aos valores obtidos por Castro *et al.* (1999).

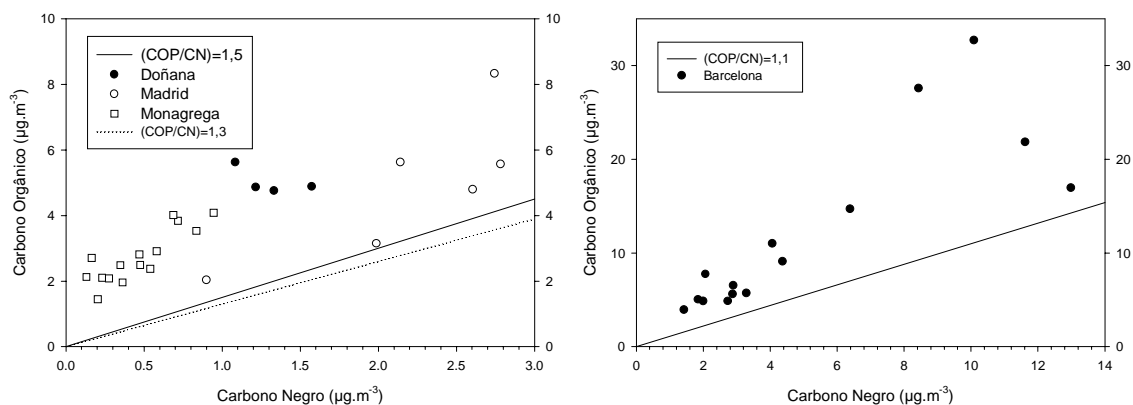


Figura 3.8 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro nos postos de amostragem espanhóis.

Apesar de as campanhas de Hyytiälä e Melpitz terem tido lugar no Verão e na Primavera, registaram-se períodos com razões COP/CN baixas (Figura 3.9). O mínimo observado em Melpitz foi de 1,1 e em Hyytiälä de 1,5. O valor obtido no posto finlandês é idêntico ao calculado no posto florestal de Tábua, enquanto o valor determinado no posto alemão é análogo ao dos postos urbanos (Castro *et al.*, 1999). Melpitz poderá apresentar valores mínimos inferiores aos de Anadia, por se encontrar numa região que, apesar de ser rural, está sob influência de poluição industrial regional. Convém salientar que no posto alemão a razão COP/CN mínima foi observada numa amostragem nocturna, na qual se verificaram temperaturas mínimas de aproximadamente $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

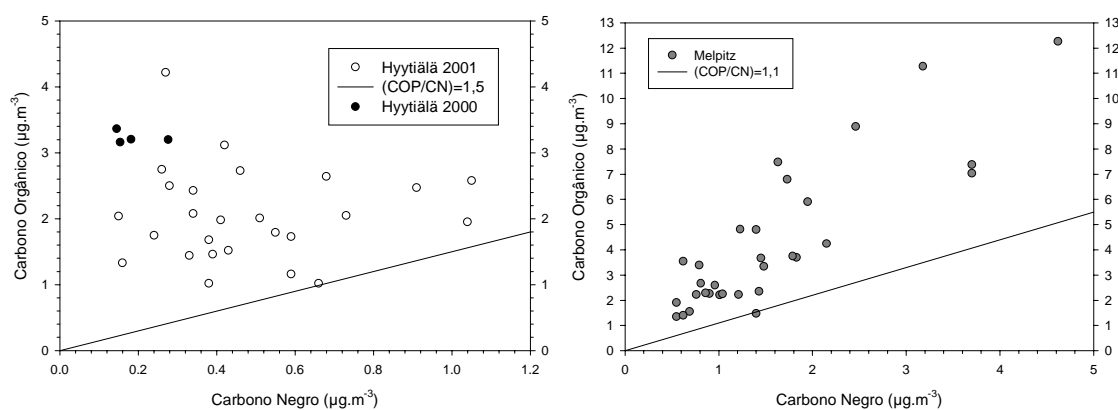


Figura 3.9 – Relação entre as concentrações de carbono orgânico e carbono negro em Melpitz e Hyytiälä.

As estimativas da concentração de COP_{sec} nos vários locais de amostragem são apresentadas na tabela 3.3. De uma forma geral, os lugares com maior influência antropogénica, como Alfragide, Birmingham, Barcelona e Madrid, apresentaram fracções de carbono secundário aproximadamente iguais ou inferiores a 50 %, enquanto os lugares continentais mais remotos, como o Areão, Hyytiälä e Monagrega, apresentaram uma abundância relativa superior. Barcelona, o Areão (Março/98) e a Giesta destacaram-se por serem os postos com as concentrações de COP_{sec} mais elevadas. As concentrações mais baixas de COP_{sec} registaram-se na Terceira, em Alfragide (Junho/00), em Birmingham e em Hyytiälä (Agosto/01). Ao contrário do posto finlandês, no posto terceirense, contrariamente ao que se esperaria para um posto remoto, a fracção de COP_{sec} no COP total não é das mais elevadas. Uma vez mais, salienta-se que os níveis

de carbono particulado registados na Terceira são muito baixos, e por isso são susceptíveis de estarem afectados por erros analíticos mais significativos.

Tabela 3.3 – Concentrações médias de carbono particulado nas várias atmosferas estudadas.

Local de amostragem	Período	CN ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COP ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COP/CN	COP _{sec} ($\mu\text{gC m}^{-3}$)	COP _{sec} /COP (%)
Giesta – Rural	Jul-Ago 97	3,2	15	5,1	11	68
Areão - Rural, Costeiro	Mar-98	1,2	8,7	7,0	6,8	78
	Jun-98	0,25	1,8	7,1	1,4	78
	Set 99	0,57	2,5	4,3	1,6	65
	Jul-98	2,2	4,9	2,2	2,1	39
Madrid - Suburbano	Jul-98	2,2	4,9	2,2	2,1	39
Doñana - Floresta	Set 98	1,3	5,0	4,0	3,1	61
Alfragide - Urbano	Nov-98	4,3	10	2,7	2,1	25
	Jul-99	2,0	7,8	4,1	3,9	51
	Jun-00	1,9	3,2	1,7	1,2	34
Aveiro - Suburbano	Jul-99	1,0	3,4	3,4	2,0	62
Birmingham - Urbano	Set 99	1,5	3,0	2,0	1,3	40
Terceira - Oceânico	Jul 99-Fev 00	0,17	0,51	3,3	0,36	52
	Dp > 0,95 μm	0,048	0,25	5,5	0,17	59
	Dp < 0,95 μm	0,12	0,26	2,3	0,17	55
Monagrega - Rural	Jun 99-Mai 00	0,46	2,7	7,3	2,0	76
Barcelona - Urbano	Jun 99-Mai 00	5,1	12	2,4	6,2	51
Hyytiälä - Floresta	Jun-00	0,19	3,2	18	2,9	91
	Ago 01	0,48	2,1	5,5	1,3	61
Melpitz – Rural	Abr-Mai 01	1,6	4,2	2,8	2,5	56

Lin e Tai (2001) observaram uma concentração de média de COP_{sec} de 4,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em zonas suburbanas da Formosa entre o Outono e a Primavera, concentração esta que correspondia a 32 % do COP total. Viidanoja *et al.* (2002) calcularam concentrações médias mensais de COP_{sec} para Helsínquia. O valor mais baixo foi obtido em Dezembro de 2000 (0,9 $\mu\text{g m}^{-3}$) e o mais elevado em Outubro de 2000 (2,9 $\mu\text{g m}^{-3}$). A fracção de COP_{sec} no COP total variou entre 31 % em Setembro de 2000 e 73 % em Julho de 2000. Strader *et al.* (1999) estimaram concentrações COP_{sec} médias de 3 horas em localidades urbanas e não urbanas da Califórnia em períodos de Inverno. As concentrações médias diárias variaram entre 1 e 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ nos postos urbanos e 0,3 a 1,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ nos postos não urbanos. Em termos diários, o COP_{sec} representou entre 8 e 34 % do COP total nas áreas urbanas e entre 5 e 26 % nas áreas não urbanas. As percentagens máximas ocorreram preferencialmente ao fim da tarde atingindo 60 % nas áreas urbanas e 55 % nas áreas não urbanas. Turpin e Huntzicker (1995) efectuaram cálculos de COP_{sec} a partir de dados obtidos com um analisador

termo-óptico automático com ciclos de 2 horas. Estes investigadores verificaram que, na zona urbana de Claremont (Califórnia) em período estival, o COP era primário na maior parte dos períodos do dia, mas que a percentagem de COP_{sec} podia atingir valores entre 40 e 80 % do COP total no período entre as 16 e as 18 horas. Neste estudo as concentrações de COP_{sec} mais elevadas foram observadas ao Sábado, atingindo-se valores de $14 \mu\text{g m}^{-3}$. A utilização de um analisador automático permitiu a estes investigadores obter uma resolução temporal superior à de um amostrador de elevado caudal. Desta forma, foi possível determinar flutuações diárias, e verificar que, mesmo no Verão, o COP_{sec} pode ser baixo nos períodos nocturnos e diurnos anteriores às horas de maior radiação solar.

Em Alfragide, as percentagens mais baixas de COP_{sec} ocorreram na amostragem de Novembro de 1998, enquanto as mais elevadas correspondem aos períodos de Verão. Na campanha de Junho de 2000 registaram-se concentrações de COP_{sec} mais baixas do que em qualquer uma das outras efectuadas em Alfragide, porque apesar de a campanha se ter realizado no Verão, as condições meteorológicas alternaram entre períodos de céu nublado e períodos chuva. Em termos médios, as estimativas do COP_{sec} nas amostragens anteriores a 2000 seriam aproximadamente o dobro se não tivesse sido utilizada a razão mínima de 1,9 em vez de 1,1, o que em termos relativos implicaria a ocorrência de percentagens de COP_{sec} manifestamente mais elevadas. As fracções de COP_{sec} no COP em Novembro de 1998 e Julho de 1999 seriam respectivamente de 56 e 72 %, em vez dos 25 e 51 % calculados utilizando a razão mais elevada.

No Areão, a fracção mais baixa de COP_{sec} no COP foi obtida na amostragem de Outono, a qual se caracterizou pela alternância entre céu nublado e chuva, enquanto os períodos de Primavera e Verão apresentaram percentagens de COP_{sec} semelhantes. A concentração mais elevada de COP_{sec} foi obtida em Março de 1998, possivelmente devido à aproximação de massas de ar de origem continental, contendo uma fracção importante de COP, o qual sofreu transporte a longa distância e transformações na atmosfera.

3.1.3 Propriedades termoquímicas do carbono orgânico

Na tabela 3.4 apresenta-se a abundância relativa das fracções do COP separadas de acordo com a sua volatilidade. A fracção mais volátil (CO1), a qual se liberta abaixo de 150 °C, englobou no máximo 12 % do COP total no Areão (Junho/98), mas foi em geral inferior a 6 %. De igual modo, esta fracção foi inferior a 10 % em amostras anteriormente colhidas em Portugal e no Reino Unido (Castro *et al.*, 1999). A maior parte do carbono orgânico (49 a 88 %) volatilizou entre 150 e 600°C. Todavia, os restantes 7 a 47 % pirolisaram e, se não se efectuasse nenhuma correcção, contribuiriam para sobrestimar o CN e subestimar o COP. Huntzicker *et al.* (1982) observaram que em atmosferas urbanas dos EUA as razões CP/COP e CP/CN variavam respectivamente nas gamas 19-42 % e 21-58 %. O erro cometido ao ignorar o efeito da pirólise tem mais impacto na concentração de CN, do que na de COP, pois a concentração de carbono pirolisado é muitas vezes superior à concentração de CN (tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Abundância relativa das fracções térmicas de carbono orgânico várias atmosferas estudadas. (COP=CO1+CO2+CO3+CP)

Local de amostragem	Período	CO1/COP	CO2/COP	CO3/COP	CP/COP	CP/CN
Giesta - Rural	Jul-Ago 97	0,11	0,31	0,29	0,29	1,4
Areão - Rural, Costeiro	Mar-98	0,05	0,27	0,22	0,47	3,3
	Jun-98	0,10	0,27	0,31	0,32	2,3
	Set 99	0,01	0,34	0,46	0,19	0,81
Madrid - Suburbano	Jul-98	0,05	0,52	0,36	0,07	0,20
Doñana - Floresta	Set 98	0,03	0,43	0,32	0,21	0,85
Alfragide - Urbano	Nov-98	0,12	0,40	0,48	0,00	0,00
	Jul-99	0,02	0,32	0,66	0,00	0,00
	Jun-00	0,06	0,24	0,59	0,10	0,15
Aveiro - Suburbano	Jul-99	0,05	0,34	0,38	0,22	0,79
Birmingham - Urbano	Set 99	0,01	0,27	0,46	0,27	0,56
Terceira - Oceânico	Jul 99-Fev 00	0,01	0,29	0,35	0,35	1,2
Monagrega - Rural	Jun 99-Mai 00	0,04	0,22	0,31	0,43	4,4
Barcelona - Urbano	Jun 99-Mai 00	0,02	0,31	0,24	0,42	1,1
Hyytiälä - Floresta	Jun-00	0,02	0,29	0,40	0,29	5,0
	Ago 01	0,03	0,26	0,44	0,28	1,9
Melpitz - Rural	Abr-Mai 01	0,03	0,34	0,39	0,25	0,72

O facto de a fracção de carbono orgânico volatilizada a temperatura inferior a 150 °C ter sido baixa levanta duas hipóteses: Por um lado os compostos semivoláteis, resultantes de conversão gás-partícula ou de outros processos, podem não ser muito representativos nas amostras. Por outro lado, como se

discute um pouco mais à frente, durante o aquecimento e pirólise, os grupos funcionais polares dos compostos de maior volatilidade podem interagir com os grupos funcionais de outros compostos polares e formar substâncias menos voláteis e de maior massa molecular.

Para além dos produtos de conversão gás-partícula, os restantes compostos com menos de 20 átomos de carbono nas suas moléculas também se encontram normalmente repartidos entre a fase gasosa e a fase particulada (Simoneit e Mazurek, 1982; Schauer *et al.*, 1999a; Wingfors *et al.*, 2001). No caso concreto das amostras de Hyytiälä e Melpitz, a soma das concentrações dos compostos com $C_n \leq C_{20}$ é da mesma ordem de grandeza que a fracção de COP mais volátil (CO1).

Novakov *et al.* (2000) e Gelencsér *et al.* (2000) procederam à análise do material carbonáceo com aquecimento a taxa constante em oxigénio puro. À semelhança do que foi possível observar neste trabalho, Novakov *et al.* (2000) detectaram a existência de 2 picos correspondentes a temperaturas inferiores e superiores a 300 °C, e verificaram que a maior parte do COP volatilizava no segundo pico. Gelencsér *et al.* (2000) também detectaram 2 picos nas suas amostras, e o pico menos volátil englobava 64-80 % do material carbonoso.

Durante a realização das análises de carbono pode-se verificar que o carbono orgânico colhido em Alfragide, para além de apresentar uma baixa solubilidade em água, apresentava pouca tendência para pirolisar. Para tentar estabelecer correlações entre a solubilidade em água e as propriedades térmicas do COP construíram-se as figuras 3.10 e 3.12. No caso das amostras separadas por tamanhos, cada ponto corresponde a uma fracção granulométrica. Verificou-se que de facto existia correlação entre o COSA e a fracção menos volátil do COP (CO3 +CP), e que complementarmente havia correlação entre o COIA e a fracção mais volátil (CO1 + CO2) (Tabela 3.5). De acordo com Saxena e Hildemann (1996) a afinidade dos compostos orgânicos com a água depende da presença de grupos funcionais polares, maioritariamente oxigenados, os quais também são responsáveis pela redução da volatilidade e condensação dos produtos de fotooxidação. Em estudos realizados com carvões, os grupos funcionais polares foram identificados como promotores da ligação entre moléculas e radicais

durante a pirólise (Solomon *et al.*, 1992). Yu *et al.* (2002) comparam as taxas de pirólise do COSA e do COP solúvel em hexano, e observaram que 13 a 66 % do COSA pirolisava enquanto a pirólise do COP solúvel em hexano era desprezável.

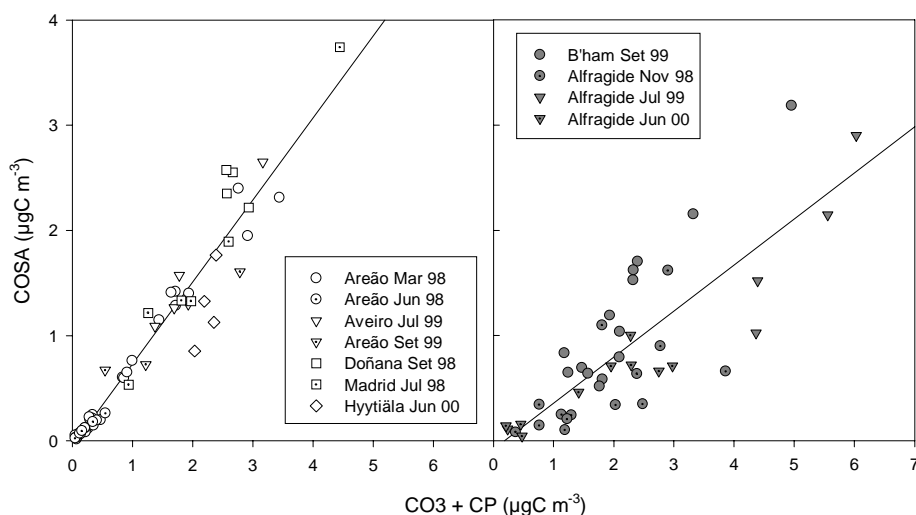


Figura 3.10 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico solúvel em água em função da soma das concentrações de carbono orgânico volatilizado entre 350 e 600 °C e pirolisado na generalidade dos locais. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.

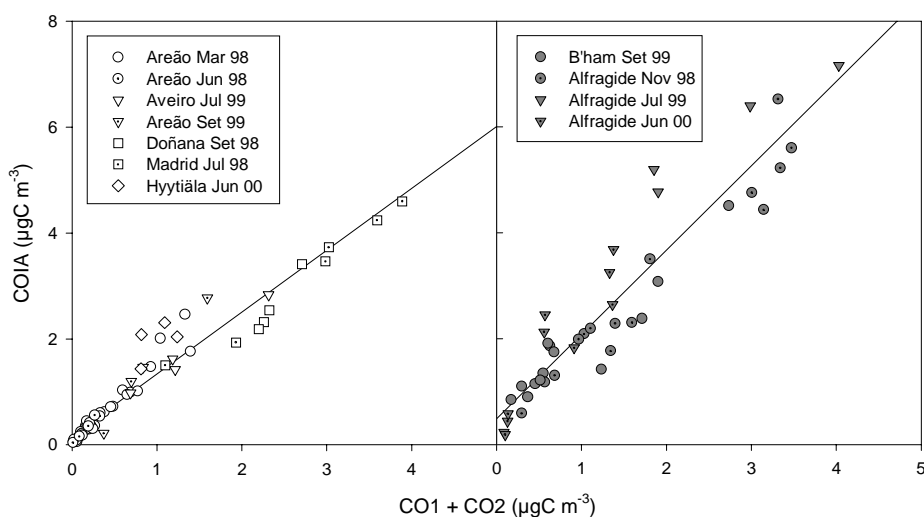


Figura 3.11 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico insolúvel em água em função da concentração do carbono orgânico volatilizado entre a temperatura ambiente e 350 °C na generalidade dos locais. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.

O comportamento das amostras francamente urbanas (Alfragide e Birmingham) é ligeiramente diferente das restantes amostras continentais, verificando-se que,

em comparação, à mesma quantidade de (CO3 + CP) corresponde uma menor quantidade de COSA. O inverso verifica-se com as restantes variáveis. Esta diferença pode sugerir a presença de compostos apolares condensados de elevado peso molecular nos aerossóis urbanos, os quais contribuem para as fracções menos voláteis.

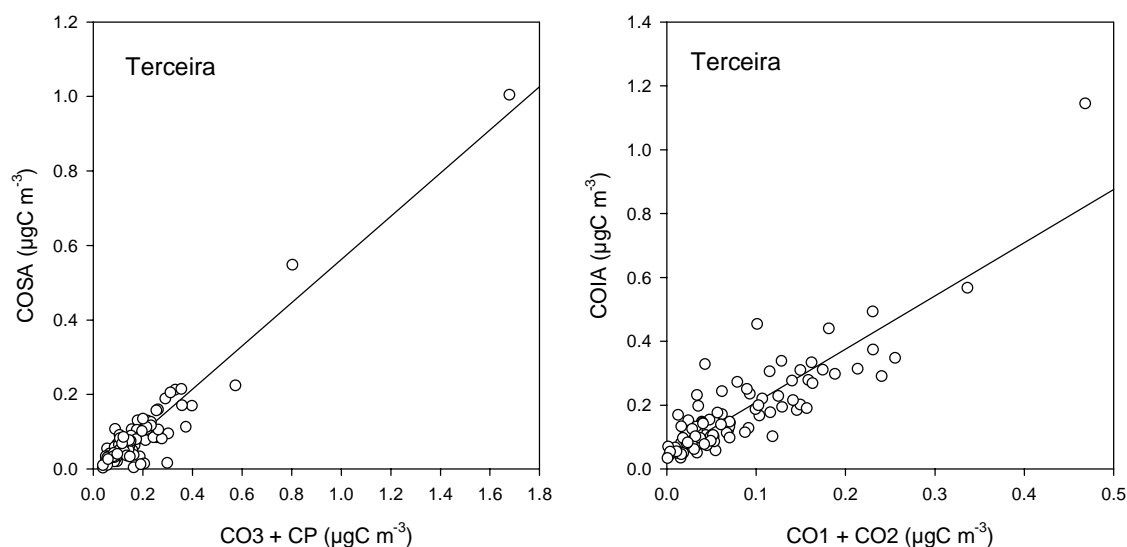


Figura 3.12 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico solúvel e insolúvel em água em função das concentrações das fracções térmicas de carbono orgânico. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela 3.5 – Parâmetros das aproximações dos mínimos quadrados entre as variáveis representadas nas figuras 3.10 a 3.14.

Locais	Y	X	Declive	Ordenada na Origem	R ²
Todos excepto Terceira, Alfragide e Birmingham	COSA	CO3 + CP	0,78	-0,05	0,94
Alfragide e Birmingham	COSA	CO3 + CP	0,44	-0,08	0,67
Terceira	COSA	CO3 + CP	0,58	-0,02	0,90
Todos excepto Terceira, Alfragide e Birmingham	COIA	CO1 + CO2	1,17	0,17	0,94
Alfragide e Birmingham	COIA	CO1 + CO2	1,59	0,48	0,88
Terceira	COIA	CO1 + CO2	1,66	0,04	0,77
Todos excepto Terceira	COPsec	CO3 + CP	1,01	-0,17	0,82
Terceira	COPsec	CO3 + CP	1,02	-0,07	0,95
Todos excepto Terceira	COPsec	COSA	1,38	0,26	0,75
Terceira	COPsec	COSA	1,74	8×10^{-4}	0,91

As amostras da Terceira apresentaram concentrações inferiores às medidas nos restantes postos, e foram tratadas isoladamente para evidenciar melhor as possíveis dependências entre as variáveis (Figura 3.12). As relações calculadas para o posto terçoirenses diferem das obtidas para a generalidade dos locais

(Tabela 3.5), e o comportamento observado poderá ser eventualmente considerado característico de amostras com baixo teor em carbono. Se observarmos a dispersão dos pontos com fundo branco nas figuras 3.10 e 3.11, verifica-se que junto à origem a razão $\text{COSA}/(\text{CO}_3 + \text{CP})$ é mais baixa que o de declive da recta dos mínimos quadrados, verificando-se o inverso com a razão $\text{COIA}/(\text{CO}_1 + \text{CO}_2)$. Deste modo, o comportamento observado na Terceira assemelha-se ao das amostras continentais com valores de concentração baixos. Neste caso, também não foi possível distinguir se se trata de uma característica intrínseca das amostras com baixa carga orgânica ou de uma consequência dos métodos de análise utilizados.

Tendo-se atribuído a causa da dependência entre o COSA e o carbono menos volátil ($\text{CO}_3 + \text{CP}$) à presença de grupos funcionais oxigenados em ambas as fracções orgânicas, investigou-se se existiria alguma correlação entre estas variáveis e o COP_{sec} . Os diagramas construídos para esse efeito constam das figuras 3.13 e 3.14. Como para todos os locais, excepto a Terceira, não foi possível estimar o COP_{sec} separado pelas várias fracções granulométricas, cada ponto representado corresponde ao conteúdo total da amostra.

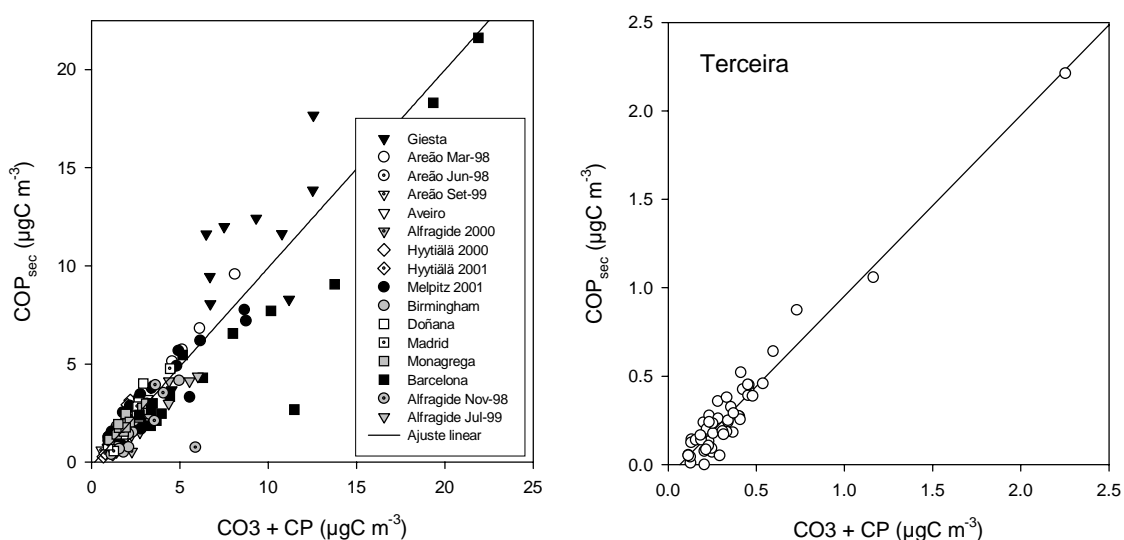


Figura 3.13 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico secundário em função da soma das concentrações de carbono orgânico volatilizado entre 350 e 600 °C e pirolísado. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.

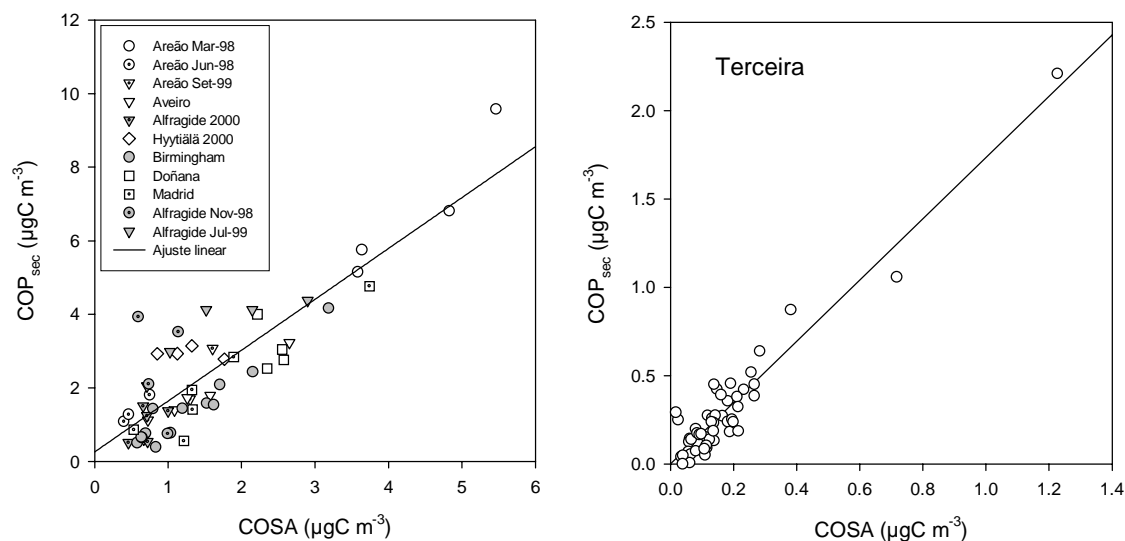


Figura 3.14 – Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico secundário em função das concentrações de carbono orgânico solúvel em água. As rectas representadas são o melhor ajuste aos dados pelo método dos mínimos quadrados.

O COP_{sec} encontra-se correlacionado com o carbono menos volátil ($CO_3 + CP$), mas alguns locais como a Giesta e Barcelona apresentaram alguns pontos mais afastados da recta. A relação obtida é aproximadamente unitária para a generalidade dos postos incluindo a Terceira. Também existe correlação entre o COP_{sec} e o COSA, mas neste caso o posto terceirense apresentou uma relação diferente dos restantes locais. A concentração de COP_{sec} foi em geral superior à de COSA. Supõem-se que a maioria dos compostos orgânicos solúveis em água sejam secundários (Pun *et al.*, 1999); porém existem produtos de fotooxidação que são apenas moderadamente solúveis em água ou mesmo insolúveis (Saxena e Hildemann, 1996). Assim, é natural que não exista uma correspondência directa entre estas duas fracções do COP.

3.1.4 Balanços mássicos ao carbono particulado

A extracção de compostos orgânicos com água é menos frequente do que a extracção com solventes orgânicos. Dada a importância dos compostos polares enquanto potenciais produtos de fotooxidação e núcleos de condensação das nuvens, contabilizou-se o COP extraível com água e não extraível com um solvente de utilização habitual (diclorometano). A comparação destes extractos é efectuada na figura 3.15.

3 – Resultados e Discussão

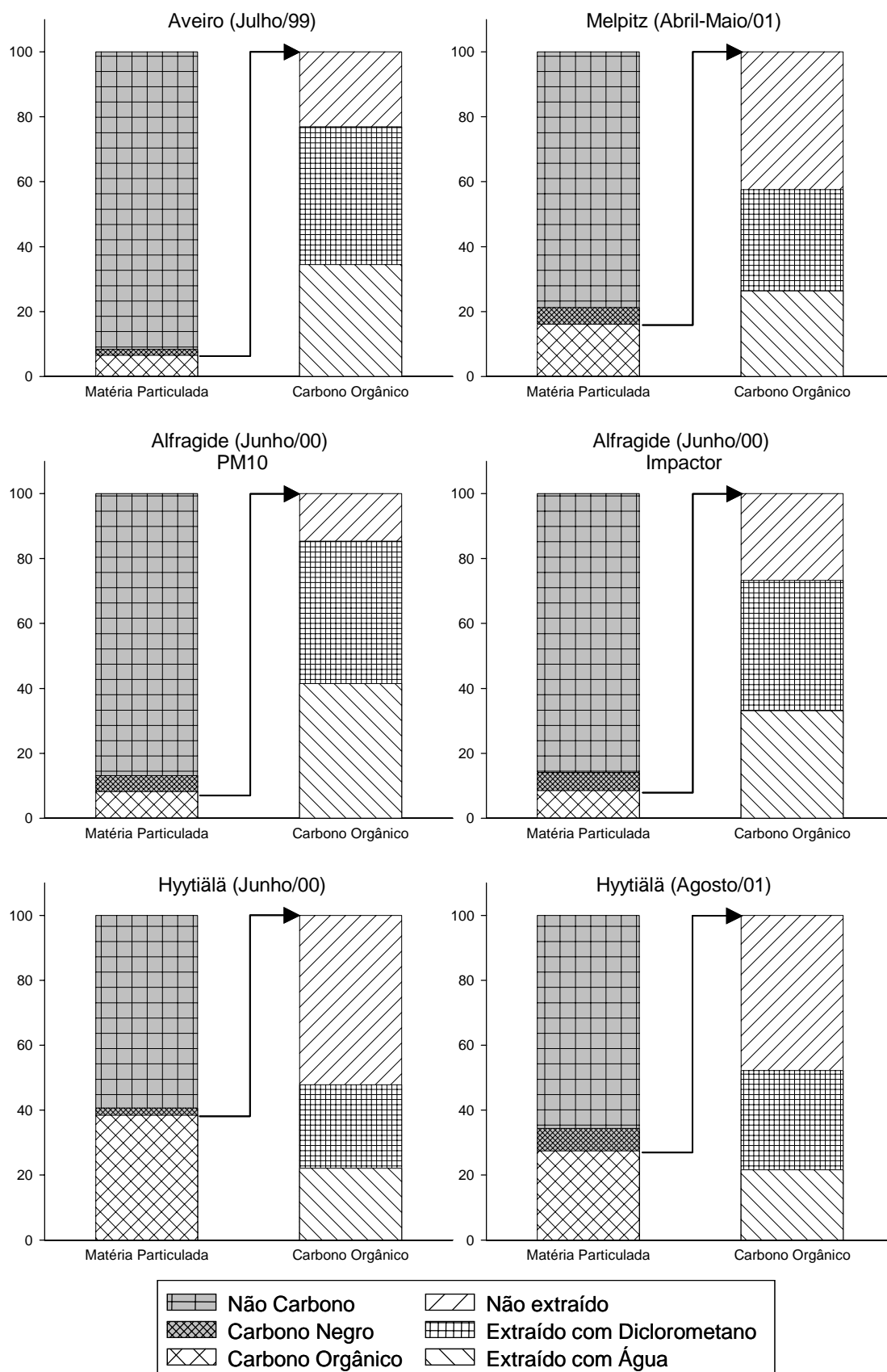


Figura 3.15 – Composição relativa da matéria particulada e do carbono orgânico em Aveiro, Melpitz, Alfragide (2000) e Hyttiälä.

Verifica-se que o primeiro extracto obtido com DCM contém entre 26 e 44 % do COP total, e que a adição do segundo extracto obtido com água aumenta a remoção para valores entre 48 e 85 %. Os valores mais baixos foram obtidos em Hyttiälä, notando-se um aumento da percentagem recuperada com a aproximação às fontes poluentes, culminando com a detecção dos valores mais elevados em Alfragide.

A fracção de matéria orgânica obtida extraíndo aerossóis com DCM foi de 12 % em Alexandria (Aboul-Kassim e Simoneit, 1995) e de 30 % numa zona suburbana da Malásia (Abas e Simoneit, 1996). Zappoli *et al.* (1999) extraíram aerossóis sequencialmente com água, hexano, e uma mistura de diclorometano e acetona. Neste trabalho, a fracção de COP recuperada foi de 82 % numa zona remota da Hungria e de 71 % numa zona industrial densamente povoada de Itália.

O carbono não extraível não se encontra completamente caracterizado. Krivácsy *et al.* (2001a) verificaram que uma parte importante dos compostos de tipo húmico não é extraível só com água, mas pode ser separada com soluções de NaOH (e. g.: Mukai e Ambe, 1986; Havers *et al.*, 1998). Krivácsy *et al.* (2001a) observaram ainda que 80 a 90 % do COP colhido num cume alpino podia ser removido com uma solução aquosa de NaOH, contra os cerca de 52 % extraídos com água. A extracção em meio alcalino também poderá converter alguns ácidos livres nos correspondentes sais de sódio, e, desta forma, a fracção extraída poderá incluir alguns ácidos orgânicos saponificados, os quais são tensioactivos e parcialmente solúveis em água (Saxena e Hildemann, 1996).

Stephanou e Stratigakis (1993) determinaram concentrações de ácidos orgânicos contidos em sais nas amostras originais. Para esse efeito, utilizaram uma solução de HCl em metanol para acidificar os filtros extraídos com DCM, e reextraíram-nos com n-hexano. Os resultados obtidos com amostras da periferia de Heraklion na Ilha de Creta mostraram que os ácidos mono e dicarboxílicos na forma de sal constituíam respectivamente 25 e 75 % das concentrações totais das suas formas livres. Kubátová *et al.* (2000) determinaram que a quantidade de sais de ácidos orgânicos presente em amostras colhidas na Amazónia equivalia a 10 % do COP.

Uma fracção não determinada do COP é constituída por material proteico e partículas biológicas, como bactérias, leveduras e bolores (Fuzzi *et al.*, 1997; Zappoli *et al.*, 1999). Kunit e Puxbaum (1996) detectaram material celulósico nos aerossóis de Viena da Áustria em concentrações entre 0,1 e 0,9 $\mu\text{g m}^{-3}$. Segundo a mesma fonte, a celulose representou em média 0,6 % das PTS na mesma cidade, mas constituiu mais de 6 % das PTS em zonas mais rurais. De acordo com Puxbaum *et al.* (2000) o material celulósico constituiu em média 0,5 % das PTS numa reserva natural da África do Sul, o que correspondia a 3,7 % do COP. O aumento da fracção extraível à medida que se caminha das zonas florestais para as urbanas concorda com uma possível redução da concentração de fragmentos biológicos. Todavia, se utilizarmos a concentração de celulose como medida da contribuição das partículas biológicas, concluí-se que, provavelmente, os fragmentos da vegetação não existirão nos aerossóis em quantidade suficiente para justificar o comportamento observado.

Em Alfragide, observa-se que os extractos obtidos com DCM são comparáveis para os dois tipos de amostrador utilizado, mas que se conseguiu extrair menos compostos com água nas colheitas efectuadas com impactor. A fracção de carbono extraído com diclorometano é superior nas partículas mais finas, enquanto a distribuição do extracto aquoso pelas várias classes de tamanho é mais uniforme.

3.2 Caracterização dos aerossóis orgânicos em Melpitz e Hyytiälä

Os estudos da matéria particulada efectuados em Melpitz e Hyytiälä são aqui apresentados em mais detalhe em virtude de se ter efectuado um estudo mais aprofundado ao nível da composição molecular dos compostos orgânicos particulados. Desenvolvem-se os dados relativos às fracções maioritárias do aerossol carbonoso, apresentam-se resultados relativos às espécies detectadas e discutem-se possíveis fontes. A generalidade das amostras dizem respeito a períodos de 12 horas, exceptuando em algumas colheitas de 24 horas efectuadas na Finlândia para garantir a amostragem de massa suficiente para a análise.

3.2.1 Dados meteorológicos e compostos gasosos

A monitorização dos parâmetros meteorológicos e das concentrações dos poluentes gasosos foi efectuada com equipamento permanentemente instalado nos locais de amostragem, tendo os dados sido gentilmente cedidos pelos grupos locais que organizaram as campanhas. Adicionalmente, recorreu-se ao programa Hysplit (NOAA, 1997) para determinar a origem e o percurso das massas de ar que afectaram os postos de amostragem nos períodos considerados. As condições meteorológicas observadas nos períodos em estudo são apresentadas na figura 3.16.

Em Melpitz, o vento soprou com velocidades inferiores a 5 m s^{-1} , e a sua direcção foi muito inconstante. A temperatura média diária foi aumentando durante a campanha, tendo-se registado médias horárias próximas de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ no início e próximas de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ no fim. Pontualmente ocorreram períodos de precipitação. Durante o primeiro dia de amostragem aproximaram-se massas de ar provenientes dos Mares da Noruega e do Norte (Figura 3.17). Entre os dias 21 e 24 de Abril, as trajectórias percorridas foram mais curtas e as massas de ar permaneceram 2 a 3 dias sobre a Alemanha, Polónia, Mar Báltico e/ou Dinamarca. Nos dias 25 e 26 as massas de ar tinham origem atlântica e atravessavam a França. Posteriormente verificaram-se novamente condições propícias à influência de regiões menos afastadas, verificando-se que as massas de ar se moveram lentamente sobre a Alemanha, França, Alpes e/ou Itália.

Em Hyytiälä o vento soprou com velocidades inferiores a 3 m s^{-1} , e a sua direcção foi predominantemente dos quadrantes oeste e sul. A temperatura média diária manteve-se razoavelmente constante durante a campanha, tendo-se registado temperaturas mínimas superiores a $5 \text{ }^\circ\text{C}$ e máximas inferiores a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ocorreram períodos de precipitação quase diariamente, e por vezes mais intensos que na Alemanha. As trajectórias das massas de ar tiveram origem no mar da Noruega ou no Oceano Atlântico (Figura 3.17). Quanto ao percurso efectuado, pode-se fazer uma subdivisão em 3 períodos. Antes de 5 de Agosto e depois do dia 9, as massas de ar aproximaram-se atravessando a Suécia. Entre estas datas a aproximação fez-se via norte da França e Alemanha, e Benelux.

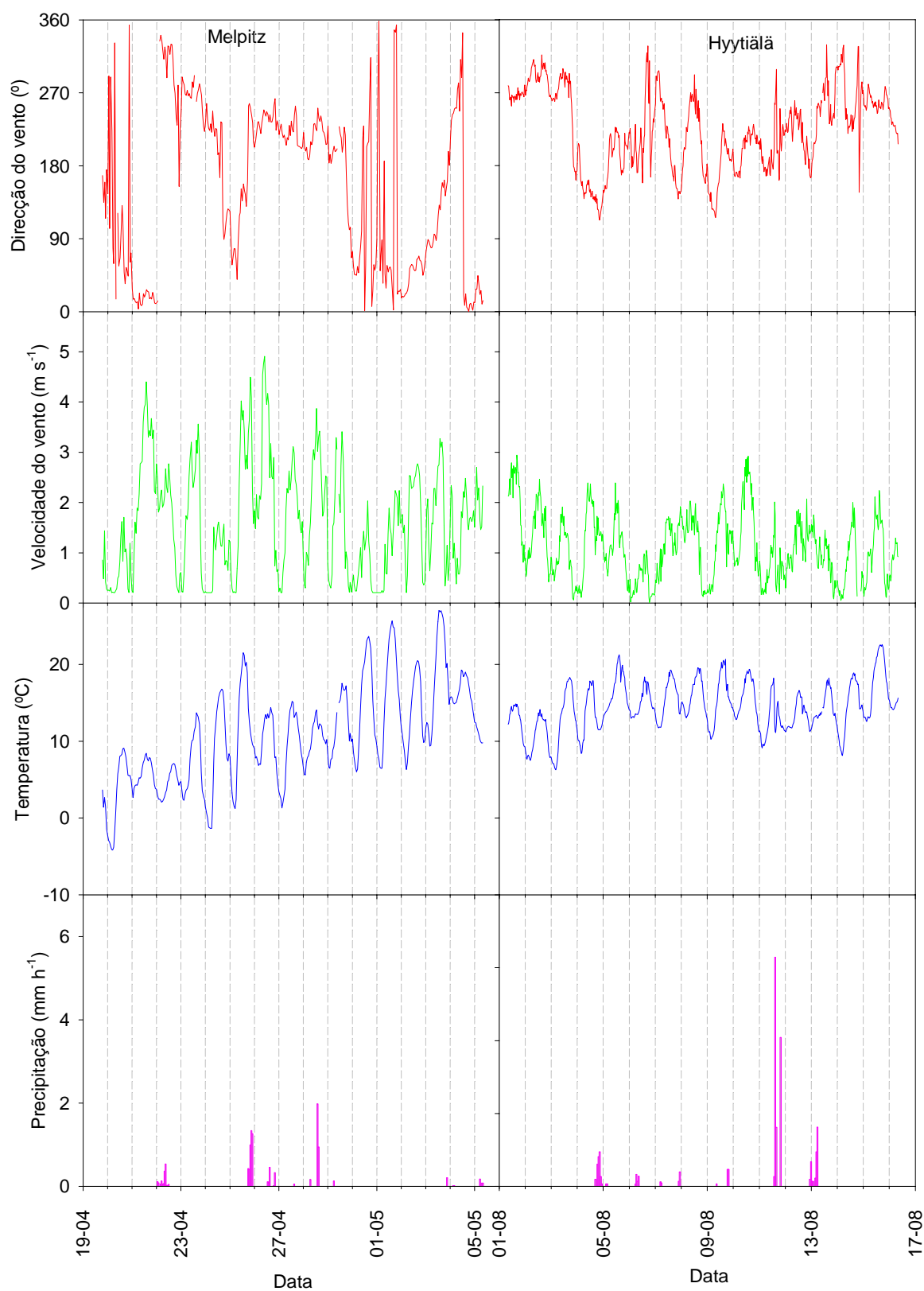


Figura 3.16 – Variação das condições meteorológicas durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyttiälä (Finlândia).

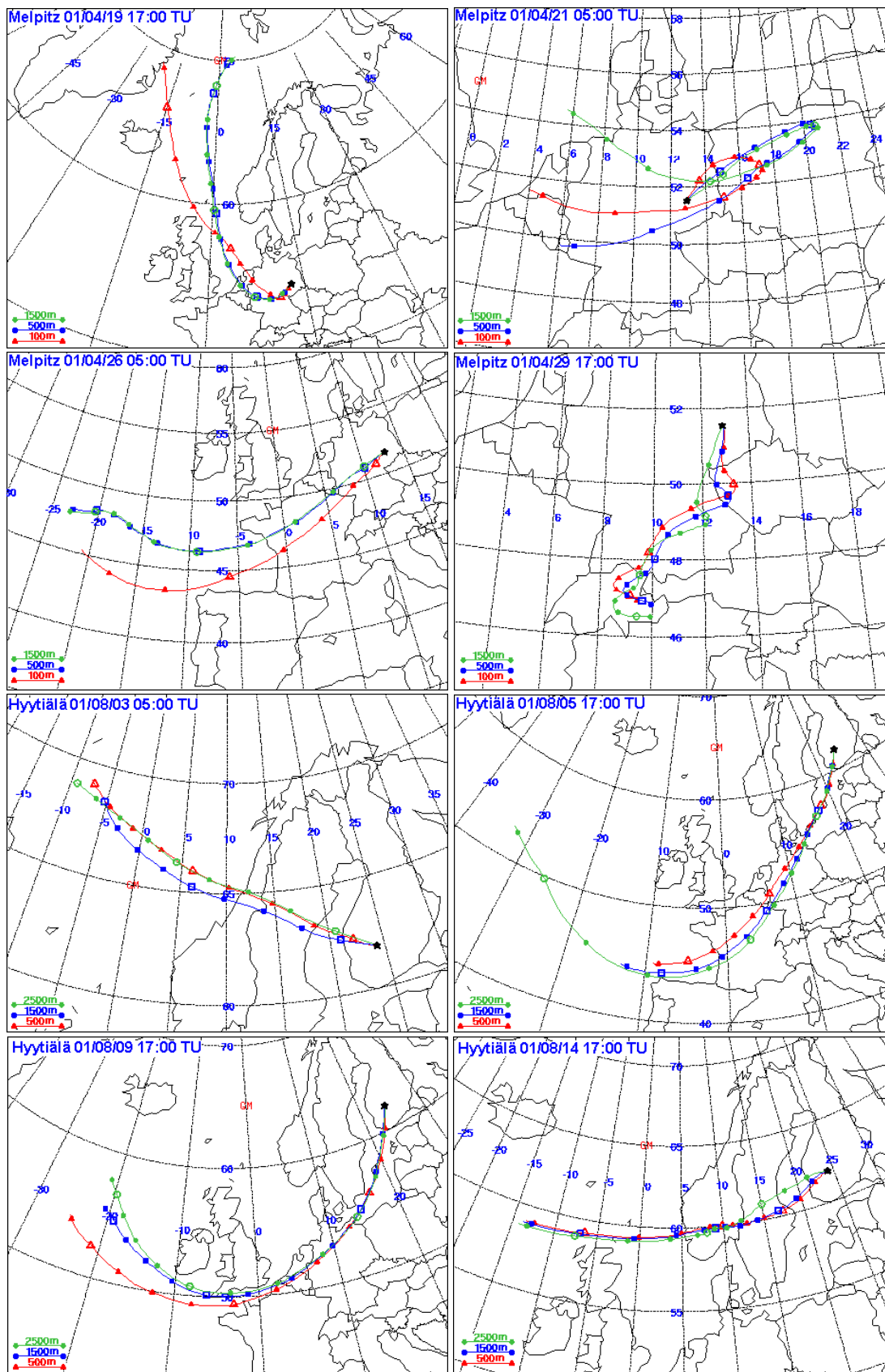


Figura 3.17 – Exemplos de trajetórias das massas de ar percorridas nos três dias anteriores à sua chegada a Melpitz e Hyytiälä (Programa Hysplit; NOAA, 1997). Indicam-se as altitudes das massas de ar à chegada ao posto de amostragem.

As concentrações de NO, NO_x, O₃ e SO₂ observadas nos períodos em estudo são apresentadas na figura 3.18. Globalmente o posto de amostragem alemão apresentou níveis superiores ao finlandês em todas as espécies, e ciclos diários de ozono e dióxido de enxofre mais pronunciados. Em alguns dias registaram-se picos pronunciados de óxidos de azoto.

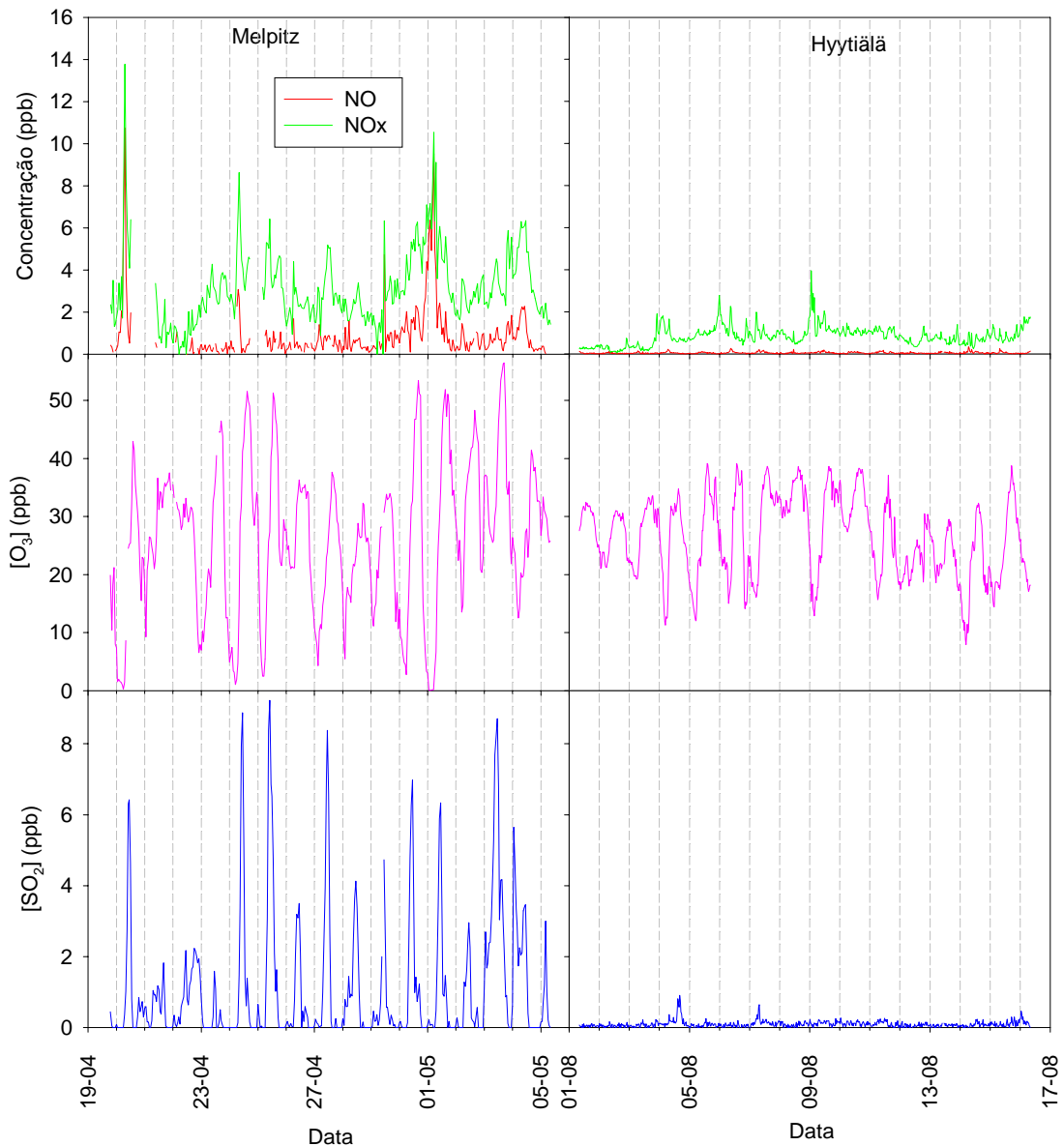


Figura 3.18 – Variação das concentrações de NO, NO_x, O₃ e SO₂ durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).

3.2.2 Partículas em suspensão e material carbonoso

A variação temporal da concentração de matéria particulada é apresentada na figura 3.19. As concentrações PM10 no posto alemão são bastante superiores às observadas no posto finlandês. Este padrão repete-se para a maioria dos componentes analisados, em virtude de Hyytiälä se encontrar mais afastada das fontes antropogénicas que o posto alemão. Em Melpitz, as concentrações foram mais elevadas nos períodos mais quentes (25 de Abril e depois do dia 30). Por outro lado, em Hyytiälä, a variação ao longo do tempo foi menos pronunciada. Contudo, puderam-se observar máximos diurnos no período antes de 6 de Agosto, e máximos nocturnos no período subsequente.

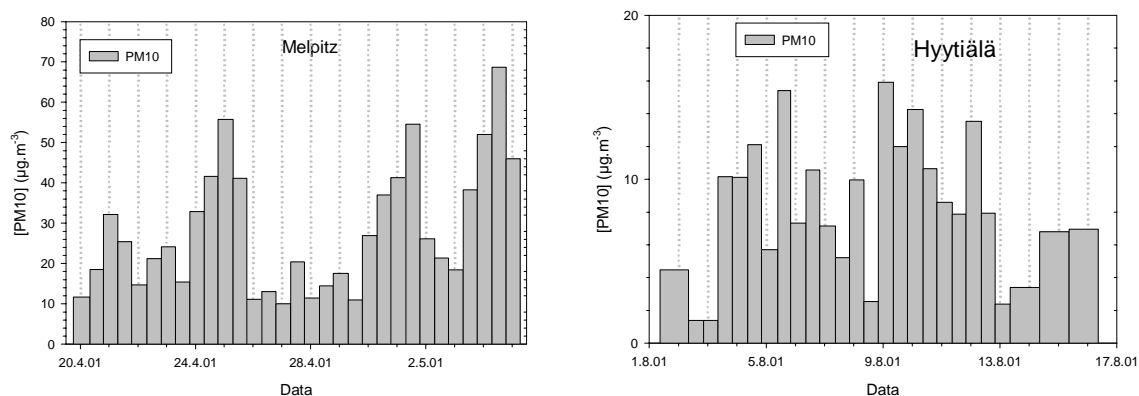


Figura 3.19 – Variação da concentração de matéria particulada durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).

Na figura 3.20 apresenta-se a variação temporal das concentrações de CN e COP. As concentrações de carbono no posto alemão são em geral 2 a 3 vezes mais elevadas que no posto finlandês. Em Melpitz, o padrão de variação temporal do CN e do COP é semelhante ao observado para as PM10. Em 20 e 21 de Abril observa-se um aumento das concentrações das partículas totais e carbonosas, o qual coincide com a ocorrência de um pico de NO_x e com a transição das massas de ar com origem nos Mares da Noruega e do Norte para massas com origem na Alemanha e Polónia. Em 24 e 25 de Abril, o local passa a estar sob influência de massas de ar atlânticas, as quais atravessaram o Norte de França e toda a zona ocidental da Alemanha. Neste período, dá-se uma subida das temperaturas máximas, os ciclos de variação diária da concentração de O_3 são mais pronunciados, e presenciam-se novo picos de NO_x e das matérias particulada e

carbonosa. No período mais quente da campanha, após 30 de Abril, destacam-se 2 picos nas concentrações das PM₁₀ e do COP. Ambos os máximos são uma vez mais coincidentes com concentrações elevadas de NO_x. Entre os picos, em 2 de Maio, verifica-se uma descida da temperatura máxima e da concentração máxima de O₃.

Na floresta finlandesa, em alguns períodos, registaram-se variações diárias na concentração das PM₁₀. Entre 3 e 6 de Agosto, as partículas apresentaram máximos diurnos. Paralelamente, verificou-se a ocorrência de ciclos de O₃ bem pronunciados (figura 3.18), assim como uma elevação da fracção de COP_{sec} no COP total (figura 3.20). No período de 7 a 13 de Agosto, a situação inverte-se, e os picos da concentração de PM₁₀ passam a ser característicos das amostras nocturnas. Os dados disponíveis não sugerem qualquer causa aparente para a existência de máximos durante a noite. De salientar ainda que, os dois períodos referidos se encontram 2 dias adiantados em relação à chegada de massas de ar da Europa Central (5 a 9 de Agosto) e da Suécia (depois de 9 de Agosto).

Em Hyytiälä, apesar de o modo de variação do carbono orgânico apresentar algumas semelhanças com as PM₁₀, o CN e o COP apresentaram padrões de variação mais diferenciados. O carbono orgânico apresentou máximos durante o dia no período inicial da campanha, verificando-se o inverso com o CN mais ou menos ao longo de toda a campanha. A elevação nocturna das concentrações de CN poderá estar relacionada com o uso de fogões a lenha no aquecimento das saunas finlandesas. Apesar de no posto finlandês a variação ao longo do tempo ter sido mais uniforme que no posto alemão, as concentrações de partículas totais e orgânicas observadas em 5 e 9 de Agosto são um pouco mais elevadas. Estes dias sobressaem ainda por corresponderem respectivamente à transição do percurso das massas de ar da Suécia para a zona entre o norte da França e norte da Alemanha, e novamente destas regiões para a Suécia. Em 5 de Agosto, houve um ligeiro acréscimo da temperatura máxima e o ciclo diário das concentrações de ozono mostrou mínimos e máximo bem pronunciados. Em 9 de Agosto, verificaram-se as concentrações mais elevadas de NO_x e uma pequena subida da temperatura máxima.

Em média a fracção de COP_{sec} foi superior no aerossol finlandês, representando até 90 % do COP, enquanto nas amostras alemãs a fracção máxima foi de 81 %. Em Melpitz, durante o período mais frio antes de 24 de Abril, a fracção de COP_{sec} é semelhante à do restante período. Se neste período tiver sido utilizada biomassa para aquecimento, é possível que a fracção “real” de carbono orgânico secundário seja inferior ao calculado. Em alguns períodos, sobretudo na Finlândia, a fracção de COP_{sec} exibiu máximos durante o dia e mínimos durante a noite. Trata-se de uma indicação óbvia de formação local ou regional de aerossol secundário, porque apesar da interferência da queima de biomassa para aquecimento das saunas finlandesas, a qual é superior durante a noite, não se observou um acréscimo nos valores nocturnos.

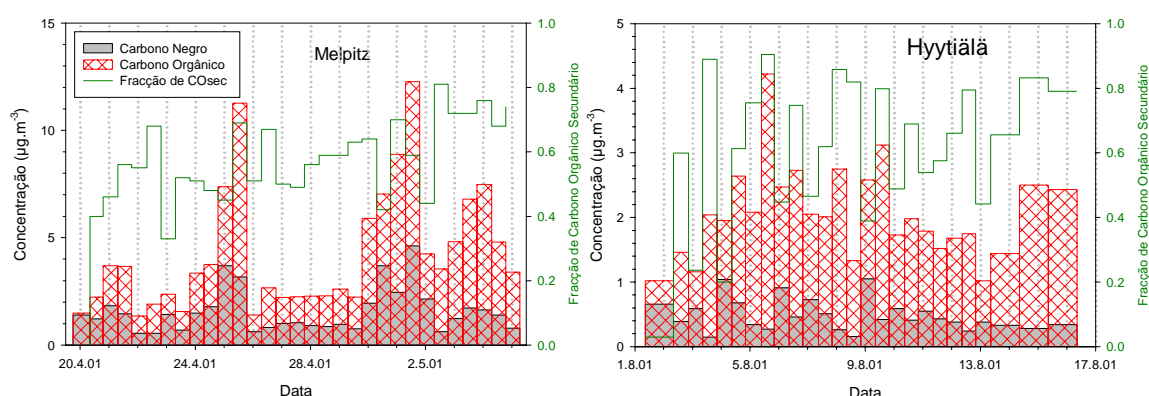


Figura 3.20 – Variação das concentrações de carbono negro e carbono orgânico durante todo o período das campanhas de Melpitz (Alemanha) e Hyytiälä (Finlândia).

3.2.3 Balanço mássico ao aerossol orgânico

Os balanços materiais à composição do carbono atmosférico apresentam-se nas figuras 3.21 e 3.22. Em média, o COP contribuiu em 16 % para a concentração mássica de partículas em Melpitz e em 27 % em Hyytiälä. Juntando a contribuição do CN, a fracção de carbono total nas PM10 eleva-se para 21 e 34 %, respectivamente. A extracção com DCM, permitiu a obtenção de um extracto com 31 % do COP em ambos os locais. A adição do extracto aquoso eleva o carbono extraído para 58 e 52 %, respectivamente em Melpitz e Hyytiälä. Convém recordar que na campanha efectuada no posto finlandês em 2000 se obteve uma recuperação total de 48 %. No capítulo 3.1.4 comparam-se os dados obtidos com outros locais, e discutiram-se quais os compostos que poderão não ter sido

extraídos. Resumidamente, o carbono não extraído poderá incluir componentes insolúveis nos solventes utilizados (celulose, material proteico e microorganismos; Kunit e Puxbaum, 1996; Fuzzi *et al.*, 1997; Zappoli *et al.*, 1999; Puxbaum *et al.*, 2000) ou que apenas se dissolvem em meio aquoso alcalino (vários compostos de tipo húmico; Krivácsy *et al.*, 2001a), ou que requerem acidificação dos filtros antes da extracção com solventes orgânicos (sais de ácidos orgânicos; Stephanou e Stratigakis, 1993; Kubátová *et al.*, 2000).

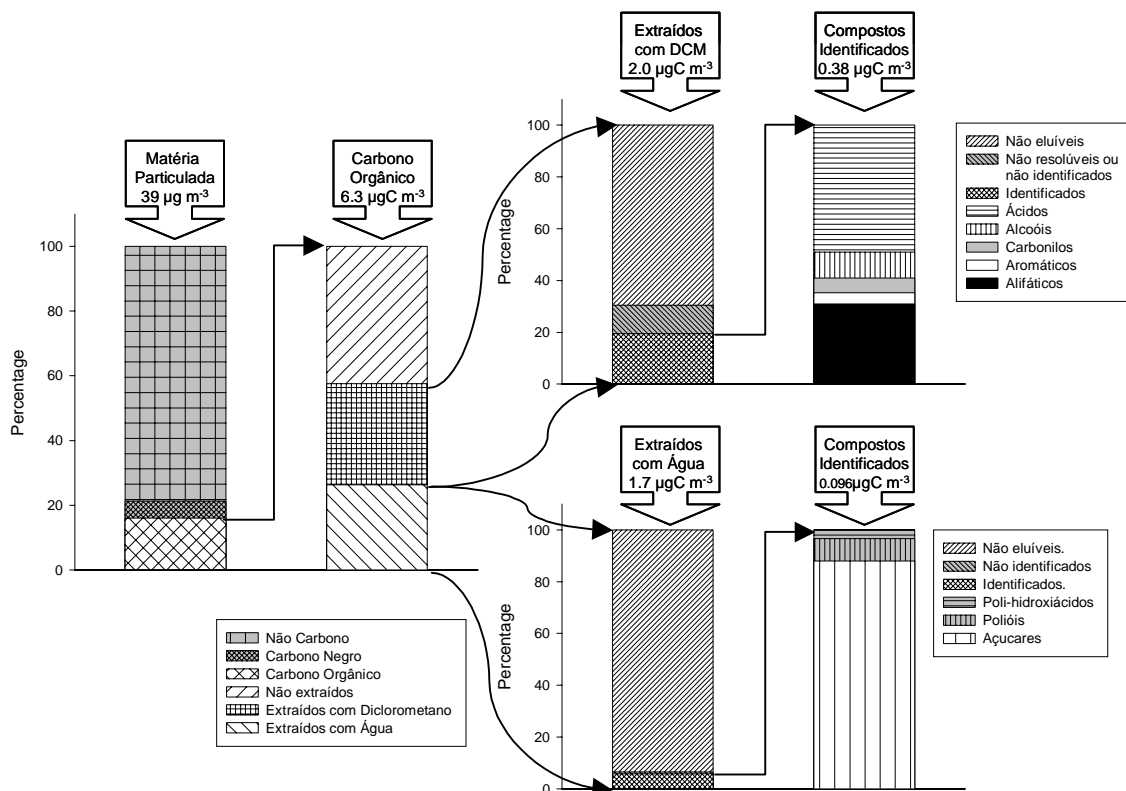


Figura 3.21 – Balanço mássico médio ao carbono particulado em Melpitz (Alemanha) entre 29 de Abril e 5 de Maio de 2001.

Em média, verificou-se a eluição de 30 e 38 % do extracto obtido com DCM, respectivamente nos postos alemão e finlandês, o que corresponde a 9 e 12 % do COP pela mesma ordem. Rogge *et al.* (1993c) colheram amostras de matéria particulada em Los Angeles e extraíram-nas 2 vezes com n-hexano no banho de ultra-sons, reextraíram-nas 3 vezes com uma mistura de benzeno/isopropanol (3:1), e combinaram os extractos obtidos. Esta metodologia possibilitou a extracção e eluição de 45 a 60 % do COP presente nas amostras. Didyk *et al.* (2000) extraíram amostras de Santiago do Chile com DCM, e verificaram que

cerca de 59 % do COP era extraível e eluível. As percentagens de COP extraível com DCM e eluível obtidas por Kubátová *et al.* (2000) foram de 6 e 20 %, respectivamente em amostras da Amazónia e amostras urbanas de Gent (Bélgica). Pré-acidificando os filtros colhidos na Amazónia, estes autores aumentaram a fracção eluível de 6 para 16 % do COP. Alves (2001) obteve uma fracção de compostos extraíveis e eluíveis de 45 % numa floresta da Grécia Central e de 9 % na Giesta.

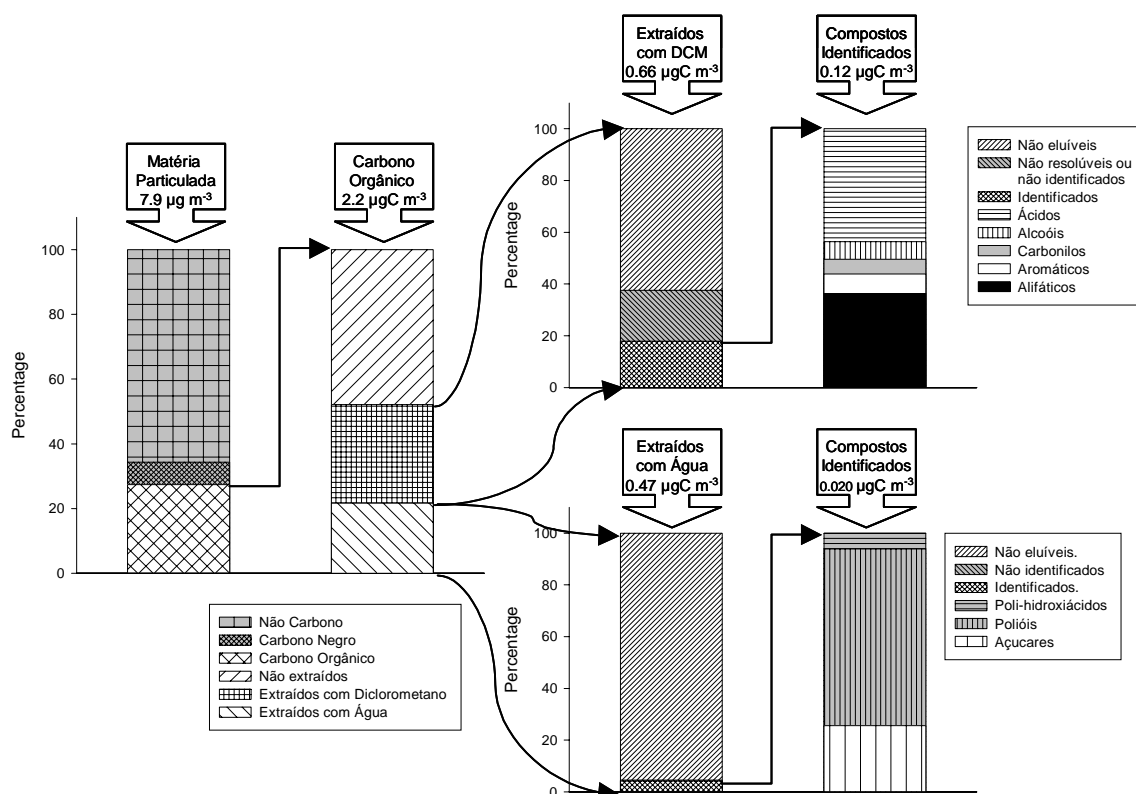


Figura 3.22 – Balanço mássico médio ao carbono particulado em Hyytiälä (Finlândia) entre 1 e 6 de Agosto de 2001.

Nos compostos extraíveis com DCM não eluídos poderão estar incluídas espécies retidas durante a cromatografia preparatória ou não derivatizáveis pelos métodos utilizados. Neste grupo incluem-se substâncias detectadas apenas no extracto aquoso como o levoglucosano e outros compostos, os quais são solúveis em ambos os solvente utilizados. Os compostos de elevado peso molecular cuja eluição se dê acima dos 290 °C e/ou volatilizem com dificuldade abaixo dos 250 °C dificilmente serão detectados com o método utilizado. Os processos de combustão de biomassa, emitem triglicéridos (C₅₃ a C₅₇) dos ácidos oleico (C₁₈) e

palmítico (C₁₆) e ésteres (C₃₈ a C₅₈) do ácido palmítico (C₁₆) e em menor quantidade dos ácidos esteárico (C₁₈) e araquídico (C₁₈) (Elias *et al.*, 1999; Simoneit, 2002). Outras espécies de elevada massa molecular que poderão não eluir convenientemente são os HAPs com mais de 6 anéis benzénicos (Wornat *et al.*, 2001) e as benzo[a]pirenodionas (Koeber *et al.*, 1999).

As classes mais relevantes identificadas no extracto de diclorometano, por GC-MS, foram os ácidos gordos e os hidrocarbonetos alifáticos, em ambos os locais. Na Alemanha, os ácidos e os alifáticos constituíram respectivamente 49 e 31 % dos compostos resolvidos e identificados no extracto de DCM, enquanto na Finlândia estas classes representaram 44 e 36%, respectivamente. Os álcoois, os compostos de carbonilo e os hidrocarbonetos aromáticos contribuiriam em menos de 10 % para o carbono identificado no extracto de DCM, cada classe. Os compostos acídicos englobaram cerca de 90 % dos compostos identificados em Los Angeles, enquanto os alcanos abarcaram apenas 7% (Rogge *et al.*, 1993c). Em amostras de uma zona suburbana da Malásia os ácidos foram uma vez mais a classe dominante (78 %) seguida dos alcanos (14 %) e dos álcoois (5 %)(Abas e Simoneit, 1996). Em Santiago do Chile verificou-se uma situação inversa com os alcanos a representarem 74 % dos compostos identificados e a fracção acídica 8 %, enquanto os HAPs e o conjunto dos álcoois e compostos de carbonilo englobaram respectivamente 6 e 12 % (Didyk *et al.*, 2000). Kubátová *et al.* (2000) detectaram que os compostos acídicos eram a fracção mais importante dos orgânicos identificados em amostras da Amazónia acidificadas antes da extracção (> 90 %). O mesmo trabalho indica que em amostras urbanas de Gent, as classes mais importantes foram os ácidos orgânicos (60 %) e os alcanos (30 %). De acordo com Alves (2001), numa floresta da Grécia Central, os alifáticos e os ácidos abarcaram, respectivamente, 65 e 20 % dos compostos identificados; enquanto na Giesta se observou uma tendência inversa, tendo os ácidos e os alifáticos abrangido, respectivamente, 53 e 30% da fracção identificável. As restantes classes englobaram cada uma menos de 10 % dos orgânicos identificados.

A eluição dos compostos extraíveis com água foi menos eficiente que a dos extraíveis com DCM. Em média, eluiu 6,5 % do extracto aquoso das amostras

alemãs e 4,6 % das amostras finlandesas. Os compostos orgânicos solúveis em água determinados por Facchini *et al.* (1999) constituíram apenas entre 2,9 e 6,6 % do COSA. Mais de 80 % dos compostos identificados foram extraídos com diclorometano. A soma dos compostos identificados em ambos os extractos contém 7,6 e 6,4 % do COP total, respectivamente na Alemanha e na Finlândia.

No extracto aquoso, as classes mais importantes foram os açúcares em Melpitz (88 % do carbono identificado no extracto aquoso) e os polióis em Hyytiälä (68 % do carbono identificado no extracto aquoso). Também se detectaram hidroxiácidos, mas em quantidade inferior a 6,1 % do extracto aquoso. Para além dos ácidos e polióis com mais de 3 átomos de carbono, os quais foram detectados, poderão existir outros de cadeia mais curta, mas a sua detecção é dificultada pela co-eluição de resíduos da derivatização, que se verifica no início do cromatograma. Os ácidos dicarboxílicos C₂ a C₆ são os mais susceptíveis de serem solúveis em água (Saxena e Hildemann, 1996). Nesta gama, o ácido oxálico é normalmente o homólogo mais abundante, tendo-se medido concentrações de 340, 153 e 193 ng m⁻³ respectivamente em Viena da Áustria, num cume alpino e numa reserva natural sul africana (Limbeck e Puxbaum, 1999), entre 36 e 1680 ng m⁻³ em Tóquio (Kawamura e Ikushima, 1993; Sempéré e Kawamura, 1994), entre 22 e 2400 ng m⁻³ em atmosferas influenciadas por fogos florestais na Indonésia (Narukawa *et al.*, 1999), entre 7 e 161 ng m⁻³ no Oceano Pacífico (Kawamura e Sakaguchi, 1999), entre 2 e 70 ng m⁻³ no Ártico (Kawamura *et al.*, 1996a, Kerminen *et al.*, 1999) e entre 2 e 10 ng m⁻³ na Antárctida (Kawamura *et al.*, 1996b).

Os compostos com grupos funcionais polares, que não sejam sililáveis nas condições utilizadas, também não serão detectados pelo método utilizado. Nos compostos não eluídos podem ainda incluir-se substâncias de elevado peso molecular de tipo húmico (e fúlvico), as quais poderão resultar da combustão de biomassa (Mukai e Ambe, 1986; Facchini *et al.*, 1999) ou da oxidação atmosférica do CN da fuligem (Decesari *et al.*, 2002). Estes compostos representaram 28 a 55 % do COSA numa zona remota da Hungria (Zappoli *et al.*, 1999), 55 a 60% no topo de uma montanha alpina (Krivácsy *et al.*, 2001b) e 17 a 50 % do COSA

numa zona italiana industrializada e densamente povoada (Zappoli *et al.*, 1999; Facchini *et al.*, 1999; Decesari *et al.*, 2000).

3.2.4 Estimativa da contribuição relativa das fontes

A componente cerosa dos alcanos, proveniente da cutícula das folhas das plantas, pode ser diferenciada da componente petrogénica tendo em conta que os *n*-alcanos presentes no petróleo têm um IPC de aproximadamente 1. A fracção cerosa de um determinado homólogo (C_n ceroso) pode ser calculada subtraindo a média das concentrações dos homólogos anterior e posterior à concentração desse homólogo, e considerando nulos os valores negativos (Simoneit *et al.*, 1991):

$$C_{n \text{ ceroso}} = C_n - (C_{n+1} + C_{n-1})/2 \quad (\text{eq. 3.1})$$

Na Figura 3.23 mostram-se as concentrações dos *n*-alcanos $\geq C_{23}$, subdivididas nas componentes biogénica e antropogénica. A fracção cerosa abrange 40 e 47 % dos *n*-alcanos, respectivamente no posto rural alemão e no posto florestal finlandês. Os contribuintes mais importantes são naturalmente os homólogos C_{27} e C_{29} , cuja emissão se encontra fortemente associada às folhas das plantas superiores (Simoneit e Mazurek, 1982; Rogge *et al.*, 1993b).

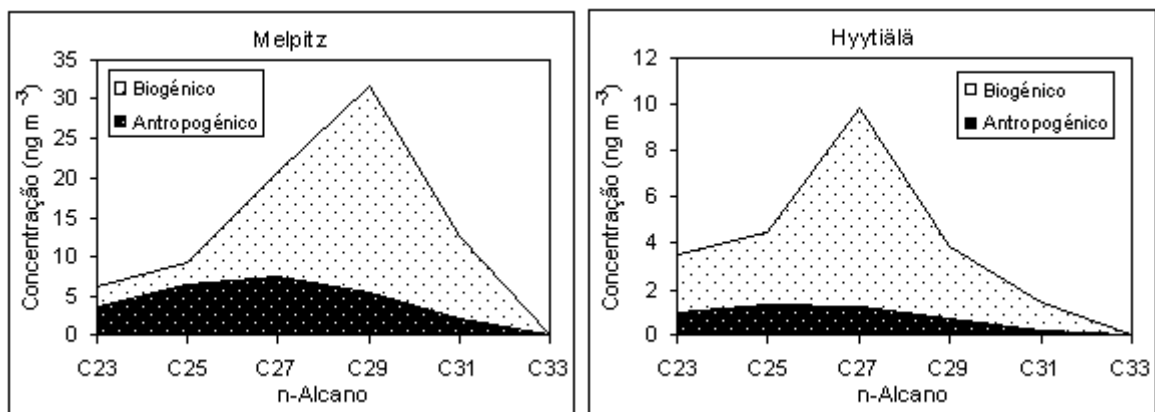


Figura 3.23 – Concentrações de *n*-alcanos subdivididas nas componentes petrogénica e cerosa.

Em ambientes urbanos da China (Simoneit *et al.*, 1991; Zheng *et al.*, 2000) e em Santiago do Chile (Kavouras *et al.*, 1999a), esta contribuição biogénica variou entre 2 e 21 %. Azevedo *et al.* (1999) determinaram valores mais baixos num túnel (2,5 %) e na baixa do Rio de Janeiro (10 %), e mais elevados em extensos

espaços verdes no interior da cidade (16 e 25 %). Gogou *et al.* (1996) observaram uma fracção de ceras cuticulares nos alcanos de 18 e 36 % em postos urbanos e rurais da Ilha de Creta. A contribuição observada na Giesta foi de 24 % (Alves, 2001).

Os compostos orgânicos particulados extraíveis com diclorometano foram associados à respectiva fonte, adaptando as metodologias utilizadas por Simoneit *et al.* (1988) e Alves (2001):

- (a) Componentes das ceras vegetais - n-alcanos, $C_n \geq C_{23}$ e $IPC > 1$; n-alcanóis, $C_n \geq C_{22}$ e $IPC > 1$; ácidos n-alcanóicos, $C_n \geq C_{22}$ e $IPC > 1$; ácidos alcenóicos; e aldeídos e cetonas lineares, $C_n \geq C_{22}$.
- (b) Componentes microbianos - n-alcanos, $C_n \leq C_{22}$ e $IPC > 1$; n-alcanóis, $C_n \leq C_{21}$ e $IPC > 1$; ácidos n-alcanóicos, $C_n \leq C_{21}$ e $IPC > 1$; ácidos monocarboxílicos ramificados; e aldeídos e cetonas lineares, $C_n \leq C_{21}$.
- (c) Componentes petrogénicos ou resultantes da sua combustão - n-alcanos, $IPC \leq 1$; n-alcanóis, $IPC \leq 1$; ácidos n-alcanóicos, $IPC \leq 1$; mistura complexa não resolvida (UCM); pristano; fitano; HAPs e oxi-HAPs.
- (d) Componentes da vegetação ou resultantes da sua combustão - 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona; diterpenóides e triperpenóides; esteróis; ácidos dicarboxílicos $C_n \geq C_{11}$.
- (e) Produtos de fotooxidação - compostos terpénicos de carbonilo ou acídicos; ácidos dicarboxílicos $C_n \leq C_{10}$; e compostos de carbonilo ou hidroxilo aromáticos monocíclicos.

A repartição dos vários componentes pelas suas fontes mais prováveis encontra-se na figura 3.24. As emissões directas de ceras vegetais afiguram-se como uma das fontes mais importantes em ambos os locais englobando respectivamente 33 e 31 % dos compostos determinados em Melpitz e Hyytiälä. No total, os compostos de origem vegetal emitidos directamente ou por combustão reuniram 43 e 39 % dos compostos determinados nos postos alemão e finlandês, respectivamente. Os componentes resultantes da utilização de combustíveis fósseis representaram aproximadamente 30 % da matéria orgânica em ambos os locais. A contribuição microbiana foi de 25 % no posto finlandês, e

foi superior à determinada no posto alemão (18 %). Possivelmente, durante o Verão a actividade microbiológica é elevada, devido à disponibilidade de substrato acumulado nas estações mais frias, o qual apenas pode ser degradado nos períodos mais quentes do ano. Os compostos secundários representaram em média menos de 10 % dos compostos identificados. As estimativas do COP_{sec} efectuadas pelo método da razão mínima (COP/CN) apontam para percentagens superiores a 50 % (subcapítulo 3.1.2). Ao relacionar estes resultados, deve-se ter em conta que a fracção de compostos identificados foi inferior a 10 % (subcapítulo 3.2.3), e por consequência a maior parte do carbono secundário deverá ter ficado por detectar e identificar. Os ácidos n-alcanóicos ($C_n < C_{20}$, $IPC \leq 1$), foram considerados como compostos primários, mas uma parte destes poderá ter origem secundária (e. g.: fotooxidação de alcenos); no entanto esta metodologia simplificada não permite efectuar a distinção entre ambas as origens. Acresce ainda que, no método da razão mínima (COP/CN), todo o carbono que não é emitido conjuntamente com o CN é considerado secundário; por isso os compostos primários biogénicos (e. g.: ceras vegetais) são contabilizados como sendo secundários.

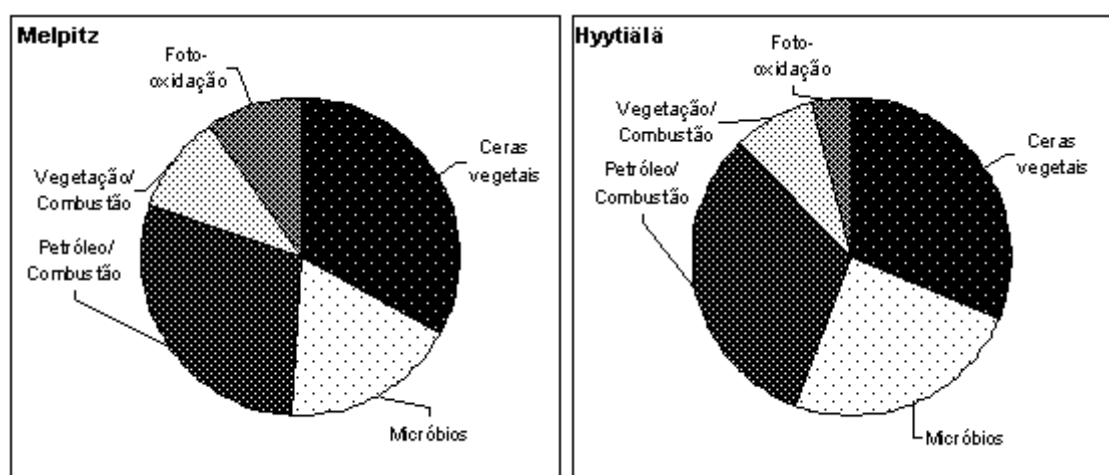


Figura 3.24 – Distribuição dos compostos orgânicos pelas suas fontes mais prováveis.

Os compostos orgânicos mais frequentemente associados às fontes são os componentes primários. A componente cerosa é normalmente uma fracção inferior a 25 % da massa identificada em zonas urbanizadas da China, Nigéria e Estados Unidos, a qual pode atingir 75 % em atmosferas rurais e sobre os oceanos (Simoneit *et al.*, 1988 e 1991; Zheng *et al.*, 1997). A vegetação foi a fonte

mais importante apontada por Alves (2001), a qual foi associada a 49 e 58 % dos orgânicos na Giesta e numa floresta do centro da Grécia, respectivamente. A contribuição dos microorganismos para o extracto orgânico identificado variou entre 22 e 38 % em várias zonas de Hong Kong (Zheng *et al.*, 1997), mas foi inferior a 25 % em outras cidades chinesas, nigerianas e norte-americanas (Simoneit *et al.*, 1988 e 1991). A componente microbiana engloba 25 % das espécies identificadas sobre os oceanos, e entre 10 a 40 % em áreas rurais da Nigéria (Simoneit *et al.*, 1988). Os compostos de origem microbiológica incluíram respectivamente 16 e 22 % da matéria orgânica na floresta grega e na Giesta. A fracção derivada do petróleo abrange normalmente mais de 50 % dos compostos identificados em zonas urbanas e suburbanas da China, Nigéria e Estados Unidos, e representa menos de 40 % em zonas rurais (Simoneit *et al.*, 1988 e 1991; Zheng *et al.*, 1997). Os resíduos petrogénicos constituíram 29 e 26 % dos compostos caracterizáveis, respectivamente na Giesta e na Grécia.

3.2.5 Composição do aerossol orgânico

Nos sub-capítulos seguintes descreve-se a composição das várias fracções extraídas com diclorometano (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, aldeídos e cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos) e a fracção extraída com água (ácidos hidroxicarboxílicos, álcoois poli-hídricos e açúcares). No conjunto das amostras de Melpitz e Hyytiälä foram identificados mais de 200 compostos orgânicos. As gamas de concentração total e os índices de preferência de carbonos para os n-alcenos, n-alcenóis e ácidos n-carboxílicos são apresentados na tabela 3.6. De uma forma geral observam-se concentrações mais elevadas no posto alemão.

Tabela 3.6 – Gamas de concentrações totais e índices de preferência de carbonos para várias séries de compostos homólogos.

Local	Classe de Compostos	Gama de Concentração (ng m ⁻³)	C _{max}	IPC Global (Petróleo) C ₁₆ -C ₃₄	IPC Parcial (Bacteriano) C ₁₆ -C ₂₅	IPC Parcial (Cuticular) C ₂₁ -C ₃₄
Melpitz	n-Alcanos	16 - 262	C ₂₇ , C ₂₉	3,09 ± 1,38	1,96 ± 0,91	3,89 ± 1,79
Hyytiälä		7,2 - 95,2	C ₂₇	2,69 ± 1,05	1,83 ± 0,69	5,85 ± 2,54
Melpitz	n-Alcanóis	2,2 - 60,0	C ₂₆	18,31 ± 7,50	4,19 ± 2,03	32,47 ± 15,81
Hyytiälä		1,0 - 17,4	C ₂₆	8,52 ± 4,16	3,33 ± 1,82	18,98 ± 8,44
Melpitz	Acidos	72 - 366	C ₁₆	6,70 ± 1,73	6,26 ± 1,73	5,35 ± 1,16
Hyytiälä	n-Monocarboxílicos	39 - 192	C ₁₆	6,86 ± 1,67	7,00 ± 2,18	4,72 ± 1,10

3.2.5.1 Hidrocarbonetos alifáticos

A presença de alcanos nos aerossóis é detectada pela ocorrência de espectros de massa com picos de m/z mais intensos espaçados de 14 UMA (57, 71, 85, 99, etc.) (Kitson *et al.*, 1996). Os alcanos lineares são constituintes das cutículas cerosas das folhas das plantas superiores, das bactérias e dos combustíveis fósseis. A superfície das folhas das plantas vasculares encontra-se isolada por uma membrana cerosa (cutícula), a qual contém protuberâncias com dimensões de aproximadamente 1 μm ou inferiores (Rogge *et al.*, 1993b). Na natureza, estas proeminências ceríferas podem ser emitidas para a atmosfera por acção directa do vento e/ou abrasão interfoliar. A erosão das ceras pode aumentar como resultado da exposição a concentrações elevadas de partículas, poluentes emitidos pelos automóveis e compostos ácidos (Gingrich *et al.*, 2001). As ceras sintetizadas pelas plantas superiores possuem normalmente n-alcanos com mais de 20 carbonos, e acentuada predominância de moléculas com número ímpar de carbonos (Simoneit e Mazurek, 1982; Rogge *et al.*, 1993b). A abundância total dos homólogos ímpares é normalmente uma ordem de grandeza acima da abundância dos homólogos pares (Simoneit, 1984 e 1989; Rogge *et al.*, 1993b). Um dos mecanismos possíveis para a formação de n-alcanos pelas plantas consiste no alongamento de cadeias de ácidos n-carboxílicos C_{16} e C_{18} , seguida de reacções de descarboxilação (Rogge *et al.*, 1993c). As bactérias também sintetizam predominantemente alcanos com número ímpar de carbonos, mas os compostos alifáticos de origem microbiológica apresentam em geral cadeias com menos de 20 carbonos (Simoneit *et al.*, 1977; Rogge *et al.*, 1993b). A emissão dos microorganismos para a atmosfera resulta da acção do vento sobre o solo e corpos de água (Pelczar, Jr. *et al.*, 1993).

A utilização de combustíveis fósseis e lubrificantes, em actividades humanas, resulta na emissão de compostos incombustos, produtos de combustão parcialmente oxidados e produtos de pirólise (Rogge *et al.*, 1993a). Os alcanos particulados emitidos pelos processos de combustão de combustíveis fósseis possuem normalmente entre 15 e 33 átomos de carbono, com predominância da gama entre 21 e 26 (Rogge *et al.*, 1993a e 1997; Schauer *et al.*, 1999b e 2002b). Apesar de resultarem da diagénese de lípidos das folhas das plantas e das

bactérias, os hidrocarbonetos lineares presentes no petróleo bruto não apresentam dominância dos homólogos com número ímpar de átomos de carbono (Rogge *et al.*, 1993b).

As concentrações médias dos alcanos lineares são apresentadas na figura 3.25. Os n-alcanos detectados em ambos os postos de amostragem incluem-se na gama C₁₆ a C₃₄, com C_{max} igual a 27 e 29 em Melpitz e 27 em Hyytiälä. Observou-se predominância dos homólogos ímpares sobre os pares em ambos os locais, sobretudo na gama em que há maior emissão de ceras cuticulares (homólogos maiores que C₂₃). As concentrações totais de n-alcanos observadas em Hyytiälä (tabela 3.6) são inferiores aos 167 ng m⁻³ obtidos em amostragens anteriores no mesmo local (Alves *et al.*, 2002). Contudo, os IPCs observados neste trabalho são superiores (tabela 3.6), o que em conjunto com a ocorrência de concentrações inferiores sugere uma menor contaminação antropogénica por combustão e evaporação de componentes petrogénicos.

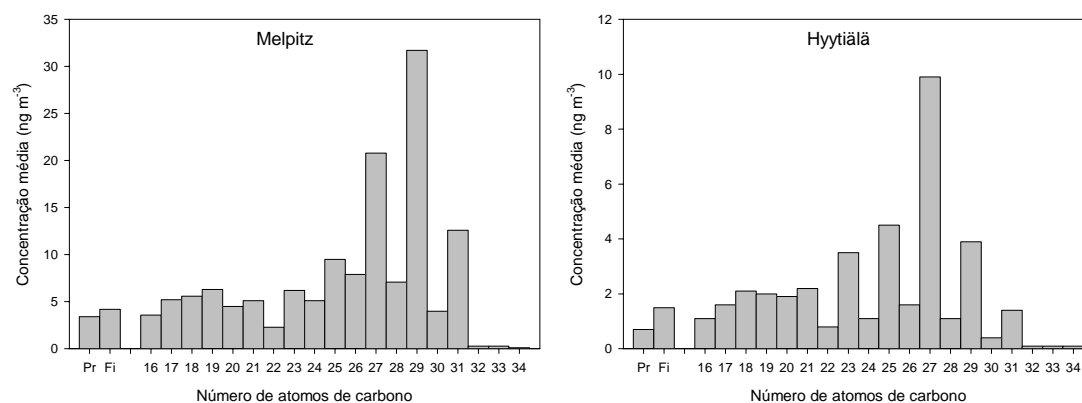


Figura 3.25 – Concentrações médias dos alcanos lineares e isoprenoides (Pr-pristano e Fi-fitano) em Melpitz e Hyytiälä.

Resultados idênticos aos do posto finlandês foram obtidos em zonas rurais da Austrália (16-80 ng m⁻³, IPC_{global} 2,0-2,4) (Simoneit, 1989). Numa zona rural da Ilha de Creta registaram-se concentrações inferiores às de Hyytiälä (5 a 35 ng m⁻³) e IPCs superiores na gama das ceras vegetais (1,2-23) (Gogou *et al.*, 1996 e 1998). As concentrações observadas em Melpitz (tabela 3.6) são inferiores às observadas em Aveiro (202 ng m⁻³), em Alfragide (427 ng m⁻³), na Giesta (7-1676 ng m⁻³) e numa floresta do centro da Grécia (349-3486 ng m⁻³), sendo os IPCs superiores (Alves, 2001; Alves *et al.*, 2002). Em Heraklion, determinaram-se

alcanos em níveis comparáveis aos de Melpitz (76 a 317 ng m⁻³), mas com IPCs inferiores (1,3-1,6) (Gogou *et al.*, 1996). As concentrações e IPCs obtidos no posto alemão são semelhantes aos encontrados em amostras rurais da costa oeste dos Estados Unidos (1-390 ng m⁻³, IPC_{global} 1,6-8,4) (Simoneit, 1989).

No petróleo podem encontrar-se ainda outros produtos de origem diagenética como o pristano e o fitano, os quais não existem na vegetação (Simoneit, 1984; Schauer *et al.*, 1999b e 2002b). Estes hidrocarbonetos isoprenóides resultam da degradação do fitol clorofilino das folhas das plantas (Didyk *et al.*, 1978), e também foram detectados nas amostras (Figura 3.25). Os hidrocarbonetos isoprenóides foram determinados em concentrações totais na gama 0.1-25 ng m⁻³, em atmosferas rurais e urbanas da costa oeste dos Estados Unidos (Simoneit, 1984). O pristano foi medido em concentrações inferiores a 15, 0,6 e 0,5 ng m⁻³, respectivamente na Giesta, e em zonas urbanas e rurais da Ilha de Creta (Stephanou e Stratigakis, 1993; Gogou *et al.*, 1998), e de aproximadamente 1,0 e 1,2 ng m⁻³, respectivamente nas cidades do Rio de Janeiro e Alexandria (Azevedo *et al.*, 1999; Aboul-Kassim e Simoneit, 1995), enquanto o fitano foi observado em concentrações inferiores a 19, 0,9 e 0,2 ng m⁻³, respectivamente na Giesta, e em zonas urbanas e rurais da Ilha de Creta, e de aproximadamente 2,5 e 2,1 ng m⁻³, respectivamente nas cidades do Rio de Janeiro e Alexandria.

A variação temporal dos homólogos mais abundantes (C₂₇ e C₂₉) é apresentada na figura 3.26. Em Melpitz, as concentrações mais elevadas foram observadas durante os dias 1 e 4 de Maio. Estes máximos são coincidentes com os máximos das concentrações de carbono e PM₁₀, e ocorreram em período diurno, o que poderá estar associado às velocidades do vento mais elevadas ocorridas durante o dia. Em Hyytiälä, observaram-se teores mais elevados do homólogo C₂₇ no início da campanha, os quais se reduzem até 5 de Agosto, dia em que o posto finlandês passa a estar sob influência de massas de ar atlânticas que atravessaram o norte da França e Alemanha, e mantêm-se baixos a partir desta data. Também se evidenciaram algumas variações diárias, com máximos tanto no período diurno como no período noturno.

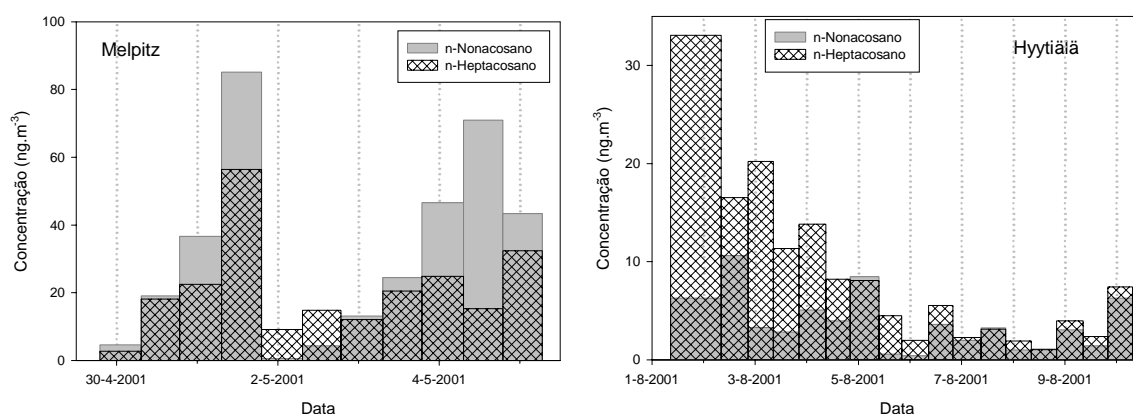


Figura 3.26 – Variação temporal das concentrações dos n-alcenos C₂₇ e C₂₉ em Melpitz e Hyttiälä.

Nas Figura 3.27 e 3.28 mostram-se as distribuições por tamanhos da concentração total de alcanos e dos homólogos C₂₆ e C₂₇, os quais têm respectivamente origem predominantemente petrogénica e biogénica. As distribuições totais exibiram um único pico na gama 0,39 – 2,1 µm no posto alemão e na gama 0,69 – 4,2 µm no posto finlandês (Figura 3.27). As distribuições individuais acompanharam a tendência da distribuições totais.

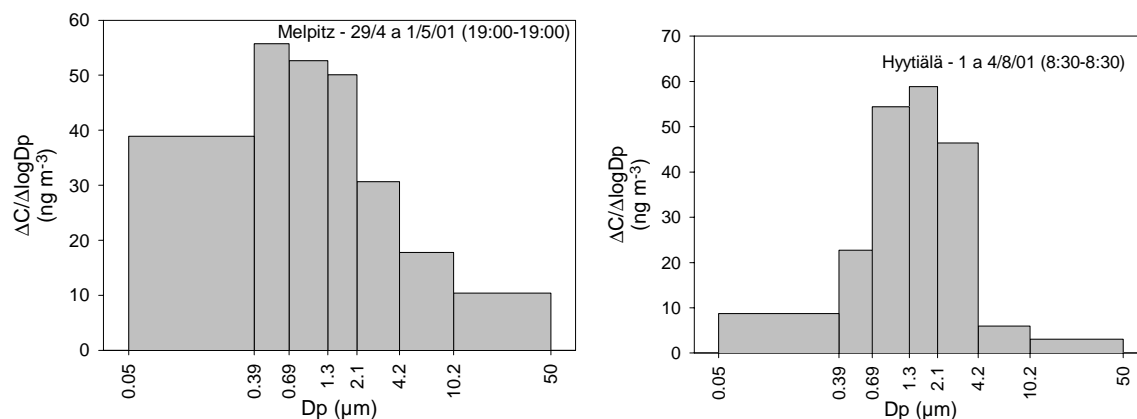


Figura 3.27 – Distribuições por tamanhos da concentração total de alcanos em Melpitz e Hyttiälä.

Neusüss *et al.* (2000) verificaram que em Melpitz as concentrações mais elevadas de n-alcenos ocorriam na gama entre 0,14 e 1,2 µm. Ohta e Handa (1985) constataram que no Oceano Pacífico pelo menos 66 % dos n-alcenos se encontravam nas partículas com $D_p < 1,1$ µm. Ao contrário dos alcanos provenientes das ceras cuticulares, os alcanos com origem biogénica marinha apresentam IPCs baixos na gama 1-1,5 (Marty e Saliot, 1982). As fracções mais finas apresentaram IPCs superiores aos das fracções mais grosseiras, e, como

não se detectaram hidrocarbonetos não resolvidos, estes autores concluíram que em regiões marítimas remotas, os alcanos submicrométricos provêm da vegetação terrestre, e os supramicrométricos têm origem marinha. Os alcanos terrestres presentes nas partículas mais grosseiras deverão ter sido removidos durante o transporte.

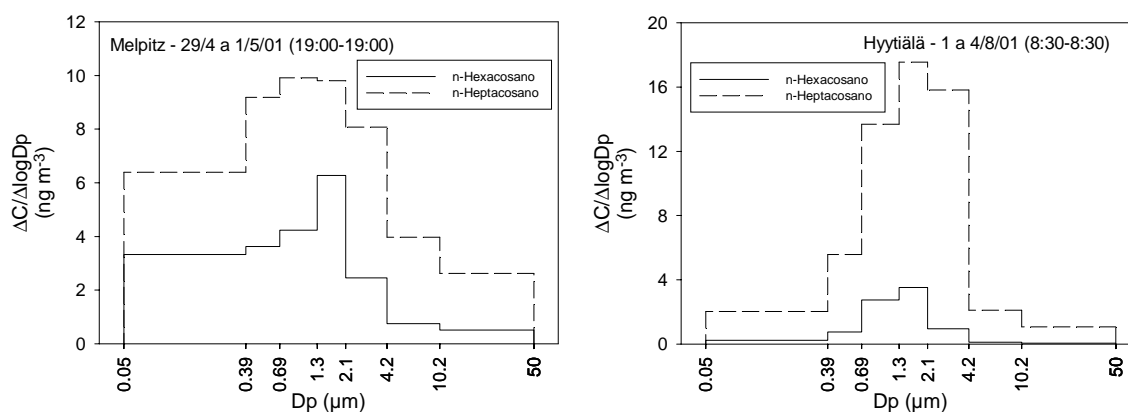


Figura 3.28 – Distribuições por tamanhos da concentração individual dos n-alcanos C₂₆ e C₂₇.

De acordo com Rogge *et al.*, (1993b), a abrasão entre as folhas verdes provoca o desprendimento de protuberâncias de cera com $D_p < 2 \mu\text{m}$, enquanto a fragmentação de folhas mortas gera partículas mais grosseiras. Sicre *et al.* (1987) observaram uma moda fina ($D_p < 0,96 \mu\text{m}$) e uma moda grosseira ($3 < D_p < 7,2 \mu\text{m}$) menos pronunciada nas distribuições por tamanhos de n-alcanos no Mar Mediterrâneo. Analisando os IPCs, estes investigadores descobriram uma tendência contrária à já referida para o Oceano Pacífico, com predominância de componentes cerosos na fracção com $D_p > 3 \mu\text{m}$ e de componentes petrogénicos na fracção com $D_p < 1,5 \mu\text{m}$. Resultado idêntico foi obtido por Kavouras *et al.* (1999b) num eucaliptal no centro de Portugal, com dois picos nas gamas de $D_p > 7,2 \mu\text{m}$ e $D_p < 1,5 \mu\text{m}$. Alves (2001) refere uma única moda entre 0,49 e 3,2 μm em partículas colhidas numa floresta do centro da Grécia. Aceves e Grimalt (1993) referem a detecção de um máximo de n-alcanos nas partículas com $D_p < 0,5 \mu\text{m}$. No caso dos homólogos ímpares entre C₂₉ e C₃₃, os quais resultam maioritariamente das emissões foliares, obteve-se uma predominância nos tamanhos inferiores a 1,5 μm .

Nos cromatogramas da fracção dos alcanos detecta-se uma elevação da linha de base, a qual resulta da presença de isómeros de naftenos (hidrocarbonetos cíclicos e ramificados), em número de tal forma elevado, que os seus picos sobrepostos se assemelham a uma linha de base ruidosa (Schomburg, 1990). Estes componentes não separáveis em picos cromatográficos individuais são característicos do petróleo bruto e lubrificantes, e a sua ocorrência no aerossol está associada às emissões petrogénicas (Simoneit e Mazurek, 1982; Rogge *et al.*, 1993a e 1997). Pode-se obter um cromatograma selectivo que represente a mistura complexa não resolvida através da pesquisa de m/z 95 (figura 3.29), o qual é um fragmento característico das misturas de naftenos (Simoneit, 1984; Azevedo *et al.*, 1999). A decomposição de microorganismos, nomeadamente algas, e a combustão de biomassa também são responsáveis pela emissão de compostos não resolúveis em quantidades inferiores às observadas para a combustão do gasóleo e da gasolina (Simoneit *et al.*, 1988; Oros e Simoneit, 2001 a e b; Fine *et al.*, 2002).

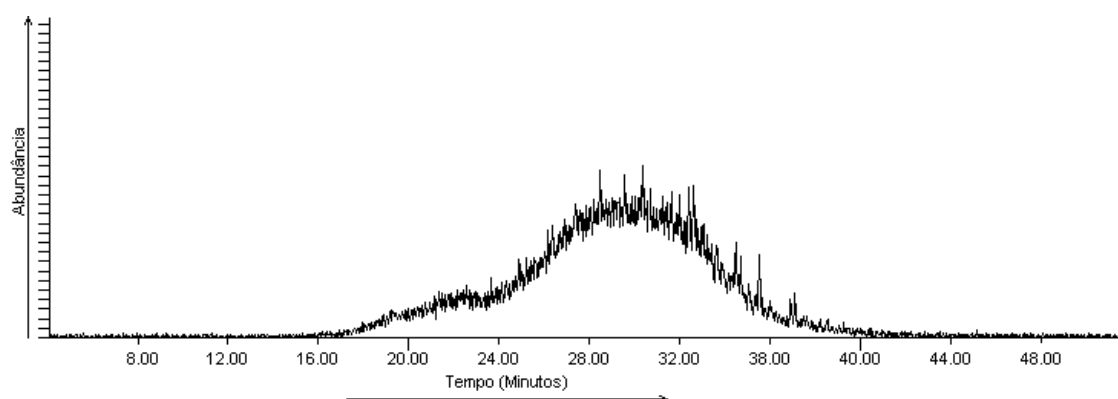


Figura 3.29 – Cromatograma representativo da mistura complexa não resolvida (m/z 95).

3.2.5.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) são constituintes dos combustíveis fósseis e produtos de combustão. Os carvões são os combustíveis fósseis com o teor mais elevado em HAPs, enquanto os derivados de petróleo apresentam um teor mais baixo (Simoneit, 2002). Os mecanismos de formação de HAPs, durante os processos de combustão, ainda não são conhecidos em detalhe, mas envolvem a recombinação de radicais de hidrocarbonetos C_2 e C_4 (Rogge *et al.*, 1993a; Simoneit, 2002). Os compostos aromáticos policíclicos com

ramificações alquilo (alquil-HAPs) são em geral mais abundantes nos combustíveis fósseis que os correspondentes HAPs não substituídos (Schauer *et al.*, 1999b e 2002b; Yunker *et al.*, 2002). A emissão de alquil-HAPs pelos veículos automóveis aumenta em situações de esforço reduzido (Rogge *et al.*, 1993a).

Os espectros de massa dos HAPs caracterizam-se pela ocorrência de picos intensos dos iões moleculares, os quais resultam da ionização das moléculas sem fragmentação (Stephanou e Stratigakis, 1993; Kitson *et al.*, 1996). Os HAPs detectados nos aerossóis possuem pelo menos 3 anéis aromáticos e os compostos com 5 ou mais anéis detectam-se exclusivamente na fase particulada (Schauer *et al.*, 2002b). Em concordância, os HAPs mais representativos em ambos os locais de amostragem foram o indeno[1,2,3-cd]pireno, o benzo[b+k]fluoranteno, o benzo[a]antraceno, o benzo[e]pireno e o benzo[a]pireno (Figura 3.30). Em média, as concentrações médias totais das amostras colhidas na Finlândia ($8,9 \text{ ng m}^{-3}$) foram inferiores às de Melpitz (18 ng m^{-3}). Na tabela 3.7 reúnem-se alguns dados de concentração disponíveis na literatura. Os valores obtidos neste trabalho estão um pouco abaixo dos anteriormente observados nos mesmos locais por Alves *et al.*, (2002) e Neussüss *et al.* (2000), e são inferiores aos verificados em locais de natureza urbana.

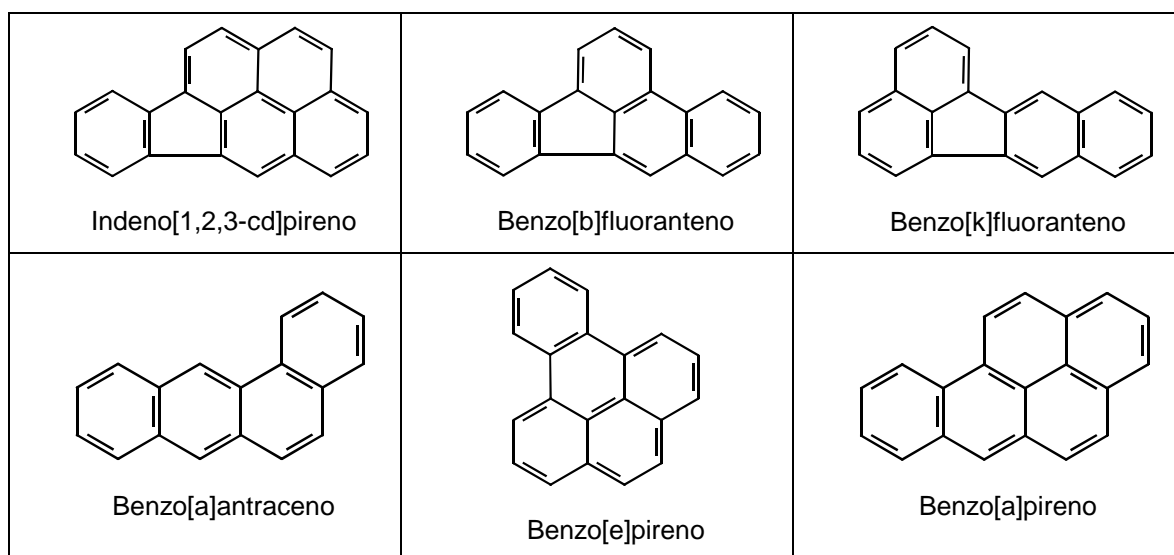


Figura 3.30 – Estruturas dos HAPs mais representativos nas atmosferas estudadas.

Tabela 3.7 – Concentrações totais de HAPs e razões de diagnóstico em amostras ambientais.

Local	[HAPs] (ng m ⁻³)	$\frac{F}{F+A}$	$\frac{Fl}{Fl+Pi}$	$\frac{BA}{BA+CT}$	$\frac{IP}{IP+BgP}$	$\frac{BeP}{BeP+BaP}$	Referência
Túnel							
Kurashiki (Japão)	72-156	1,00	0,37	0,38	0,29	0,41	Oda et al., 2001
Gotenburgo (Suécia)	35-430	0,83	0,45	0,49	0,22	0,50	Wingfors et al., 2001
Rio de Janeiro (Brasil)	86		0,40	0,47			Azevedo et al., 1999
Urbano							
Heraklion (Grécia)	9,0-59		0,42	0,33	0,3-0,5	0,7-0,9	Gogou et al., 1994 e 1996
Tessalónica (Grécia)	20-60	0,86	0,36	0,37	0,28	0,77	Manoli et al., 2002
Barcelona (Espanha)	10-310	0,73	0,40-0,45	0,31-0,37	0,30-0,45	0,45-0,72	Aceves e Grimalt, 1992 e 1993; Gogou et al., 1994
Argel (Argélia)	49-86						Yassaa et al., 2001
Pequim e outras (China)	30-490	0,91-0,99	0,29-0,99			0,50-0,91	Simoneit et al., 1991
Hong Kong (China)	2-54		0,52	0,26	0,46	0,61-0,78	Zheng et al., 1997
Rio de Janeiro (Brasil)	68		0,34	0,15			Azevedo et al., 1999
Santiago (Chile)	1-11	0,75	0,41	0,16	0,32	0,45	Kavouras et al., 1999
Vancouver (Canadá)		0,52-0,95	0,52-0,56	0,40	0,46-0,47		Yunker et al., 2002
Alfragide (Portugal)	88						Alves et al., 2002
Suburbano							
Kuala Lumpur (Malásia)	7-46					0,6-0,8	Fang et al., 1999
Aveiro (Portugal)	83	0,43		0,47	0,49		Alves, 2001; Alves et al., 2002
Rural							
Finocalia (Grécia)	0,1-2,0		0,65-0,73	0,15-0,16	0,47-0,52	0,83-0,84	Gogou et al., 1996 e 1998
Melpitz (Alemanha)	37						Neusüss et al., 2000
Bacia do Rio Fraser (Canadá)		0,75-1,0	0,4-0,6	0,30	0,41-0,44		Yunker et al., 2002
Anadia (Portugal)		0,50		0,22	0,50		Alves, 2001
Giesta (Portugal)	0-20	0,91	0,59		0,48	0,66	Alves, 2001
Florestal							
Tábua (Portugal)	0,1-0,9	0,25		0,03	0,38		Alves, 2001
Pertouli (Grécia)	0-19	0,54	0,69	0,46	0,63	0,47	Alves, 2001
Hyytiälä (Finlândia)	17						Alves et al., 2002
Marítimo							
Mediterrâneo Ocidental	0,20-0,41	0,86-0,93	0,51-0,57	0,11-0,14	0,35-0,43	0,63-0,72	Sicre et al., 1987
Pacífico Noroeste	< 1,5						Ohta e Handa, 1985
Ártico	< 2						Cecinato et al., 2001

Para avaliar a origem dos HAPs presentes nos aerossóis, é habitual proceder ao cálculo de razões entre as concentrações de isómeros e à comparação com valores relativos a potenciais fontes bem caracterizadas (Sicre *et al.*, 1987;

Yunker *et al.*, 2002). Contudo, o uso destas razões como critério decisivo pressupõe que as alterações ocorridas na atmosfera após a emissão e durante a amostragem dos compostos sejam mínimas (Schauer *et al.*, 1996; Gogou *et al.*, 1996), o que pode não acontecer. Por exemplo, o antraceno, o benzo[a]antraceno e sobretudo o benzo[a]pireno degradam-se fotoquimicamente na atmosfera a taxas mais elevadas que os seus isómeros (Masclat *et al.*, 1986; Behymer and Hytes, 1988). A taxa de degradação depende da cor das partículas, às quais os HAPs estão associados, verificando-se que nos substratos brancos ou cinzentos há um elevado decaimento, enquanto os substratos escuros ou negros, como a fuligem (“soot”), têm um efeito protector absorvendo a radiação e evitando que os HAPs sejam atacados (Behymer and Hytes, 1988; Simo *et al.*, 1997).

A utilização de razões entre HAPs é efectiva em amostras dominadas por uma única fonte. Porém, a generalidade das amostras ambientais contém HAPs de várias fontes co-dominantes. Desta forma é aconselhável a utilização simultânea de várias razões (Yunker *et al.*, 2002). As possíveis fontes deverão ter características de emissão distintas, que permitam a sua diferenciação (Schauer *et al.*, 1996). Sicre *et al.* (1987), Gogou *et al.* (1996) e Yunker *et al.* (2002) reuniram informação para estabelecer critérios para interpretar as razões obtidas. Os dois primeiros trabalhos baseiam-se na comparação directa com valores individuais observados nas fontes, enquanto o último se baseia no estabelecimento de gamas características de cada fonte. Na tabela 3.8 encontram-se caracterizadas algumas fontes de HAPs.

As razões obtidas em atmosferas ambientais neste e em outros trabalhos encontram-se respectivamente nas tabelas 3.9 e 3.7. As razões apresentadas foram definidas no subcapítulo 2.3.2. Os valores de $F/(F+A)$ nos postos alemão e finlandês são comparáveis aos observados em algumas zonas urbanas, em áreas rurais do Canadá, na Giesta e no Mediterrâneo Ocidental. De acordo com os dados constantes na Tabela 3.8, a maioria das fontes de combustão apresentam $F/(F+A) < 0,90$, e por isso Yunker *et al.* (2002) propõe este valor como fronteira entre as fontes de combustão e as emissões directas de componentes incombustos. Contudo convém ter em mente que a gasolina e os óleos usados também apresentam valores abaixo de 0,90. As razões calculadas para Melpitz

são próximas do petróleo bruto e para Hyytiälä são próximas do gasóleo e das emissões das caldeiras a fuelóleo.

Tabela 3.8 – Razões de diagnóstico entre HAPs observadas nas fontes.

Fonte	$\frac{F}{F+A}$	$\frac{FI}{FI+Pi}$	$\frac{BA}{BA+CT}$	$\frac{IP}{IP+BGP}$	$\frac{BeP}{BeP+BaP}$	Referência
Gasóleo	0,92					Schauer <i>et al.</i> , 1999b
Gasolina	0,68	0,25				Schauer <i>et al.</i> , 2002b
Petróleo bruto	0,98	0,18	0,16		0,87	Sicre <i>et al.</i> , 1987
Óleo de motor (usado)	0,78	0,36	0,5	0,25	0,64	Sicre <i>et al.</i> , 1987
Petróleo e derivados	> 0,90	< 0,40	< 0,20	< 0,20		Yunker <i>et al.</i> , 2002
Petróleo ou Combustão			0,20-0,35			Yunker <i>et al.</i> , 2002
Automóveis com catalisador	0,85-0,89	0,44-0,50	0,30-0,33	0,09	0,51-0,88	Rogge <i>et al.</i> , 1993a; Schauer <i>et al.</i> , 2002b; Sicre <i>et al.</i> , 1987;
Automóveis sem catalisador	0,77-0,81	0,43-0,61	0,50-0,57	0,04-0,18	0,48-0,53	Rogge <i>et al.</i> , 1993a; Gogou <i>et al.</i> , 1996; Schauer <i>et al.</i> , 2002b
Caldeiras a fuelóleo	0,94	0,47-0,55	0,12-0,22		0,94	Rogge <i>et al.</i> , 1998
Camiões	0,86-0,88	0,37-0,41	0,27-0,36	0,37	0,67	Rogge <i>et al.</i> , 1993a; Gogou <i>et al.</i> , 1996; Schauer <i>et al.</i> , 2002b
Combustão de derivados de petróleo	< 0,90	0,40-0,50	> 0,35	0,20-0,50		Yunker <i>et al.</i> , 2002
Combustão de briquetes	0,87	0,43	0,34	0,16	0,52	Rogge <i>et al.</i> , 1998
Combustão de carvalho	0,81-0,84	0,43-0,57	0,07-0,45	0,27	0,36-0,49	Rogge <i>et al.</i> , 1998; Schauer <i>et al.</i> , 2001
Combustão de eucalipto	0,82	0,56	0,48	0,49	0,41	Schauer <i>et al.</i> , 2001
Combustão de pinheiro	0,82-0,90	0,44-0,55	0,39-0,52	0,21-0,54	0,33-0,39	Rogge <i>et al.</i> , 1998; Schauer <i>et al.</i> , 2001
Fuligem de lenha			0,40	0,62	0,38	Sicre <i>et al.</i> , 1987; Gogou <i>et al.</i> , 1996
Combustão de carvão	0,67	0,51-0,58	0,39-0,43	0,47-0,55	0,23-0,51	Sicre <i>et al.</i> , 1987
Fuligem de carvão			0,48	0,56	0,30	Sicre <i>et al.</i> , 1987; Gogou <i>et al.</i> , 1996
Combustão de relva, lenha e carvão	< 0,90	> 0,50	> 0,35	> 0,50		Yunker <i>et al.</i> , 2002

Tabela 3.9 – Razões de diagnóstico entre HAPs observadas em Melpitz e Hyytiälä.

	Melpitz	Hyytiälä
F/(F+A)	0,99 ± 0,02	0,94 ± 0,02
BA/(BA+CT)	0,59 ± 0,08	0,67 ± 0,08
BeP/(BeP+BaP)	0,59 ± 0,09	0,46 ± 0,08
FI/(FI+Pi)	0,67 ± 0,12	0,56 ± 0,06
IP/(IP+BGP)	0,77 ± 0,03	0,70 ± 0,02

As razões FI/(FI+Pi) nos dois locais em estudo são semelhantes às observadas em várias regiões rurais, florestais e marítimas. Na Alemanha, os valores são

superiores aos das emissões de automóveis sem catalisador e da combustão de carvão, fontes estas que ainda subsistem na região. Na Finlândia, as fontes possíveis são as emissões das caldeiras a fuelóleo e da combustão de pinheiro, sendo esta última mais provável devido à queima de madeira de coníferas nativas para aquecimento das saunas.

Os quocientes $BA/(BA+CT)$ de Melpitz e Hyytiälä são mais elevados que os medidos em túneis, em Aveiro e numa floresta da Grécia Central. Do mesmo modo também superam os relativos às emissões dos automóveis sem catalisador e da combustão de pinheiro.

As relações $IP/(IP+BgP)$ no posto rural e no posto florestal são superiores às observadas numa floresta do centro da Grécia. As fontes com razões mais próximas são a combustão de pinheiro e a combustão de carvão.

Apesar de existirem dados de $BeP/(BeP+BaP)$ nas fontes, como o decaimento do benzo[a]pireno na atmosfera é superior ao do seu isómero benzo[e]pireno (Masclat et al., 1986; Behymer and Hytes, 1988), esta razão é utilizada com mais frequência como indicador de envelhecimento. Os combustíveis fósseis, os quais sofreram maturação ao longo de milhões de anos, apresentam razões $BeP/(BeP+BaP)$ superiores a 0,6. A combustão de biomassa liberta quantidades idênticas de ambos os isómeros ou emite predominantemente benzo[a]pireno. A queima de combustíveis fósseis emite menos benzo[a]pireno que a madeira, possivelmente devido à emissão simultânea de compostos incombustos. Os valores registados em Melpitz e Hyytiälä são próximos dos observados na Giesta, numa zona florestal da Grécia e no Mediterrâneo Ocidental, os quais não denotam um elevado grau de degradação do isómero mais reactivo. A comparação entre as razões $BeP/(BeP+BaP)$ calculados em ambos os locais poderá sugerir um maior decaimento do benzo[a]pireno em Melpitz.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ocorreram sobretudo nas partículas com $D_p < 1,3 \mu m$ (Figura 3.31). Em Melpitz a distribuição por tamanhos exibiu uma moda grosseira menos intensa (4,2 a 10 μm), constituída sobretudo por aromáticos com 4 anéis benzénicos ou menos (Figura 3.32). O pico fino poderá resultar dos processos de combustão, enquanto a presença de compostos

semivoláteis no pico grosseiro poderá sugerir a adsorção sobre partículas preexistentes.

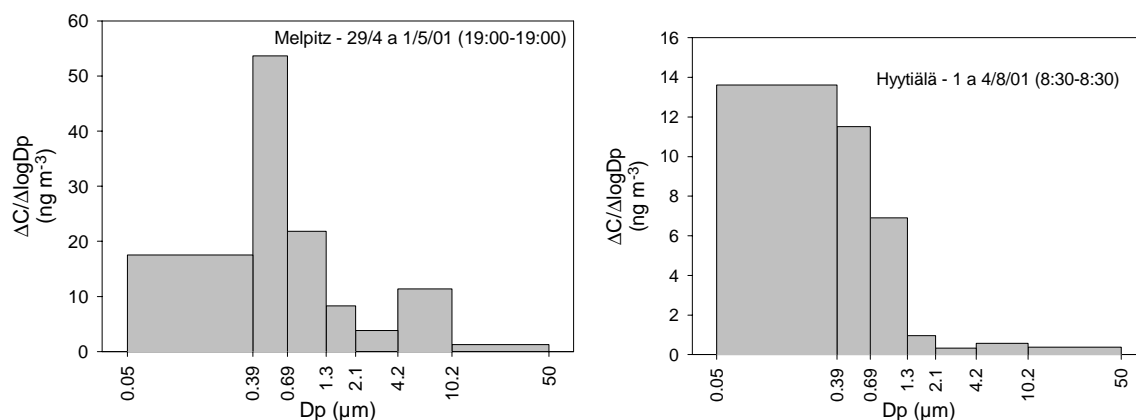


Figura 3.31 – Distribuições por tamanhos da concentração total de HAPs em Melpitz e Hyttiälä.

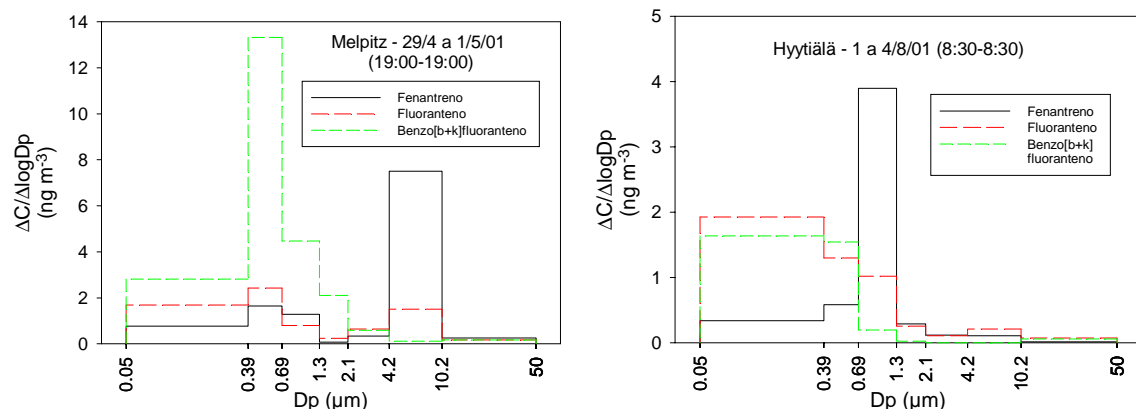


Figura 3.32 – Distribuições por tamanhos da concentração individual de alguns HAPs.

Ohta e Handa (1985) encontraram entre 56 e 100 % dos HAPs na fracção submicrométrica de aerossóis no Oceano Pacífico. Idêntica predominância na fracção fina das partículas do Mar mediterrâneo é referida por Sicre *et al.* (1987). As distribuições por tamanhos da concentração total de HAPs em Barcelona revelaram um único pico na fracção com $D_p < 1,5 \mu\text{m}$ (Aceves e Grimalt, 1993). Porém, no mesmo trabalho, os aromáticos de menor peso molecular foram mais abundantes na fracção com $D_p > 7,2 \mu\text{m}$. À semelhança do que se tem vindo a mencionar, Kavouras *et al.* (1999a) e Neusüss *et al.* (2000) obtiveram distribuições unimodais de HAPs com máximos fracção submicrométrica. Alves (2001) refere que a predominância dos HAPs nas partículas finas e grosseiras pode variar com o tempo, dependendo da importância relativa dos fenómenos de combustão e de condensação sobre partículas preexistentes. No trabalho de

Alves (2001), os aromáticos com 5 e 6 anéis benzênicos mostraram concentrações superiores nas partículas submicrométricas dos aerossóis colhidos na floresta da Grécia Central.

3.2.5.3 Aldeídos e cetonas

Os compostos de carbonilo detectados na fase particulada incluem constituintes de natureza alifática ou aromática, e de várias origens como se descreve mais à frente. Os aldeídos lineares ocorreram em séries descontínuas entre C_9 e C_{28} e concentrações individuais inferiores a 3.7 ng m^{-3} em Melpitz e $1,6 \text{ ng m}^{-3}$ em Hyytiälä (Figura 3.33). Os n-alcaneis com mais de 20 carbonos são constituintes das ceras vegetais sintetizados a partir dos ácidos n-alcenóicos sem redução do comprimento da cadeia, e desta forma mantêm a prevalência de moléculas com número par de carbonos (Simoneit 1989; Rogge *et al.*, 1993b). Os aldeídos com menos de 20 carbonos foram detectados nas emissões de veículos automóveis (Rogge *et al.*, 1993a; Fraser *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 1999b e 2002b), da fritura e da assadura de carnes na brasa (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a) e de lareiras (Rogge *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 2001). Os homólogos de cadeia curta podem ainda resultar da oxidação microbiológica de alcanos (Stephanou and Stratigakis, 1993) e fotooxidação de alcenos (Forstner *et al.*, 1997 a). O nonanal tem também como fonte possível a fotooxidação de ácidos alcenóicos C_{18} (Yokouchi e Ambe, 1986; Kawamura e Gagosian, 1987). A presença de n-alcaneis num cromatograma pode ser detectada pela pesquisa do fragmento 82 (Stephanou e Stratigakis, 1993; Kitson *et al.*, 1996).

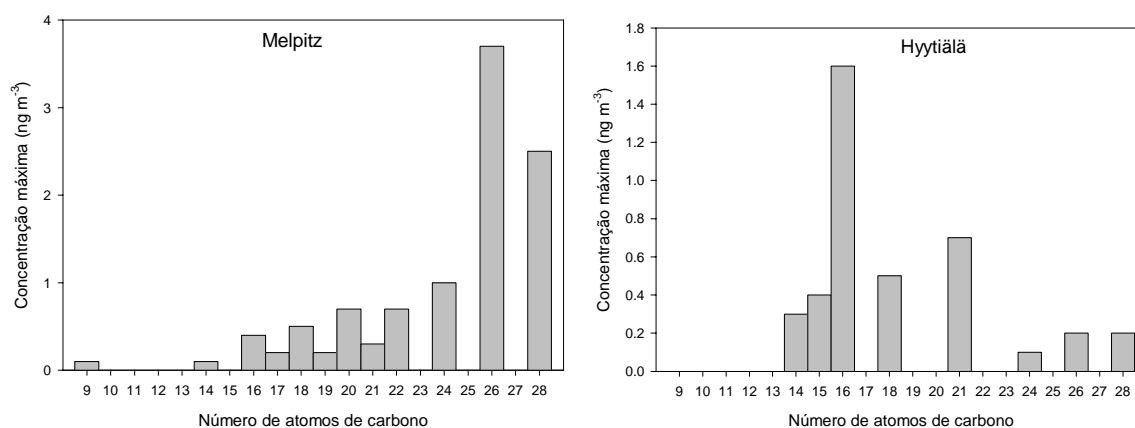


Figura 3.33 – Concentrações máximas de n-alcaneis em Melpitz e Hyytiälä.

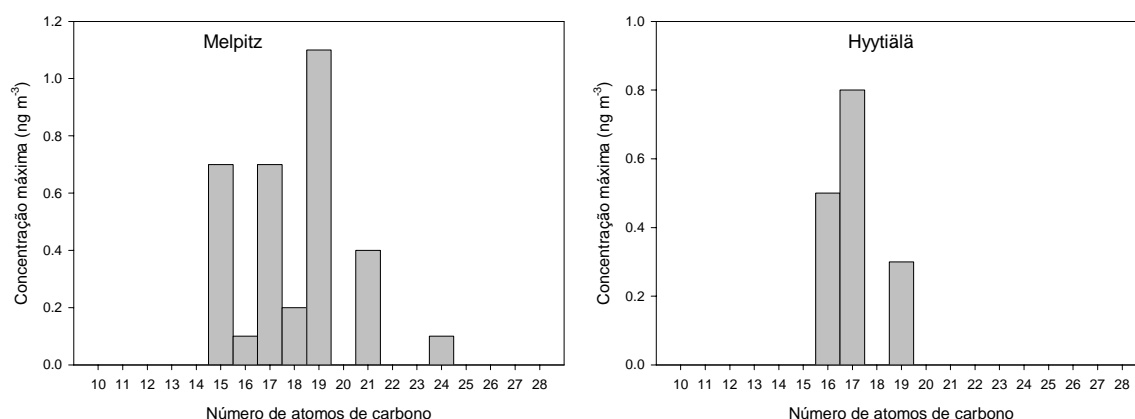


Figura 3.34 – Concentrações máximas de n-alcan-2-onas em Melpitz e Hyytiälä.

As cetonas lineares ocorreram em séries descontínuas entre C₁₀ e C₂₈ e concentrações individuais inferiores às dos aldeídos (Figura 3.34). As n-alcan-2-onas com mais de 20 carbonos podem ser produzidas nos processos de combustão de biomassa por oxidação de alcanos, e tal como estes apresentar predominância de compostos ímpares (Oros e Simoneit, 2001 a e b; Simoneit, 2002). Estas cetonas de cadeia mais longa foram anteriormente detectadas nas ceras vegetais, apresentando igualmente predominância de compostos ímpares (Simoneit *et al.*, 1988). Os homólogos com menos de 20 carbonos poderão derivar de actividades antropogénicas, como a fritura e a assadura de carnes na brasa (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a), ou de processos atmosféricos oxidativos (Simoneit *et al.*, 1988). O cromatograma selectivo das n-alcan-2-onas poderá ser obtido por pesquisa do fragmento 58 (Stephanou e Stratigakis, 1993; Kitson *et al.*, 1996).

As concentrações totais de aldeídos e cetonas lineares apresentaram distribuições por tamanhos com uma a duas modas (Figura 3.35) nas gamas inferior a 2,1 µm e superior a 4,2 µm. Em Melpitz, a moda mais grosseira era essencialmente composta por cetonas e a moda fina por aldeídos (Figura 3.36). Em Hyytiälä, ambos os grupos de compostos de carbonilo foram mais típicos da fracção fina (Figura 3.36).

Os aldeídos provenientes das ceras das folhas verdes deverão estar englobados em partículas com D_p < 2 µm, enquanto os derivados de folhas mortas retalhadas terão um diâmetro superior (Rogge *et al.*, 1993b). Alves *et al.* (2001) constatou que as cetonas eram particularmente abundantes na fracção

fina dos aerossóis provenientes de uma atmosfera florestal da Grécia. A distribuição das concentrações totais de aldeídos e cetonas lineares obtida por Alves *et al.* (2001) era bimodal, com picos para $D_p < 1,5 \mu\text{m}$ e entre 3 e $7,2 \mu\text{m}$.

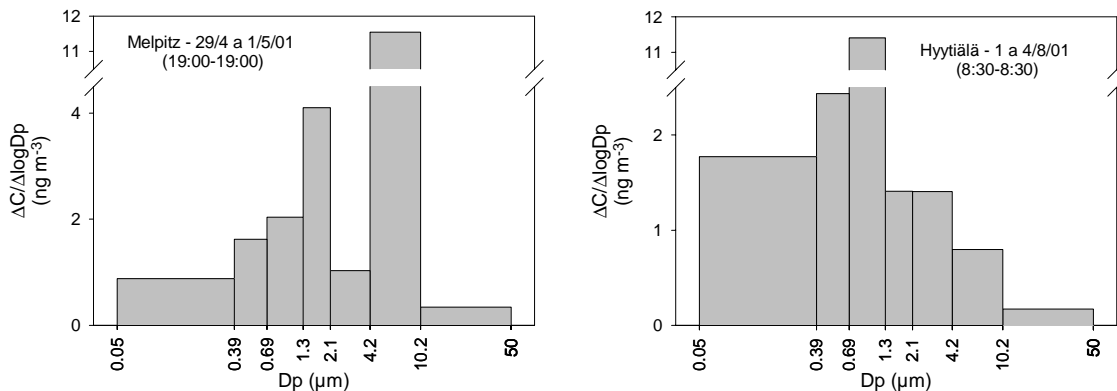


Figura 3.35 – Distribuições por tamanhos da concentração total de aldeídos e cetonas lineares em Melpitz e Hyttiälä.

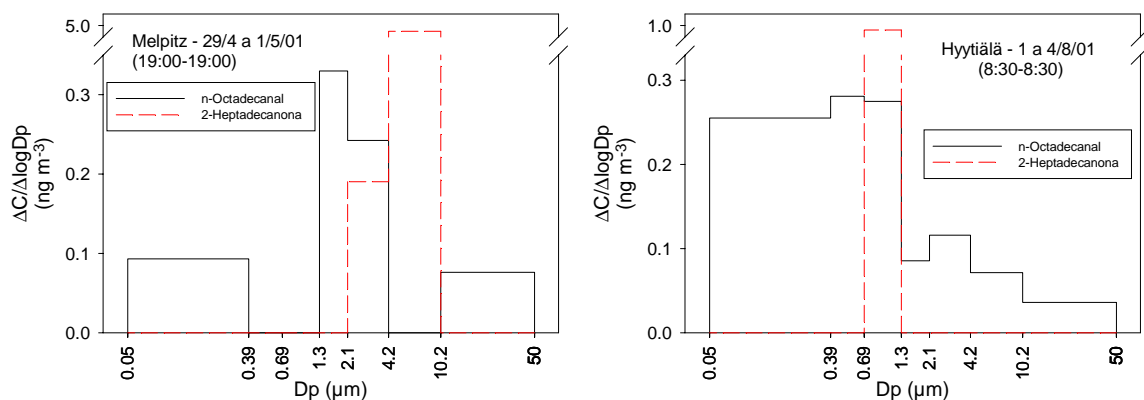


Figura 3.36 – Distribuições por tamanhos da concentração individual de alguns carbonilos lineares.

As concentrações máximas de outros compostos de carbonilo detectados são apresentadas na tabela 3.10. A 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona foi a cetona mais abundante em ambos os locais. Esta cetona isoprenoide é um produto da degradação do fitol, e foi detectada nas ceras das plantas, podendo por isso ser emitido por acção do vento (Simoneit *et al.*, 1988), e pela queima de biomassa (Oros e Simoneit, 2001 a e b). O seu espectro e a sua estrutura são apresentados na figura 3.37. A 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona foi detectada em amostras de áreas rurais dos Estados Unidos (Simoneit e Mazurek, 1982), da Nigéria (Simoneit *et al.*, 1988), da Ilha de Creta (Gogou *et al.*, 1996 e 1998) e estava ausente das amostras urbanas de Creta (Gogou *et al.*, 1996). Alves (2001)

registou concentrações máximas de 28 e 61 ng m⁻³, respectivamente numa floresta da Grécia Central e na Giesta.

Tabela 3.10 – Concentrações máximas dos compostos de carbonilo detectados nas atmosferas estudadas (ng m⁻³; n. d. – não detectado).

Composto	Fórmula	CAS #	Melpitz	Hyytiälä
6,10,14-trimetil-2-pentadecanona	C ₁₈ H ₃₆ O	000502-69-2	43.1	14.6
Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	000100-52-7	7.86	1.83
Acetofenona	C ₈ H ₈ O	000098-86-2	n. d.	0.03
Acetilacetofenona	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	001009-61-6	n. d.	0.58
Butirofenona	C ₁₀ H ₁₂ O	000495-40-9	0.21	n. d.
Benzofenona	C ₁₃ H ₁₀ O	000119-61-9	0.16	n. d.
2,6-di-tert-p-benzoquinona	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	000719-22-2	3.96	1.42
9H-Fluoren-9-ona	C ₁₃ H ₈ O	000486-25-9	0.15	n. d.
9,10-Antracenediona,	C ₁₄ H ₈ O ₂	000084-65-1	1.01	n. d.
Ciclopenta[def]fenantrenona	C ₁₅ H ₈ O	005737-13-3	0.22	n. d.
7H-Benza[de]antracén-7-ona	C ₁₇ H ₁₀ O	000082-05-3	3.84	n. d.
Desidroabietal	C ₂₀ H ₂₈ O	013601-88-2	1.09	0.25
Abieta-8,11,13-trien-7-ona	C ₂₀ H ₂₈ O	026920-03-6	0.74	2.14
Triterpenonas (isómeros)	C ₃₀ H ₄₈ O		n. d.	2.66
Pinacetona (Nopinona)	C ₉ H ₁₄ O	038651-65-9	0.12	0.21
Pinonaldeído	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	074281-22-4	14.3	5.49

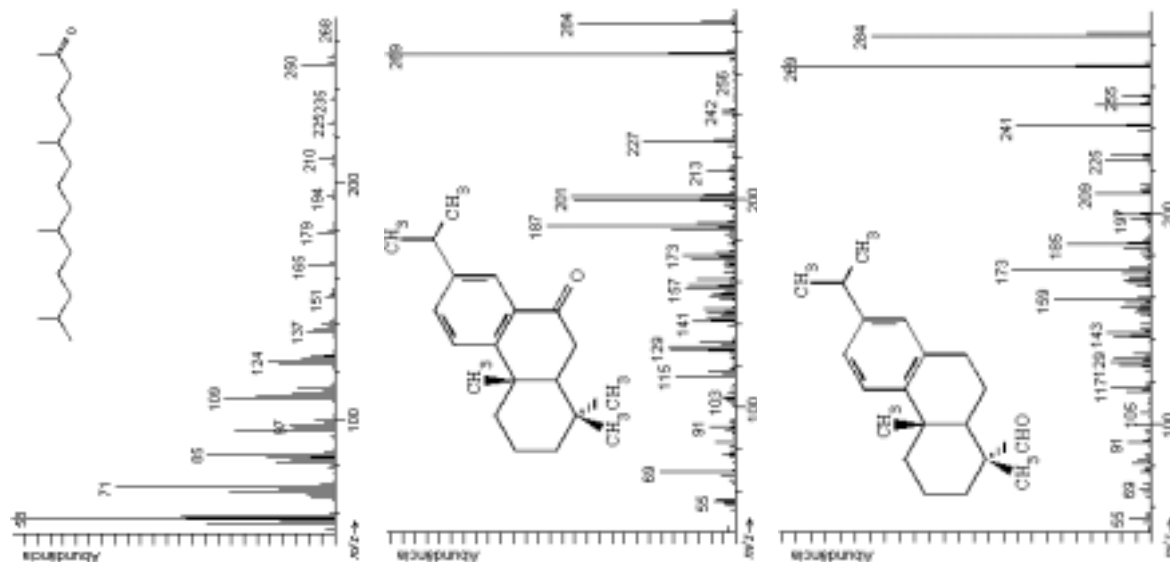


Figura 3.37 – Espectros de massa e estruturas da 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona (à esquerda), da abieta-8,11,13-trien-7-ona (ao centro) e do desidroabietal (à direita).

A acetofenona, o benzaldeído e a acetilacetofenona são compostos que se encontram predominantemente na fase gasosa (Kirstine *et al.*, 1998; Jing *et al.*, 2001; Kean *et al.*, 2001; Sin *et al.*, 2001), mas foram detectados por Alves (2001)

em aerossóis florestais em concentrações inferiores a $0,05 \text{ ng m}^{-3}$, $8,42 \text{ ng m}^{-3}$ e $5,8 \text{ pg m}^{-3}$, respectivamente. As suas estruturas encontram-se na figura 3.38.

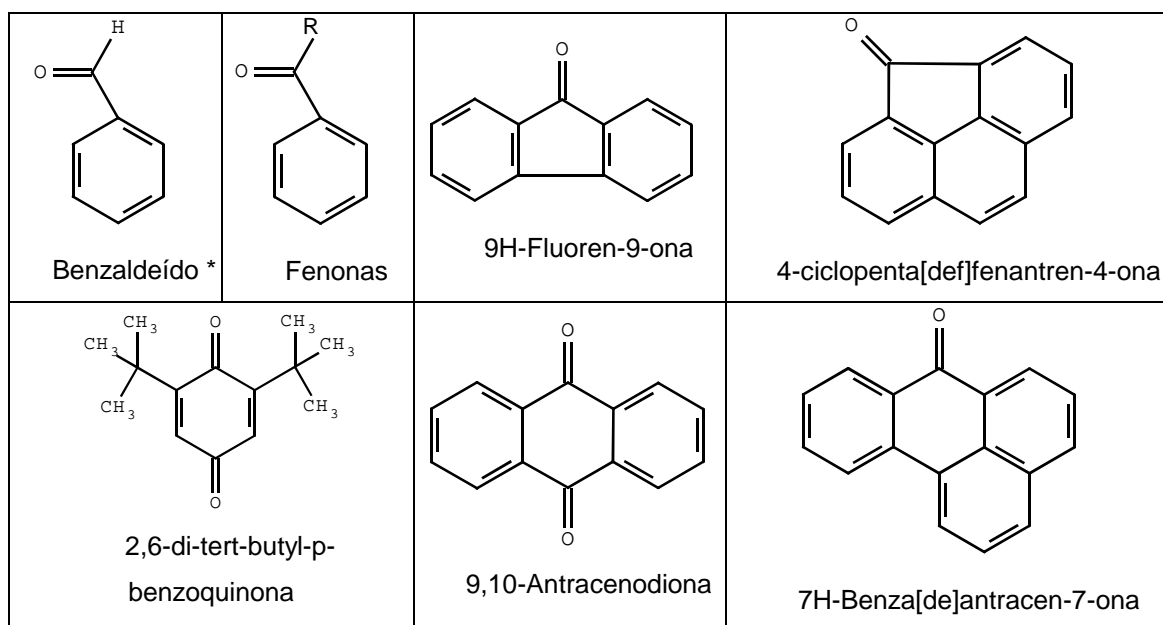


Figura 3.38 – Estruturas de alguns compostos de carbonilo detectados nas atmosferas estudadas.
* Identificado com padrão.

O benzaldeído e as fenonas são compostos de carbonilo que se encontram em óleos essenciais (Bauer *et al.*, 1997). No entanto, o benzaldeído e a acetofenona também foram detectados nas emissões de veículos automóveis (Schauer *et al.*, 1999b e 2002b) e da combustão de biomassa em lareiras (Schauer *et al.*, 2001). Vários benzaldeídos (substituídos e não substituídos) e fenonas resultaram ainda da reacção de alquilbenzenos com radicais hidroxilo, na presença de óxidos de azoto e radiação (Forstner *et al.*, 1997 b; Moschonas *et al.*, 1999), e com radicais nitrato (Bolzacchini *et al.*, 1999). Estes carbonilos monoaromáticos foram ainda detectados como produtos da reacção do naftaleno adsorvido em partículas de dióxido de titânio, na presença de oxigénio molecular (Guillard *et al.*, 1993). Neste trabalho considera-se que, o dióxido de titânio surge nas partículas de origem mineral como impureza de outros óxidos, e é utilizado em câmaras de reacção por ser um substrato activo. Os alquilbenzenos e o naftaleno são constituintes dos combustíveis e são emitidos tanto por veículos a gasolina como a diesel (Schauer *et al.*, 1999b e 2002b). Alguns mecanismos de oxidação dos alquilbenzenos são apresentados nas figuras 3.39 e 3.40.

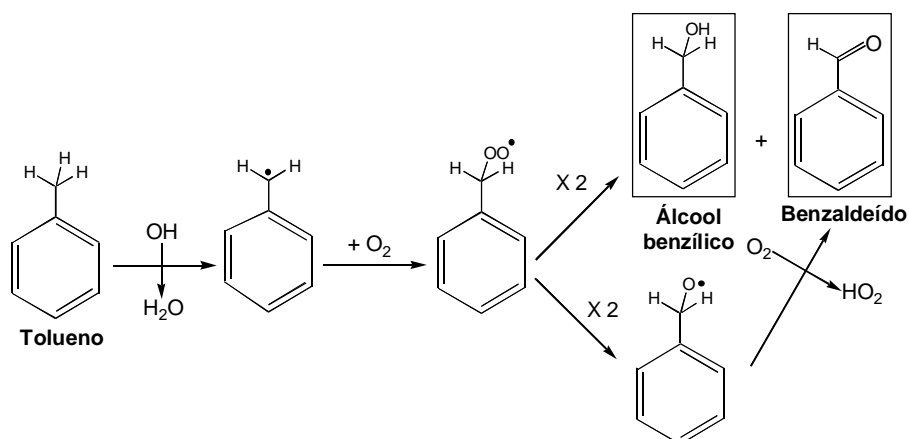


Figura 3.39 – Mecanismo de formação do álcool benzílico e do benzaldeído por oxidação de tolueno com OH (Moschonas *et al.*, 1999).

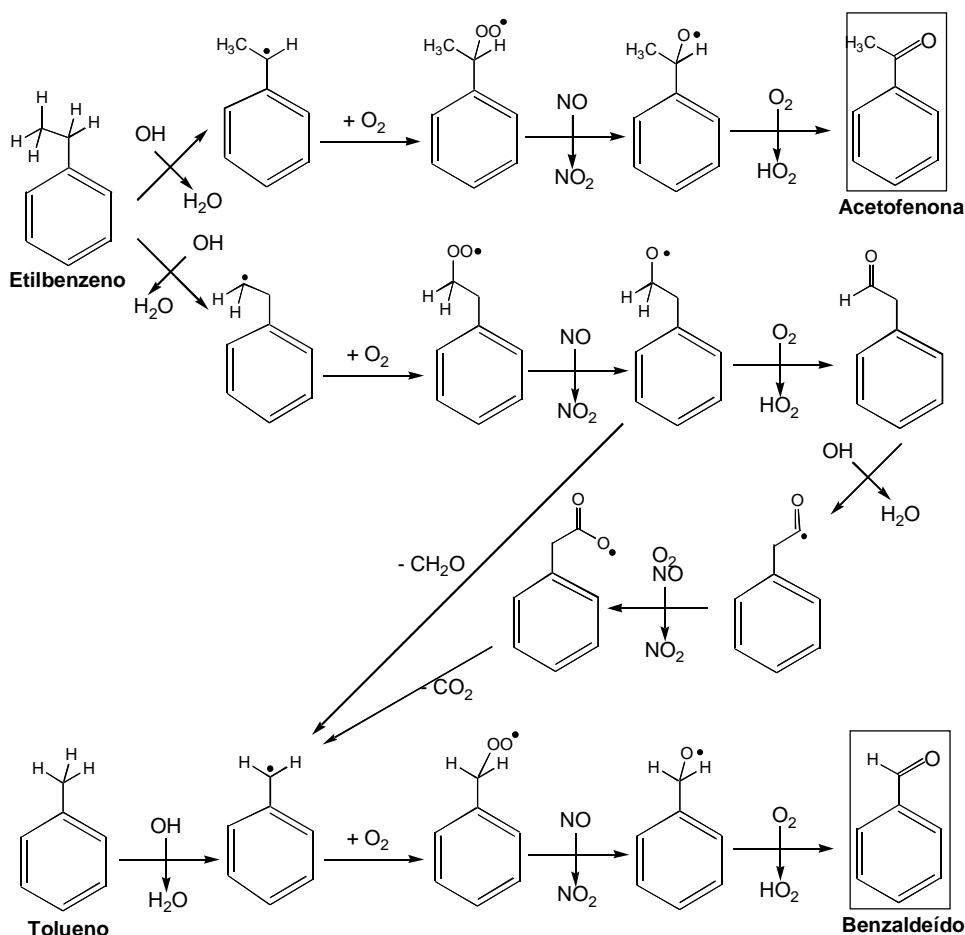


Figura 3.40 – Mecanismo de formação da acetofenona e do benzaldeído por oxidação de alquilbenzenos com OH (Forstner *et al.*, 1997).

As p-benzoquinonas foram detectadas como produtos da reacção de fenol e cresóis com radicais hidroxilo, na presença de óxidos de azoto e radiação (Olariu *et al.*, 2002), e com radicais nitrato (Bolzacchini *et al.*, 2001). Moschonas *et al.*,

(1999) referem ainda a formação destes compostos a partir tolueno e radicais hidroxilo, na presença de radiação. Alguns mecanismos hipotéticos de formação de p-benzoquinonas são apresentados na figura 3.41. A detecção de 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinona poderá estar ligada à oxidação de fenóis e alquilbenzenos de origem antropogénica. Os radicais tert-butilo estão associados a compostos fenólicos utilizados como antioxidantes na conservação de alimentos (Reische *et al.*, 1998) e a aditivos aromáticos da gasolina (Bolzacchini *et al.*, 1999). Alves (2001) detectou esta quinona em concentrações inferiores a 2 ng m⁻³ nos aerossóis florestais da Grécia Central.

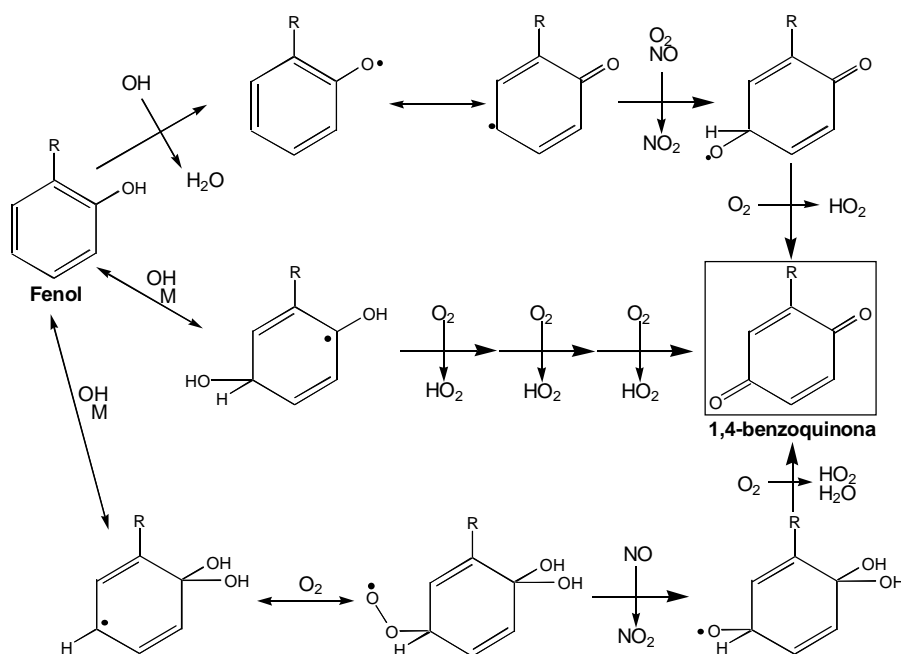


Figura 3.41 – Possível mecanismo de formação de 1,4-benzoquinonas por oxidação de fenóis com OH na presença de óxidos de azoto (Olariu *et al.*, 2002).

A 9H-Fluoren-9-ona, a 9,10-Antracenediona, a ciclopenta[def]fenantrenona, a 7H-Benza[de]antraceno-7-ona e outras quinonas, cetonas e aldeídos aromáticos policíclicos foram detectados nas emissões de caldeiras a fuelóleo (Rogge *et al.*, 1997), de veículos automóveis (Rogge *et al.*, 1993a, Schauer *et al.*, 1999b e 2002b) e da combustão de biomassa (Rogge *et al.*, 1998, Schauer *et al.*, 2001; Fine *et al.*, 2001 e 2002). Outras cetonas aromáticas policíclicas, como as benzo[a]pirenodionas e a benzo[a]antraceno-7,12-diona, foram detectadas como produtos secundários de oxidação de benzo[a]pireno e benzo[a]antraceno (Jang e McDow, 1997; Koeber *et al.*, 1999). As suas estruturas são apresentadas na

figura 3.38. Simoneit *et al.* (1991) detectaram vestígios de 9H-Fluoren-9-ona e 9,10-Antracenediona em amostras urbanas da China. Rogge *et al.* (1993c) obtiveram 7H-Benz[a]antracén-7-ona em aerossóis de Los Angeles na gama 0,25 a 0,84 ng m⁻³. Esta cetona também foi detectada em Heraklion (Grécia) com uma concentração de 1.9 ng m⁻³ (Gogou *et al.*, 1996). Neusüss *et al.* (2000) detectaram 9H-Fluoren-9-ona e 9,10-Antracenediona em Melpitz, e a concentração total de cetonas aromáticas policíclicas foi de aproximadamente 12 ng m⁻³. As concentrações de 9,10-Antracenediona num túnel na Suécia variaram entre 29 e 56 ng m⁻³ (Oda *et al.*, 2001). Zheng *et al.* (2002) determinaram 9,10-Antracenediona e 7H-Benz[a]antracén-7-ona em zonas rurais do sudoeste dos Estados Unidos em concentrações inferiores a 0,12 e 0,02 ng m⁻³, respectivamente. Para zonas urbanas, o mesmo estudo refere respectivamente os máximos de 0,51 e 0,55 ng m⁻³. A 9H-Fluoren-9-ona e a ciclopenta[def]fenantrenona foram detectadas em Aveiro e Lisboa em concentrações inferiores a 7 ng m⁻³ (Alves *et al.*, 2002).

A queima de lenha também é responsável pela emissão de outros compostos de carbonilo. O desidroabietal e a abieta-8,11,13-trien-7-ona resultam principalmente da degradação de componentes da resina, por combustão de madeira de coníferas ou emissão directa (Simoneit 1989; Standley e Simoneit, 1994; Oros e Simoneit, 2001 a). Os espectros de massa e as estruturas dos carbonilos diterpénicos são apresentados na figura 3.37. As triterpenonas, como a amirinona e as friedelenonas, derivam do β -amirinol por via oxidativa, e podem ser emitidas por abrasão das ceras das folhas ou através da queima de madeira de angiospérmicas (Standley e Simoneit, 1987; Rogge *et al.*, 1993b; Simoneit 2002). Abas e Simoneit (1996) determinaram concentrações totais de triterpenonas na gama 1-14 ng m⁻³ numa zona suburbana da Malásia. Simoneit *et al.* (1991) determinaram concentrações de triterpenonas inferiores a 1,2 ng m⁻³ em amostras urbanas da China. O desidroabietal foi detectado em aerossóis rurais da Califórnia em níveis de aproximadamente 9 pg m⁻³ (Standley e Simoneit, 1994). O desidroabietal e a Abieta-8,11,13-trien-7-ona foram detectados em amostras de Portugal e da Grécia em concentrações inferiores a 0,5 e 2,5 ng m⁻³, respectivamente (Alves, 2001; Pio *et al.*, 2001).

O pinonaldeído (2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutiletanal) e a pinacetona (nopinona ou 6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]heptan-2-ona) são compostos de carbonilo secundários, resultantes da oxidação de compostos terpênicos, os quais foram detectados em câmaras de reacção por vários investigadores. O pinonaldeído foi detectado como produto da reacção do α -pineno com ozono na ausência de luz (Yokouchi e Ambe, 1985; Christoffersen *et al.*, 1998; Jang e Kamens, 1999; Yu *et al.*, 1999; Winterhalter *et al.*, 1999; Warscheid e Hoffmann, 2001), com radicais hidroxilo na presença e na ausência de óxidos de azoto e radiação artificial (Noziere *et al.*, 1999; Larsen *et al.*, 2001; Wisthaler *et al.*, 2001) e na presença de óxidos de azoto e radiação natural (Hoffmann *et al.*, 1997; Jaoui e Kamens, 2001). A nopinona foi detectada como produto da reacção do β -pineno com ozono na ausência de luz (Yokouchi e Ambe, 1985; Grosjean *et al.*, 1993; Winterhalter *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 1999), com radicais hidroxilo na presença e na ausência de óxidos de azoto e radiação artificial (Larsen *et al.*, 2001; Wisthaler *et al.*, 2001). Os mecanismos de formação de carbonilos a partir dos isómeros de pineno por ozonólise e por oxidação com radicais hidroxilo são apresentados nas figuras 3.42 a 3.44.

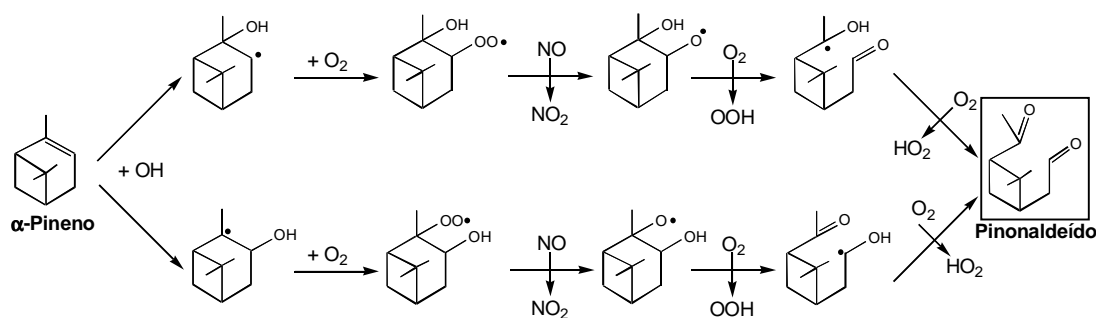


Figura 3.42 – Mecanismo de formação de pinonaldeído por oxidação de α -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Nozière *et al.*, 1999; Larsen *et al.*, 2001; Wisthaler *et al.*, 2001).

As estruturas e os espectros de massa do pinonaldeído e da pinacetona são apresentados na figura 3.45. O aldeído foi detectado nas partículas anteriormente colhidas num eucaliptal no centro de Portugal na gama $0,2\text{-}32 \text{ ng m}^{-3}$ (Kavouras *et al.*, 1998 e 1999b), em Hyytiälä e Aveiro com concentrações médias de 6,6 e 14 ng m^{-3} (Alves *et al.*, 2002), e nos aerossóis florestais da Grécia com concentrações máximas de $0,87 \text{ ng m}^{-3}$ (Alves, 2001). A cetona foi anteriormente

medida em partículas atmosféricas em concentrações que em geral não ultrapassaram 0,2 em Hyytiälä, e 2 ng m⁻³ em Portugal e na Grécia (Kavouras *et al.*, 1998, 1999b e c, Alves, 2001; Alves *et al.*, 2002). Em consonância com a sua origem secundária, o pinonaldeído e a pinacetona ocorreram sobretudo nas partículas com D_p < 1,3 μm (figura 3.46).

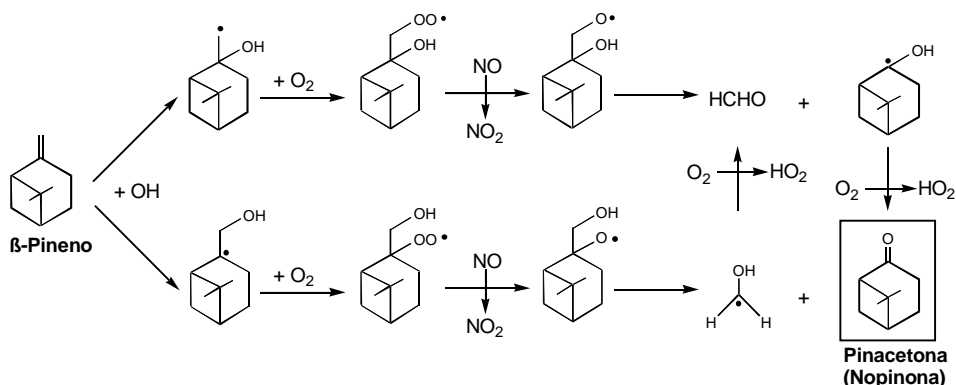


Figura 3.43 – Mecanismo de formação de pinacetona por oxidação de β-pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Larsen *et al.*, 2001; Wisthaler *et al.*, 2001).

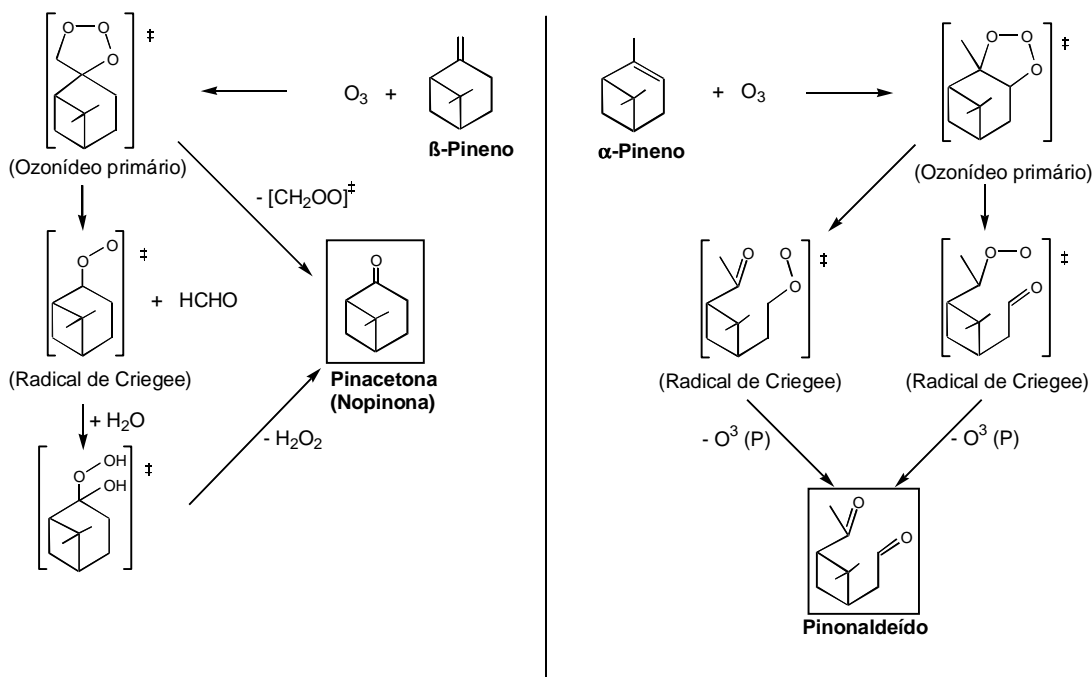


Figura 3.44 – Mecanismo de formação de pinacetona e pinonaldeído por ozonólise de β e α-pineno, respectivamente (Yu *et al.*, 1998; Winterhalter *et al.*, 1999).

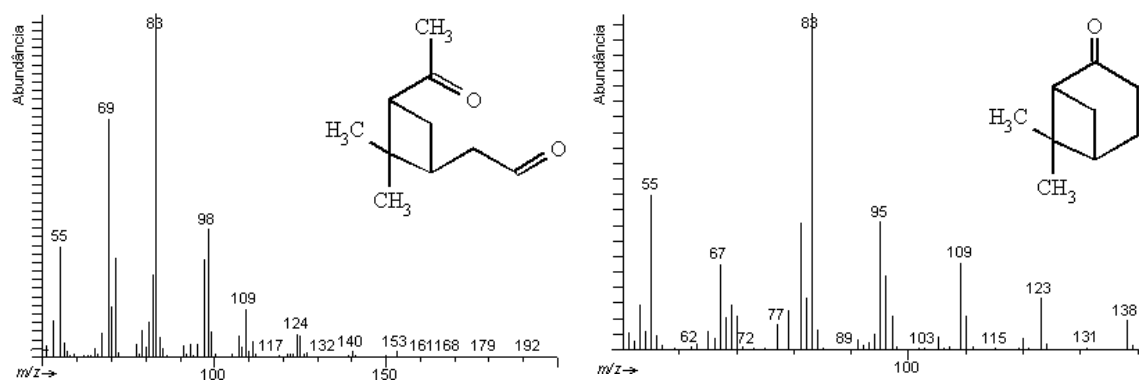


Figura 3.45 – Espectros de massa e estruturas do pinonaldeído (à esquerda) e da pinacetona ou nopinona (à direita).

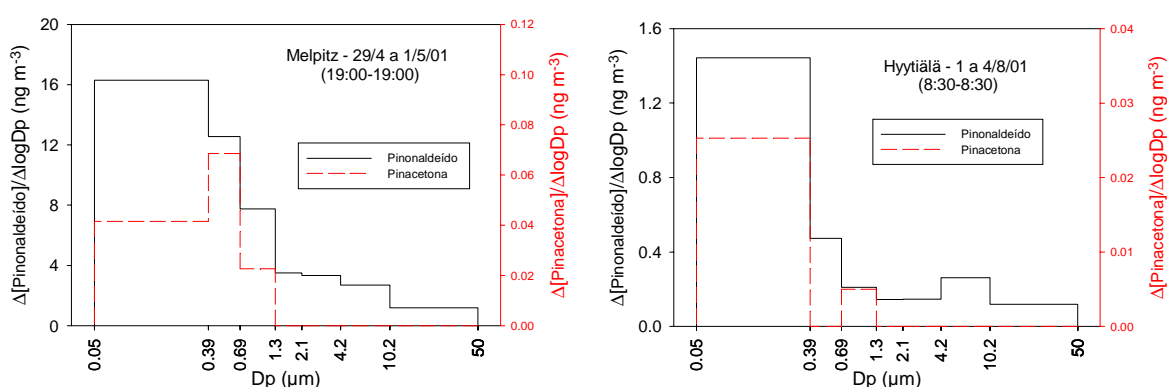


Figura 3.46 – Distribuições por tamanhos da concentração de pinonaldeído em Melpitz e Hyytiälä.

3.2.5.4 Álcoois e compostos fenólicos

Os derivados TMS dos n-alcanóis apresentam sempre fragmentos de m/z 75 e M-15 nos seus espectros de massa (Abas e Simoneit, 1996; Kitson *et al.*, 1996). De uma forma geral, quando se utilizam processos de silição ocorre sempre o fragmento TMS com m/z 73 (Halket, 1996; Kitson *et al.*, 1996). As concentrações médias dos álcoois lineares detectados nos aerossóis são apresentadas na figura 3.47.

Os n-alcanóis detectados incluem-se na gama C_{12} a C_{30} em Melpitz, e na gama C_{11} a C_{30} em Hyytiälä. O homólogo mais abundante foi o C_{26} , tendo-se observado predominância dos homólogos pares sobre os ímpares em ambos os locais (Tabela 3.6). Os homólogos de cadeia curta ($< C_{20}$) são associados a fontes microbiológicas ou antropogénicas (Simoneit *et al.*, 1988; Abas e Simoneit, 1996). As ceras sintetizadas pelas plantas superiores possuem normalmente n-alcanóis com mais de 20 carbonos, os quais são sintetizados a partir dos ácidos n-alcanóicos sem redução do comprimento da cadeia, e como tal conservam a

predominância de cadeias com número par de carbonos (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit, 1989; Rogge *et al.*, 1993b).

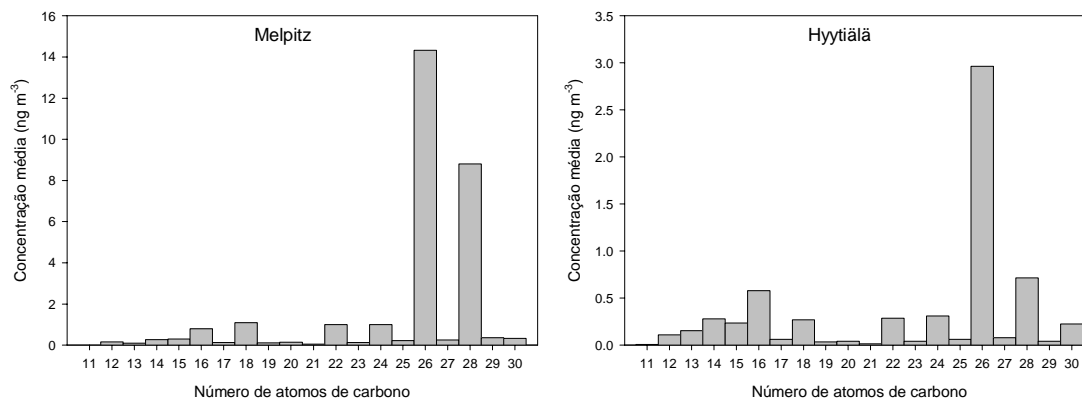


Figura 3.47 – Concentrações médias dos n-alcânóis em Melpitz e Hyytiälä.

À semelhança do ocorrido com os n-alcânos, as concentrações totais de n-alcânóis observadas em Hyytiälä (tabela 3.6) são inferiores às obtidas em amostragens anteriores no mesmo local (Alves *et al.*, 2002). Todavia, os IPCs observados neste trabalho são superiores (tabela 3.6), o que sugere uma contribuição acrescida das fontes biogénicas. As concentrações e IPCs observados numa zona rural da Ilha de Creta (3 a 95 ng m⁻³, IPC_{global} 9-61) abrangem as gamas em ambos os locais estudados (Gogou *et al.*, 1996 e 1998). As concentrações observadas em Melpitz (tabela 3.6) são semelhantes às determinadas na Giesta (17-112 ng m⁻³) e numa floresta do centro da Grécia (31-179 ng m⁻³), e são inferiores às observadas em Aveiro (325 ng m⁻³), em Alfragide (905 ng m⁻³), sendo os IPCs superiores (Alves, 2001; Alves *et al.*, 2002). Em Heraklion, determinaram-se alcânóis em níveis comparáveis aos de Melpitz (17 a 101 ng m⁻³), mas com IPCs inferiores (5-12) (Stephanou e Stratigakis, 1993; Gogou *et al.*, 1996). As concentrações e IPCs obtidos no posto alemão são inferiores aos encontrados em amostras rurais da costa oeste dos Estados Unidos (200-1390 ng m⁻³, IPC_{global} 5,0-9,4) e da Austrália (70-380 ng m⁻³, IPC_{global} 12-14) sendo os IPCs superiores (Simoneit, 1989).

A variação diária dos homólogos C₂₆ e C₂₈ em ambos os locais é apresentada na figura 3.48. Na Alemanha, o período anterior a 2 de Maio evidencia-se pela prevalência de máximos diurnos, com um pico elevado no dia 1, em coincidência

com o máximo do alcano C_{29} . Durante o dia registaram-se velocidades do vento mais elevadas, as quais poderão ter intensificado a abrasão das ceras vegetais. A partir de 2 de Maio, os comportamentos dos alcanóis diferencia-se dos alcanos, ocorrendo máximos importantes em 2 de Maio e mínimos no dia 4. O dia 2 de Maio caracterizou-se por condições de velocidade do vento relativamente elevadas, enquanto no dia 4 o vento soprou com velocidades mais baixas. Em Hyttiälä, não se verifica uma redução das concentrações ao longo do período analisado, como ocorreu com os n-alcenos. Os máximos alternaram entre o período diurno e o período nocturno.

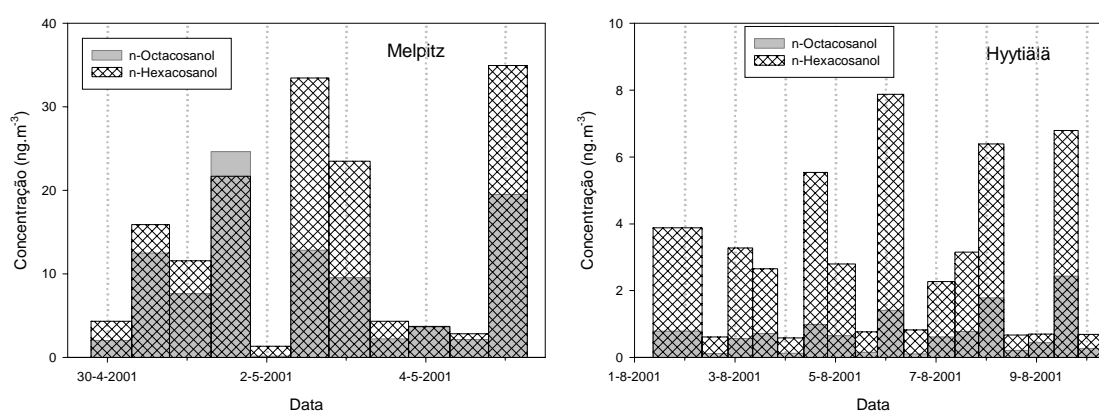


Figura 3.48 – Variação temporal das concentrações dos n-alcenóis C_{26} e C_{28} em Melpitz e Hyttiälä.

A distribuição por tamanhos da concentração total dos álcoois lineares exibiu um único pico na gama 1,3 – 4,2 μm em ambos os locais (Figura 3.49). Tal como se verificou com os alcanos, as concentrações dos compostos individuais distribuíram-se pelas várias fracções granulométricas de uma forma semelhante à concentração total (Figura 3.50). Alves (2001) refere a ocorrência de um pico largo entre 0,49 e 7,2 μm nas partículas colhidas numa floresta grega. Aceves e Grimalt (1993) verificaram que em Barcelona nos meses frios, os n-alcenóis se concentravam nas partículas com $D_p < 0,5 \mu\text{m}$, enquanto nos meses quentes ocorria também um pico na fracção $> 1,5 \mu\text{m}$. Os autores atribuíram o grosseiro ao pólen e fragmentos vegetais. Kavouras *et al.* (1999b) detectaram uma distribuição bimodal num eucaliptal do centro de Portugal, com máximos nas fracções inferior a 0,96 μm e superior a 7,2 μm .

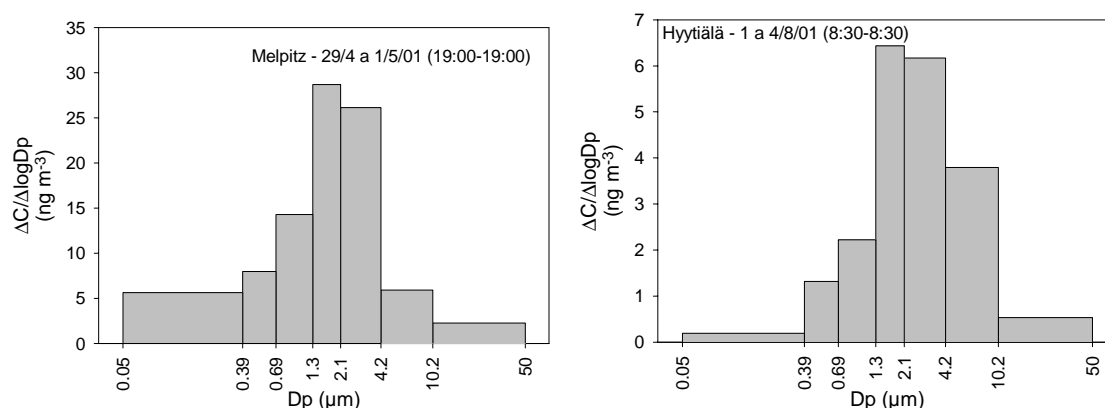


Figura 3.49 – Distribuições por tamanhos da concentração total de n-alcânóis em Melpitz e Hyytiälä.

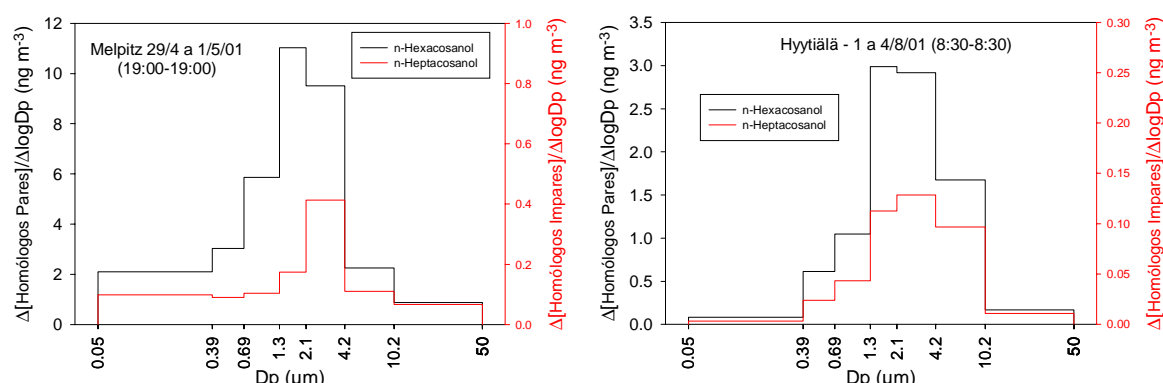

 Figura 3.50 – Distribuições por tamanhos da concentração individual dos n-alcânóis C₂₆ e C₂₇.

 Tabela 3.11 – Concentrações máximas dos fenóis e esteróis detectados nas atmosferas estudadas (ng m⁻³; n. d. – não detectado).

Composto	Fórmula	CAS #	Melpitz	Hyytiälä
Colesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	000057-88-5	2.10	1.38
Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	000083-48-7	0.51	2.37
β-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	000083-46-5	36.1	24.8
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	000100-51-6	13.1	1.14
4-Hidroxibenzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	000123-08-0	0.25	0.24
Vanilina (4-Hidroxi-3-metoxibenzaldeído)	C ₈ H ₈ O ₃	000121-33-5	< 0,01	< 0,01
tert-butil-fenol (isómeros)	C ₁₀ H ₁₄ O	000088-18-6	6.53	n. d.
2,4-di-tert-butil-fenol	C ₁₄ H ₂₂ O	000096-76-4	13.3	2.15
4-metil-2,6-di-tert-butil-fenol	C ₁₅ H ₂₄ O	000128-37-0	n. d.	0.18

As concentrações máximas de outros compostos de hidroxilo determinados são apresentadas na tabela 3.11. Os esteróis também são compostos naturais detectados nas ceras das plantas, podendo por isso ser emitidos por acção do vento (Simoneit, 1989). A combustão de biomassa também tem sido apontada como fonte de β-sitosterol e outros esteróis (Rogge *et al.*, 1998; Oros e Simoneit, 2001 a e b; Fine *et al.*, 2001 e 2002; Simoneit, 2002). O colesterol pode ainda ser

emitido durante a preparação de carnes (Rogge *et al.*, 1991; Nolte *et al.*, 1999; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a). Simoneit e Mazurek (1982) referem a presença de esteróis na matéria particulada da Califórnia. Simoneit *et al.* (1988) mediram concentrações individuais de colesterol e β -sitosterol em aerossóis da Nigéria na gama entre 16 pg m^{-3} e 120 ng m^{-3} . O colesterol foi detectado em áreas urbanas da Califórnia em concentrações inferiores a 3 ng m^{-3} (Rogge *et al.*, 1993c). Pio *et al.* (2001) detectaram colesterol e estigmasterol na Giesta com concentrações máximas de 50 e 35 ng m^{-3} , respectivamente. As variações espaciais observadas poderão dever-se a diferenças na flora local.

As estruturas de outros compostos detectados na fracção alcoólica e fenólica são apresentadas na figura 3.51. O álcool benzílico, os hidroxibenzaldeídos e a vanilina são espécies hidroxiladas que se encontram em óleos essenciais (Bauer *et al.*, 1997). A presença de hidroxibenzaldeídos e vanilina também foi detectada nas emissões da queima de biomassa, como resultado da degradação da lenhina (Rogge *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 2001; Oros e Simoneit, 2001 a e b; Fine *et al.*, 2001 e 2002). Contudo, o álcool benzílico foi detectado na atmosfera de um túnel em resultado das emissões dos veículos automóveis (Fraser *et al.*, 1998). Vários álcoois benzílicos (substituídos ou não) e hidroxibenzaldeídos resultaram ainda da reacção de tolueno e alquiltoluenos com radicais hidroxilo, na presença de óxidos de azoto e radiação (Forstner *et al.*, 1997 b; Moschonas *et al.*, 1999). O mecanismo de formação do álcool benzílico a partir do tolueno é apresentado na figura 3.38. Esta sequência reaccional também tem como produto o benzaldeído, o qual, tal como se referiu anteriormente, também foi detectado. A formação de álcoois benzílicos também pode ocorrer por reacção de alquil e alcoxitoluenos com radicais nitrato (Bolzacchini *et al.*, 1999).

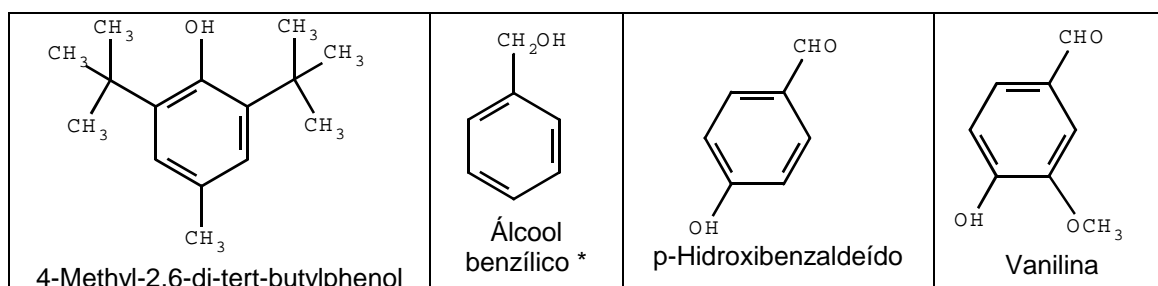


Figura 3.51 – Estruturas de alguns compostos detectados na fracção alcoólica e fenólica.

* Identificado com padrão.

Os compostos fenólicos substituídos com radicais tert-butilo são frequentemente utilizados como antioxidantes na conservação de alimentos, e podem ser libertados por volatilização durante os processos de cozedura (Reische *et al.*, 1998). Em geral, as concentrações de fenóis observadas por Alves (2001) não ultrapassaram 1 ng m^{-3} , embora em situações pontuais tenham sido atingidos níveis próximos de 10 ng m^{-3} , em florestas portuguesas e gregas.

3.2.5.5 Ácidos carboxílicos

Os ácidos n-alcanóicos são uma das fracções dominantes na composição dos aerossóis em Melpitz e Hyytiälä. Os ésteres metílicos, produtos de derivatização dos ácidos carboxílicos, apresentam em comum nos seus espectros de massa os fragmentos m/z 74 e 87 (Abas e Simoneit, 1996; Kitson *et al.*, 1996). Os homólogos com mais de 20 carbonos são constituintes das ceras vegetais, os quais apresentam predominância de moléculas com número par de carbonos (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit 1989; Rogge *et al.*, 1993c). Um dos mecanismos possíveis para a formação de ácidos n-alcanóicos pelas plantas consiste no alongamento de cadeias de ácidos n-carboxílicos C_{16} e C_{18} , os quais são os ácidos produzidos com mais frequência pela actividade fotossintética (Rogge *et al.*, 1993b). Estes constituintes das ceras podem ser emitidos tanto por acção do vento, como por processos de combustão de biomassa (Oros e Simoneit, 2001 a e b; Simoneit, 2002).

As fontes apontadas para os monoácidos com menos de 20 carbonos incluem os microorganismos (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit 1989; Rogge *et al.*, 1993b), a fritura e a assadura de carnes na brasa (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a), os veículos com catalisador (Rogge *et al.*, 1993a; Fraser *et al.*, 1998), as caldeiras a fuelóleo (Rogge *et al.*, 1997) e a fotooxidação de alcenos (Forstner *et al.*, 1997a).

As séries de ácidos monocarboxílicos lineares detectadas nas amostras variam entre C_8 e C_{32} , com predominância dos homólogos pares sobre os ímpares (Figura 3.52). O ácido mais abundante foi o n- C_{16} , o que pode reflectir uma importante contribuição microbiológica. Adicionalmente verificou-se um máximo menos pronunciado na gama das ceras cuticulares ($> C_{22}$). Tal como se verificou

com os n-alcanos e os n-alcanóis, as concentrações totais de ácidos n-alcanóicos observadas em Hyytiälä (tabela 3.6) são inferiores às obtidas em amostragens anteriores no mesmo local (340 ng m^{-3} ; $\text{IPC}_{\text{global}} 3,4$) e idênticas às observadas em Aveiro (114 ng m^{-3} ; $\text{IPC}_{\text{global}} 3,3$) e Alfragide (104 ng m^{-3} ; $\text{IPC}_{\text{global}} 8,9$) (Alves *et al.*, 2002). Os IPCs bacterianos observados em neste trabalho são superiores aos das colheitas anteriores em Hyytiälä e Aveiro, mas os IPCs das plantas superiores são comparáveis (tabela 3.6). As concentrações observadas em Melpitz e Hyytiälä (tabela 3.6) são da mesma ordem de grandeza que os valores mais baixos registados na Giesta ($0,2\text{-}2522 \text{ ng m}^{-3}$; $\text{IPC}_{\text{global}} 3,0$) e numa floresta do centro da Grécia ($124\text{-}3851 \text{ ng m}^{-3}$; $\text{IPC}_{\text{global}} 8,1$) (Alves, 2001; Alves *et al.*, 2002). Simoneit (1989) determinou concentrações da mesma ordem de grandeza das obtidas neste trabalho em áreas rurais do Oeste dos Estados Unidos ($90\text{-}300 \text{ ng m}^{-3}$; $\text{IPC}_{\text{global}} 5\text{-}12$) e da Nigéria ($80\text{-}960 \text{ ng m}^{-3}$; $\text{IPC}_{\text{global}} 4\text{-}10$). Os níveis observados por Gogou *et al.*, 1996 e 1998) em áreas rurais da Ilha de Creta são ligeiramente inferiores aos aqui referidos para o posto finlandês ($1\text{-}113 \text{ ng m}^{-3}$; $\text{IPC}_{\text{global}} 2\text{-}10$), mas os observados em áreas urbanas são próximos dos do posto alemão ($128\text{-}205 \text{ ng m}^{-3}$; $\text{IPC}_{\text{global}} 7\text{-}10$).

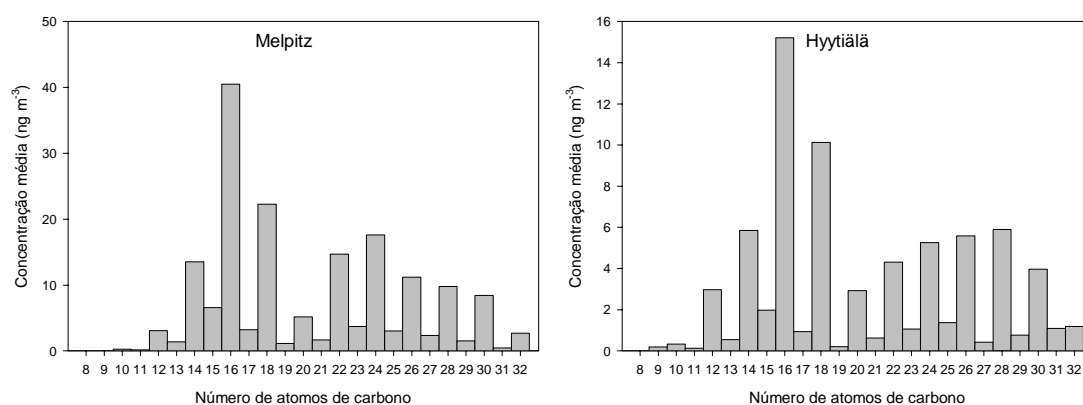


Figura 3.52 – Concentrações médias dos ácidos n-alcanóicos em Melpitz e Hyytiälä.

A variação temporal apresentada pela concentração do ácido n-alcanóico C_{24} , em ambos os lugares, apresenta algumas semelhanças com a do homólogo C_{16} . (figura3.53) Estes ácidos não têm a mesma origem, mas os componentes cerosos podem ser emitidos conjuntamente com componentes microbianos, como resultado do crescimento de bactérias na superfície das folhas (Rogge *et al.*, 1993b). Em Melpitz, verificam-se máximos do homólogo C_{24} em 30 de Abril e 1 de

Maior, enquanto o homólogo C_{16} apresentou concentrações mais elevadas em 1, 3 e 4 de Maio. Os picos são diurnos, o que poderá estar relacionado com uma erosão eólica mais intensa e/ou maior ressuspensão de partículas depositadas. Em Hyytiälä, antes de 5 de Agosto, o comportamento da série temporal é oposto ao da série de alcanóis em termos de ocorrência de máximos e mínimos. Na madrugada de 5 de Agosto, ocorre um máximo que precede o pico das PM_{10} e do COP, os quais coincidem com a mudança na origem das massas de ar. A partir de do dia 6 os máximos dos ácidos estão em sintonia com os dos álcoois, sobretudo entre 6 e 8 de Agosto.

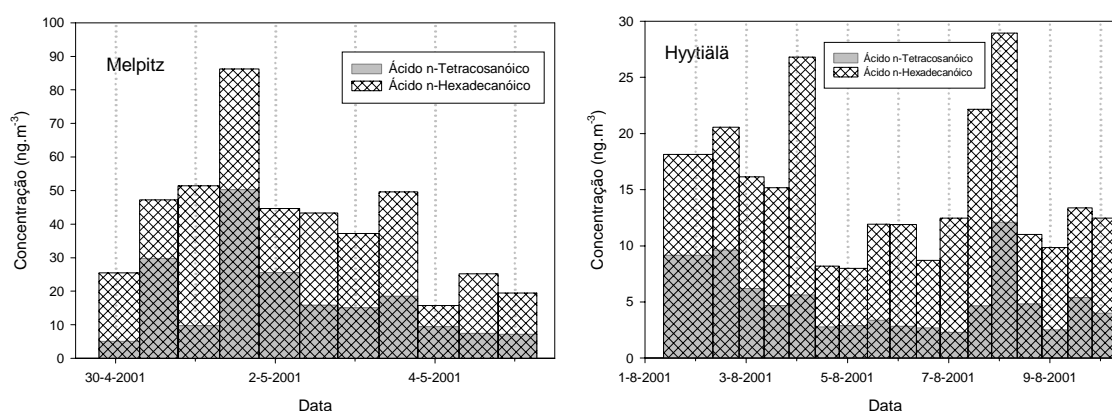


Figura 3.53 – Variação temporal das concentrações dos monoácidos C_{16} e C_{24} em Melpitz e Hyytiälä.

A distribuição por tamanhos dos ácidos monocarboxílicos obtida em Hyytiälä apresenta uma moda única na gama $0,69 - 2,1 \mu\text{m}$ (figura 3.54). Por outro lado, em Melpitz observa-se um pico fino nas partículas com $D_p < 1,3 \mu\text{m}$ e outro grosseiro na gama $2,1-10,2 \mu\text{m}$. A generalidade dos ácidos contribui para as partículas mais finas no posto alemão (figura 3.55), mas os ácidos com menos de 20 átomos de carbono têm uma maior contribuição para as partículas com $D_p > 2,1 \mu\text{m}$. Convém recordar que estes ácidos têm como fonte biogénica os microorganismos. No posto finlandês, em concordância com a emissão de partículas finas pela queima dos combustíveis fósseis, os homólogos ímpares (e. g.: C_{15} e C_{23}) predominam nos diâmetros menores que $1,3 \mu\text{m}$. Os ácidos de maior peso molecular com número de carbonos par (e. g.: C_{24}) são mais abundantes nas partículas maiores que $1,3 \mu\text{m}$. Os homólogos pares com menos de 20 átomos de carbono (e. g.: C_{16}) têm um máximo na gama $0,69 - 2,1 \mu\text{m}$, mas a sua contribuição também é importante nos diâmetros superiores.

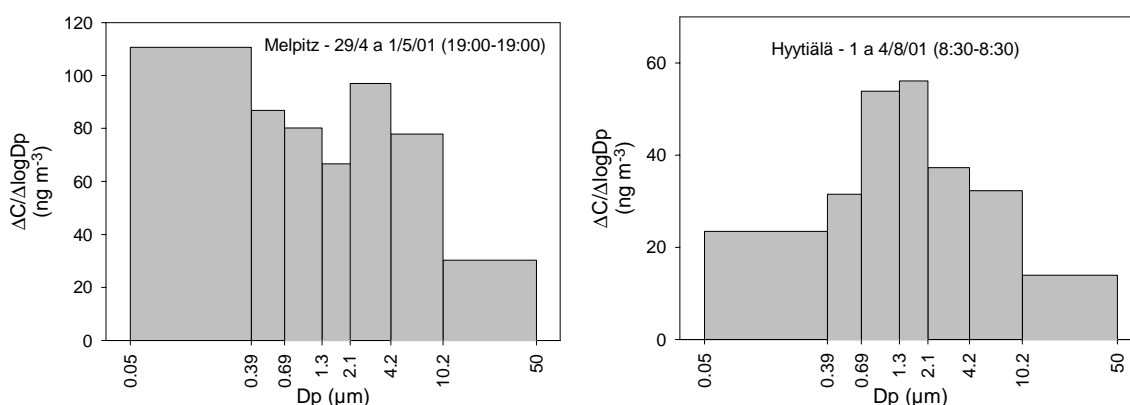


Figura 3.54 – Distribuições por tamanhos da concentração total de ácidos alcanóicos em Melpitz e Hyttiälä.

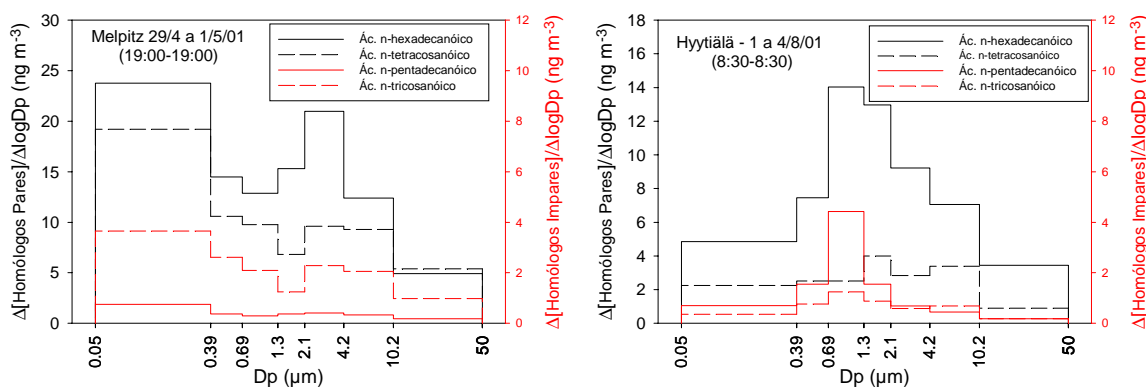


Figura 3.55 – Distribuições por tamanhos da concentração individual de alguns monácidos.

Neusüss *et al.* (2000) verificaram que em Melpitz as concentrações mais elevadas de ácidos gordos ocorriam na gama entre 0,14 e 1,2 μm . Alves (2001) refere a presença de um único pico entre 0,95 e 3,2 μm nas partículas colhidas numa floresta do centro da Grécia. Neste local, os homólogos com maior massa molecular estavam concentrados nos diâmetros superiores a 3 μm , em oposição aos de mais leves que predominavam nas fracções mais finas. Kavouras *et al.* (1999b) detectaram os ácidos monocarboxílicos predominantemente entre 0,96 e 3 μm , num eucaliptal no centro de Portugal.

A tabela 3.12 reúne as concentrações totais médias de outras classes de compostos acídicos detectados nas atmosferas estudadas. À semelhança dos ácidos lineares com menos de 20 átomos de carbono, os ácidos monocarboxílicos ramificados, que se observaram na gama C_{14} a C_{19} , são produzidos pelas bactérias, fungos e algas (Simoneit e Mazurek, 1982; Rogge *et al.*, 1993b). Os ácidos oleico (Z-9-Octadecenóico) e linoleico (Z,Z-9,12-Octadecadienóico) estão

associados às ceras cuticulares e aos microorganismos (Rogge *et al.*, 1993b), e aos processos de preparação de carnes (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a).

Tabela 3.12 – Concentrações totais médias de algumas classes de compostos acídicos detectados nas atmosferas estudadas (ng m^{-3} ; n. d. – não detectado).

Classe	Melpitz (Alemanha)	Hyytiälä (Finlândia)
Ácidos ramificados	13.3 ± 8.09	0.45 ± 0.37
Ácidos insaturados C ₁₈	27.8 ± 11.6	5.62 ± 2.91
Ácidos dicarboxílicos	49.7 ± 47.5	5.42 ± 4.81
Ácidos diterpénicos	3.13 ± 2.42	0.75 ± 0.55
Ácidos benzóicos	0.51 ± 0.50	0.20 ± 0.13
Ácidos ftálicos	1.40 ± 1.31	0.71 ± 0.46

Rogge *et al.* (1993c) detectaram um único ácido insaturado (ácido oleico) em Los Angeles na gama 17-26 ng m^{-3} . Gogou *et al.* (1996 e 1998) mediram concentrações totais de ácidos alcenóicos inferiores a 1,3 e 6,6 ng m^{-3} , respectivamente em áreas rurais e urbanas da Ilha de Creta. Zheng *et al.* (2002) determinaram ácidos insaturados em áreas rurais e urbanas do sudeste dos Estados Unidos, respectivamente nas gamas 4,4-9,7 ng m^{-3} e 1,9-9,6 ng m^{-3} . Yokouchi e Ambe (1986) detectaram ácidos alcenóicos numa zona suburbana do Japão em concentrações totais de aproximadamente 14 ng m^{-3} . Zheng *et al.* (2002) determinaram ácido oleico em Hong Kong na gama 4-586 ng m^{-3} . Alves (2001) registou concentrações de ácido oleico na Giesta (2,8 ng m^{-3}) e numa floresta da Grécia central (2,9 ng m^{-3}) comparáveis às observadas em Hyytiälä.

Os ácidos α,ω -alcanodióicos foram detectados nas amostras de aerossol colhidas na Alemanha, numa gama entre os ácidos butanodióico e docosanodióico (figura 3.56). Na Finlândia, detectou-se uma série descontínua entre os ácidos hexanodióico e docosanodióico. O ácido nonanodióico foi o diácido linear mais abundante. O homólogo C₉ tem como fonte possível a fotooxidação de ácidos alcenóicos C₁₈, os quais também foram detectados nas amostras (Yokouchi e Ambe, 1986; Kawamura e Gagosian, 1987, Stephanou e Stratigakis, 1993). A sequência reaccional da ozonólise dos ácidos insaturados é apresentado na figura 3.57.

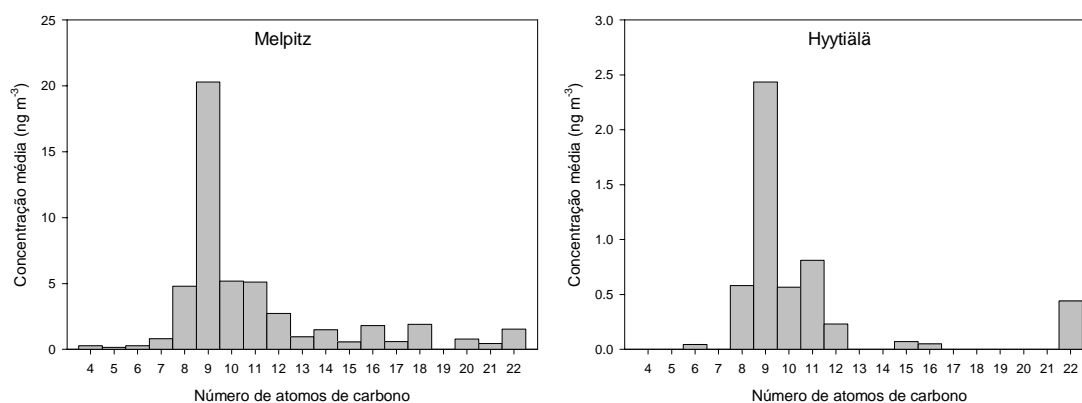


Figura 3.56 – Concentrações médias dos ácidos α,ω -alcanodióicos em Melpitz e Hyttiälä.

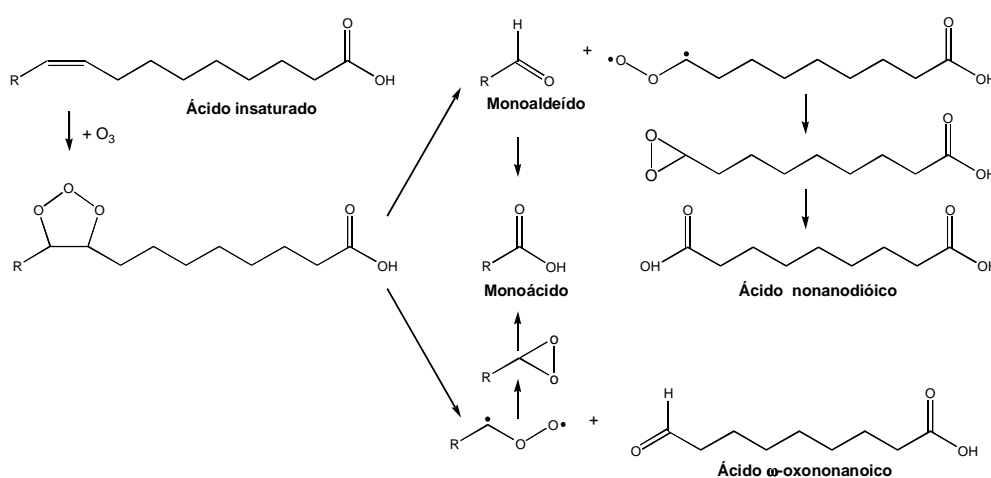


Figura 3.57 – Esquema da ozonólise dos ácidos orgânicos insaturados (Yokouchi e Ambe, 1986).

Na figura 3.58 comparam-se os níveis observados do ácido nonanodióico e do seu precursor, o ácido oleico. Kavouras *et al.* (1999b) referem a ocorrência simultânea de máximos do diácido e mínimo do ácido insaturado em amostras colhidas num eucaliptal português. Nas amostras alemãs e finlandesas não se observou sistematicamente este comportamento. Porém em alguns períodos notam-se variações em sentidos opostos, como em Hyttiälä nos dias 7 e 8 de Agosto. As situações de predominância do precursor ocorrerão preferencialmente em circunstâncias desfavoráveis à sua oxidação, enquanto as condições de elevada actividade fotoquímica serão mais propícias à depleção do precursor em favor dos seus produtos de oxidação. No posto alemão, o dia 1 de Maio caracterizou-se pela por um aumento das concentrações de NO_x (figura 3.18), em coincidência com um ciclo diário de O_3 bem pronunciado. Por outro lado, no posto finlandês a relação entre as concentrações dos oxidantes e destes compostos

particulados é menos evidente. Em concordância com as fontes observadas os ácidos dicarboxílicos ocorreram preferencialmente nas partículas com $D_p < 0,69 \mu\text{m}$.

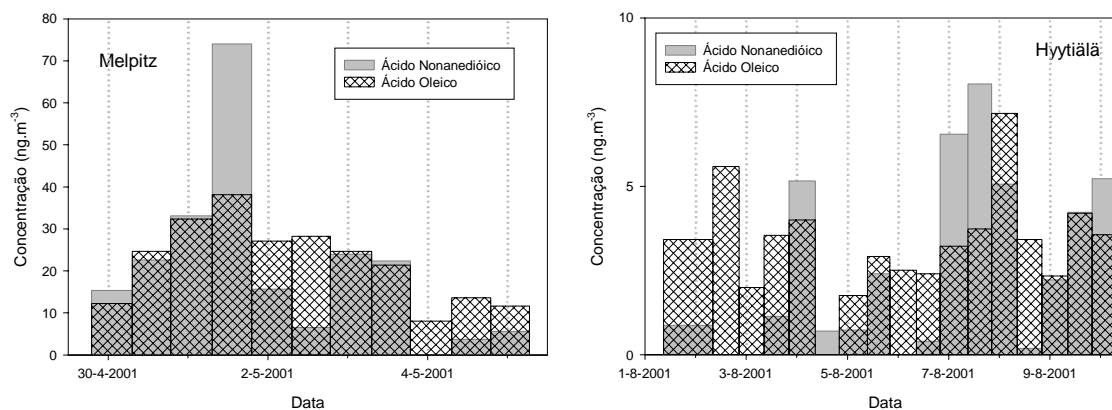


Figura 3.58 – Variação temporal das concentrações dos ácidos α,ω -nonanodióico e oleico em Melpitz e Hyytiälä.

Genericamente, os ácidos alcanodióicos com menos de 10 átomos de carbono podem ser emitidos pela fritura e da assadura de carnes na brasa (Rogge *et al.*, 1991; Schauer *et al.*, 1999a e 2002a), pelos veículos automóveis (Kawamura e Kaplan, 1987; Fraser *et al.*, 1998) ou resultar da fotooxidação de olefinas cíclicas (Hatakeyama *et al.*, 1985 e 1987; Koch *et al.*, 2000). O esquema da ozonólise dos cicloalcanos é apresentado na figura 3.59. Os componentes de cadeia longa ($> \text{C}_{10}$) podem resultar da oxidação de biopolímeros e lípidos cuticulares (ácidos ω -hidroxialcanóicos) (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit, 2002), e da combustão de biomassa (Rogge *et al.*, 1998; Oros e Simoneit, 2001 a e b; Fine *et al.*, 2001 e 2002; Simoneit, 2002). As concentrações totais registadas em Melpitz e Hyytiälä são inferiores às registadas num trabalho precedente com amostras do posto finlandês (121 ng m^{-3}) e de Aveiro (113 ng m^{-3}) (Alves *et al.*, 2002). Abas e Simoneit (1996) determinaram valores totais entre 20 e 416 ng m^{-3} em amostras de uma zona suburbana da Malásia. Yokouchi e Ambe (1986) detectaram ácidos dicarboxílicos numa zona suburbana do Japão em concentrações totais de aproximadamente 172 ng m^{-3} . Rogge *et al.* (1993c) mediaram concentrações totais em Los Angeles na gama $199\text{-}312 \text{ ng m}^{-3}$.

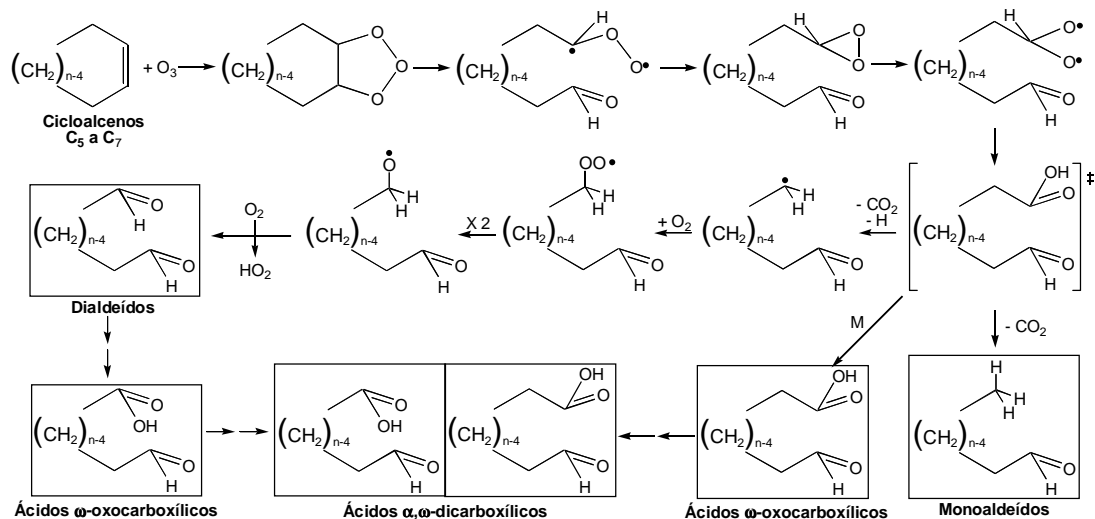


Figura 3.59 – Esquema da ozonólise dos cicloalcenos (Hatakeyama *et al.*, 1985 e 1987)).

Os ácidos diterpênicos resultam principalmente da degradação de componentes da resina, por combustão de madeira de coníferas ou emissão directa (Simoneit 1989; Standley e Simoneit, 1994; Oros e Simoneit, 2001 a). Os ácidos resínicos mais representativos das amostras apresentam-se na figura 3.60. O ácido desidroabiético foi o composto resínico mais abundante nas amostras, atingindo 10 ng m^{-3} em Melpitz e $2,6 \text{ ng m}^{-3}$ em Hyytiälä. O ácido 7-oxodesidroabiético também foi detectado em concentrações inferiores a $2,1$ e $0,1 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente nos postos alemão finlandês.

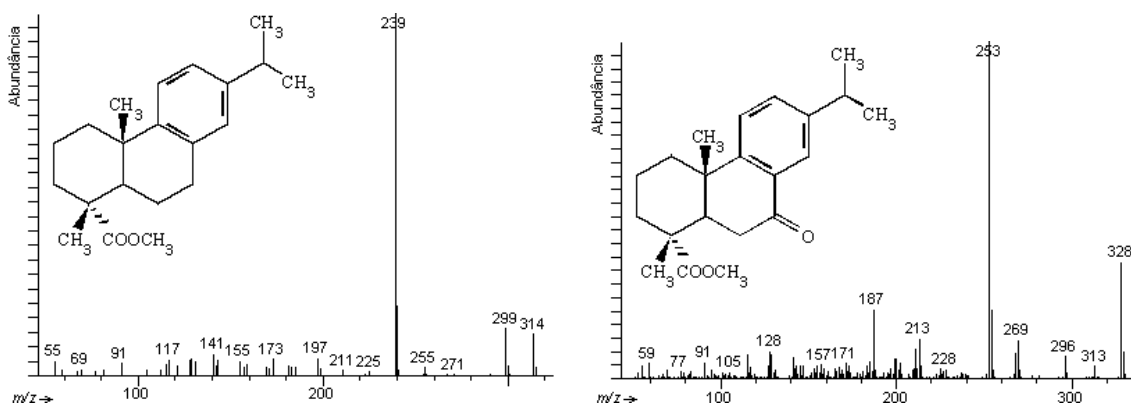


Figura 3.60 – Espectros de massa e estruturas dos ésteres metílicos dos ácidos desidroabiético (à esquerda) e 7-oxodesidroabiético (à direita).

Os ácidos benzóico, ftálico e metilftálico podem ser emitidos pelos veículos automóveis (Kawamura e Kaplan, 1987; Rogge *et al.*, 1993c; Fraser *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 1999b e 2002b), pelas caldeiras a fuelóleo (Rogge *et al.*, 1997) ou

resultar da oxidação de alquilbenzenos, benzaldeído e naftaleno com radicais hidroxilo, na presença de radiação (Forstner *et al.*, 1997 b; Bunce *et al.*, 1997), e de naftaleno adsorvido em partículas de dióxido de titânio, na presença de oxigénio molecular (Guillard *et al.*, 1993). Neste trabalho considera-se que, o dióxido de titânio surge nas partículas de origem mineral como impureza de outros óxidos, e é utilizado em câmaras de reacção por ser um substrato activo. O mecanismo de formação de ácido benzóico por oxidação de alquilbenzenos envolve a produção de benzaldeído (figuras 3.61 e 3.62) e a sua posterior oxidação (figura 3.38). Os ácidos ftálicos podem-se ainda formar no ambiente por hidrólise dos respectivos ésteres, os quais se libertam dos plásticos durante o seu envelhecimento (Rogge *et al.*, 1993c; Wilson, 1995). Zheng *et al.* (2002) determinaram ácidos benzenodicarboxílicos em áreas rurais e urbanas do sudeste dos Estados Unidos, respectivamente nas gamas 1,9-3,9 ng m⁻³ e 4,2-15 ng m⁻³. Em geral, as concentrações de ácidos benzóicos e ftálicos observadas por Alves (2001) em postos de Portugal e da Grécia foram de aproximadamente 15 ng m⁻³.

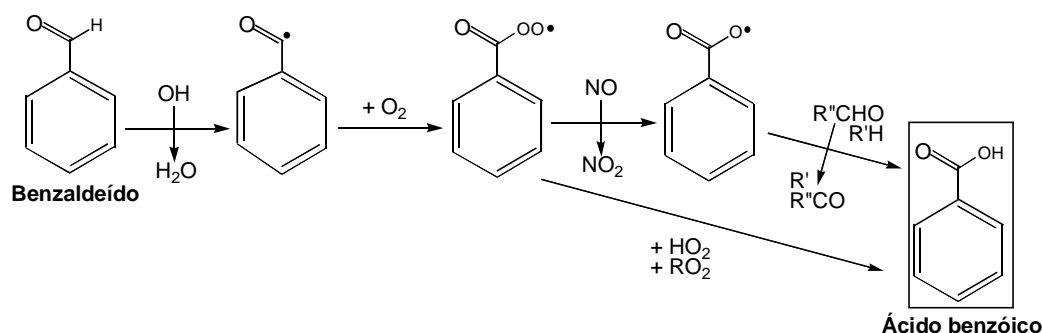


Figura 3.61 – Mecanismo de formação do ácido benzóico por oxidação de benzaldeído com OH (Forstner *et al.*, 1997).

Os ácidos pinónico (Ácido 2,2-dimetil-3-acetil-ciclobutiletanóico) e pínico (Ácido 2,2-dimetil-3-carboxiciclobutiletanóico) são compostos secundários, resultantes da oxidação de compostos terpénicos. As estruturas e espectros de massa são os constantes na figura 3.62.

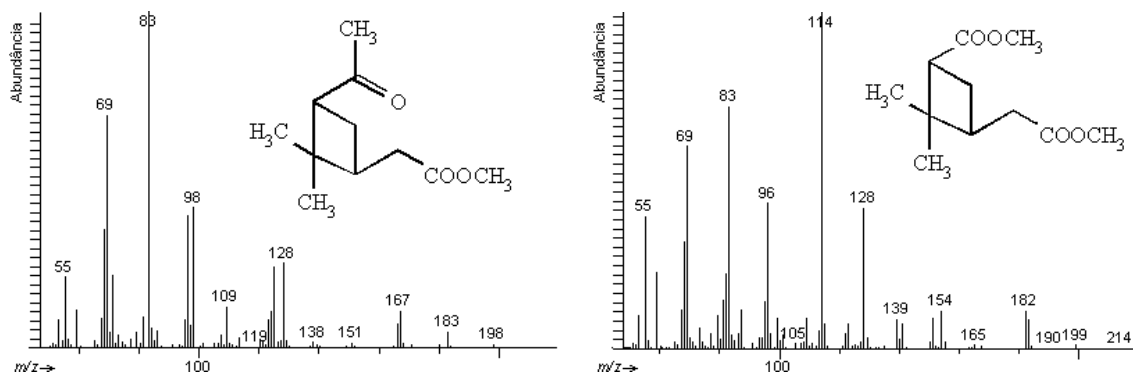


Figura 3.62 – Espectros de massa e estruturas dos ésteres metílicos dos ácidos pinônico (à esquerda) e pínico (à direita).

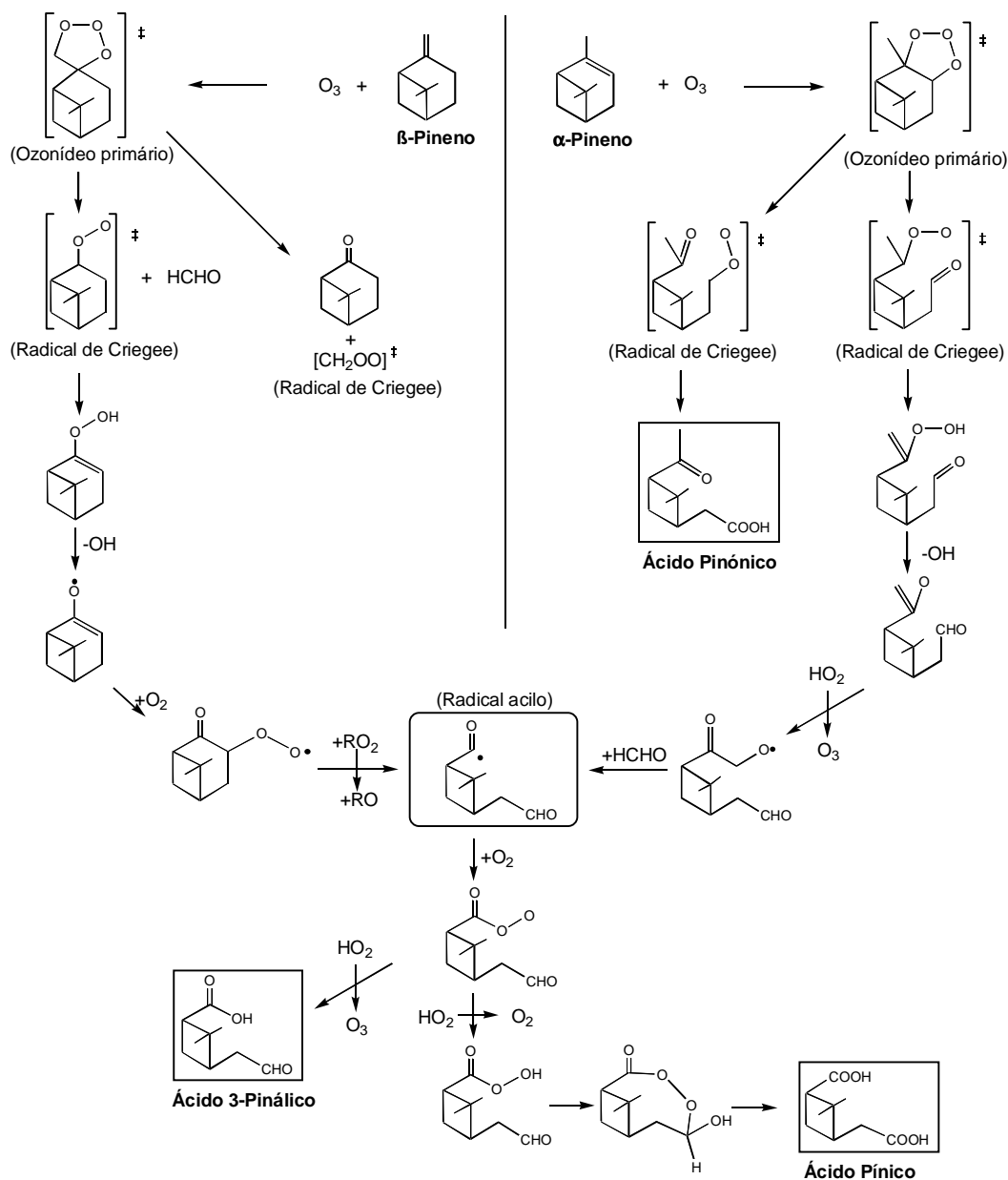


Figura 3.63 – Mecanismo de formação de compostos ácidos por ozonólise de β e α -pineno (Koch *et al.*, 2000)

Estas espécies foram detectadas em câmaras de reacção como produtos da reacção do α -pineno com ozono na ausência de luz (Christoffersen *et al.*, 1998; Jang e Kamens, 1999; Yu *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2000), com radicais hidroxilo na presença e na ausência de óxidos de azoto e radiação artificial (Larsen *et al.*, 2001) e na presença de óxidos de azoto e radiação natural (Hoffmann *et al.*, 1997; Jaoui e Kamens, 2001). O ácido pínico também foi detectado como produto da reacção do β -pineno com ozono na ausência de luz (Winterhalter *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 1999; Koch *et al.*, 2000), com radicais hidroxilo na presença e na ausência de óxido nitroso e radiação artificial (Larsen *et al.*, 2001). Os mecanismos de formação de compostos acídicos a partir dos isómeros de pineno por ozonólise e por oxidação com radicais hidroxilo são apresentados nas figuras 3.63 a 3.65.

A presença do ácido pinónico e pínico foi detectada em aerossóis colhidos num eucaliptal em Portugal, tendo-se observado níveis inferiores respectivamente a 26 e 4,4 ng m⁻³ numa floresta da Grécia Central (Kavouras *et al.*, 1998 e 1999b; Alves 2001). O cetoácido foi observado em Aveiro (25 ng m⁻³) e Alfragide (1,0 ng m⁻³) por Alves *et al.* (2002) e em amostragens anteriores efectuadas em Hyytiälä (< 1,5 ng m⁻³) por Spanke *et al.* (2001) e (13 ng m⁻³) por Alves *et al.* (2002). O diácido foi igualmente detectado em Aveiro (16 ng m⁻³) e Alfragide (< 0,5 ng m⁻³) por Alves *et al.* (2002) e em amostragens anteriores efectuadas em Hyytiälä (< 2,9 ng m⁻³) por Spanke *et al.* (2001) e (7,5 ng m⁻³) por Alves *et al.* (2002).

A variação temporal dos ácidos derivados de pineno pode encontra-se na figura 3.66. O ácido pínico atingiu concentrações máximas de 7,2 ng m⁻³ em Melpitz e 5,0 ng m⁻³ em Hyytiälä. O ácido pinónico apresentou uma variação semelhante atingindo de 7,8 ng m⁻³ na Alemanha e 2,6 ng m⁻³ na Finlândia. Na Alemanha, as concentrações mais elevadas dos ácidos pínico e pinónico registaram-se no dia 3 de Maio, no qual se registaram as temperaturas e concentrações de O₃ mais elevadas da campanha. De acordo com os dados obtidos pelo grupo italiano, participante no projecto OSOA, as concentrações mais elevadas de COVs biogénicos ocorreram em 2 de Maio. À semelhança do ocorrido com o ácido nonanodióico (Figura 3.58), o qual também é um produto de fotooxidação, em 2, 4 e 5 de Maio, verificaram-se concentrações baixas dos ácidos pínico e pinónico. Nos dias 4 e 5 de Maio ocorreu um abaixamento da

temperatura, e uma redução na produção de ozono, o que indicia uma redução na actividade fotoquímica. Na Finlândia, os valores mais elevados dizem respeito aos períodos de 3 para 4 e de 6 para 7 de Agosto. Entre estes períodos, as concentrações dos ácidos pínico e pinónico foram muito baixas, apesar de as concentrações de O_3 parecerem favoráveis à ocorrência de fotooxidação. Em alguns destes dias, as concentrações de ácido nonanodióico exibiram um abaixamento semelhante ao dos ácidos pínico e pinónico.

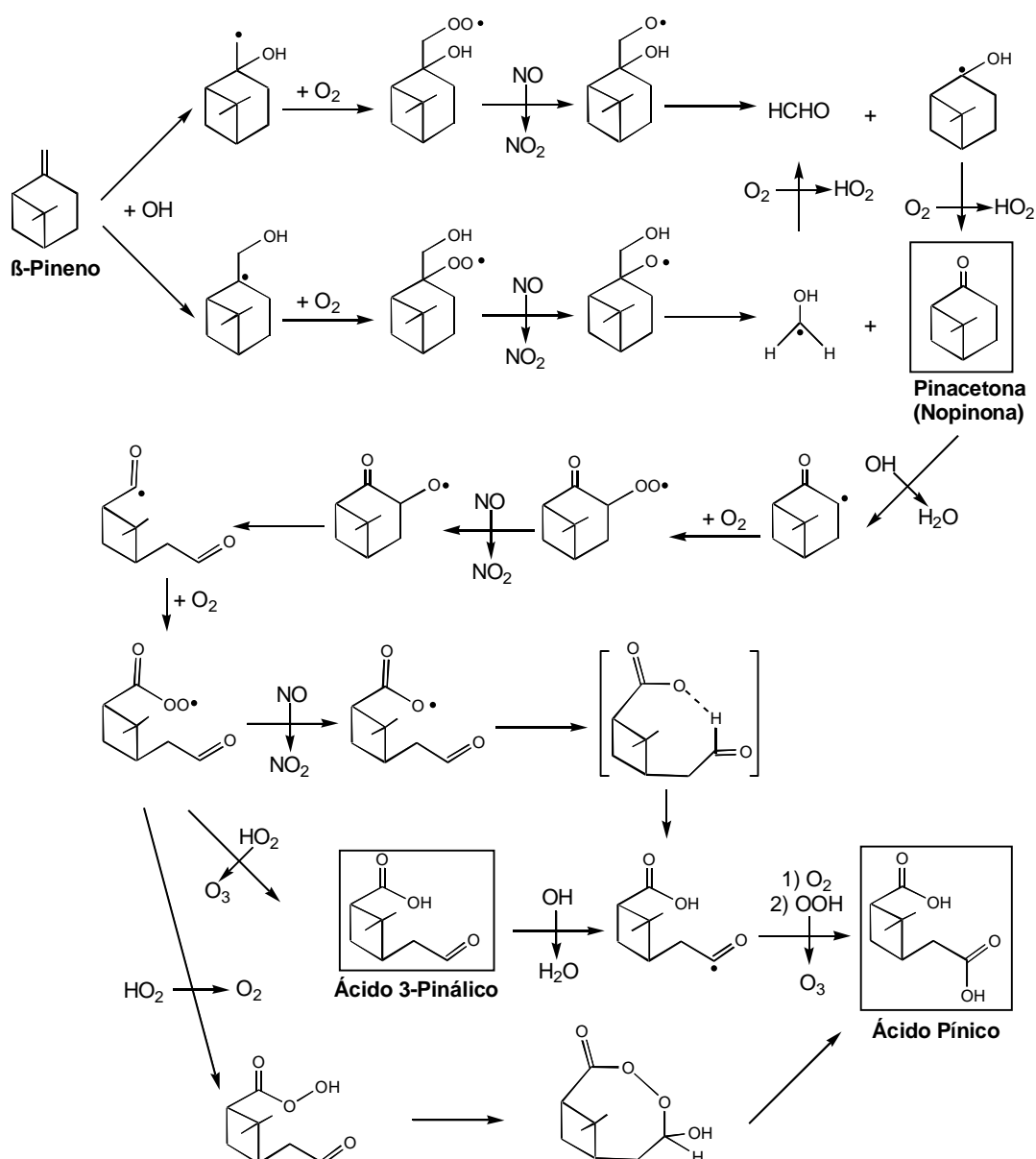


Figura 3.64 – Mecanismo de formação de compostos ácidos por oxidação de β -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Larsen *et al.*, 2001).

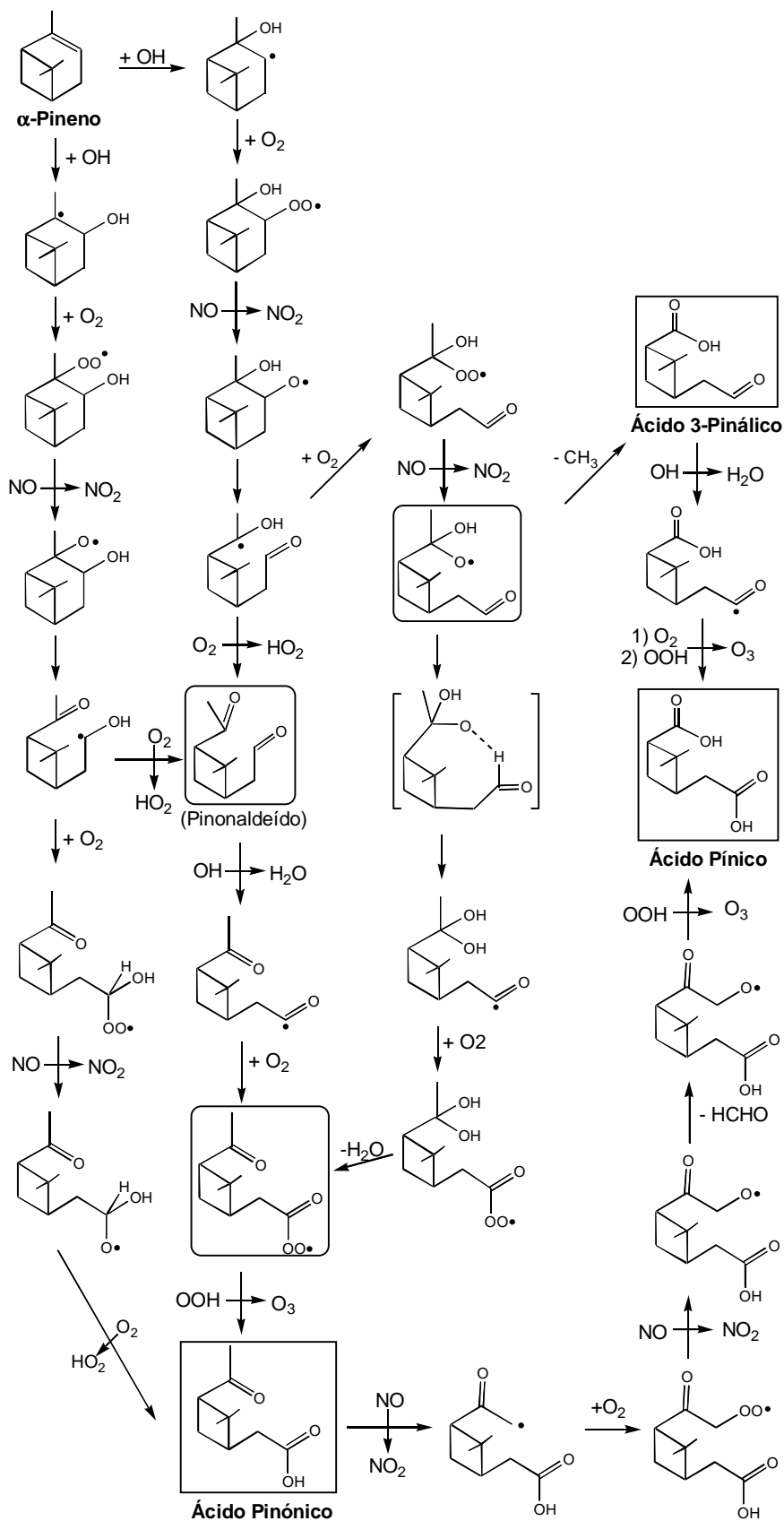


Figura 3.65 – Mecanismo de formação de compostos ácidos por oxidação de α -pineno com radicais hidroxilo na presença de óxidos de azoto (Larsen *et al.*, 2001).

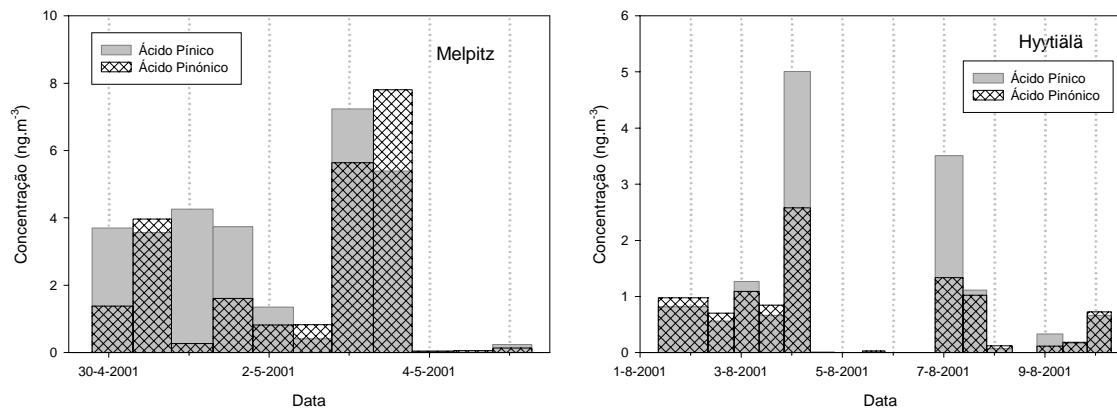


Figura 3.66 – Variação temporal das concentrações dos ácidos pinónico e pínico em Melpitz e Hyttiälä.

Os ácidos pinónico e pínico ocorreram sobretudo nas partículas finas, apresentando distribuições por tamanhos semelhante a outros compostos secundários como o pinonaldeído e os diácidos lineares, as quais sugerem a ocorrência de conversão gás-partícula (figuras 3.67 e 3.68). Alves (2001) detectou a presença de compostos resultantes de fotooxidação maioritariamente na fracção submicrométrica.

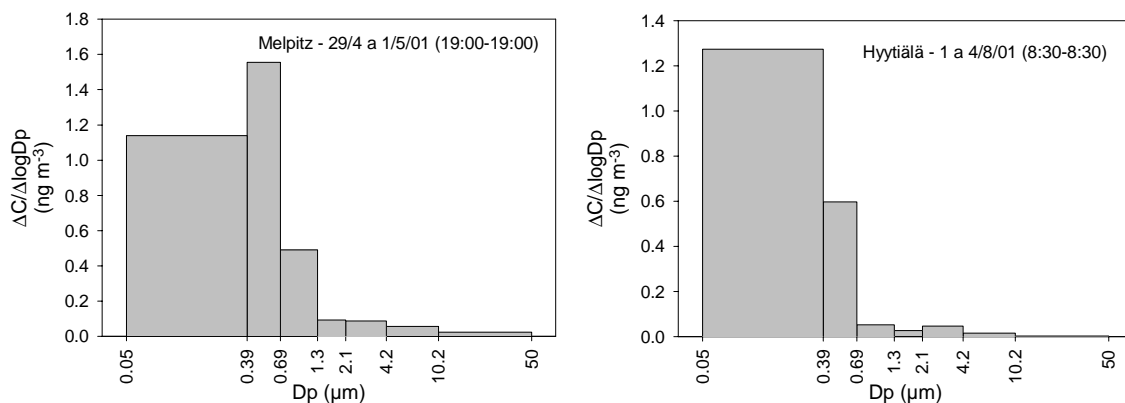


Figura 3.67 – Distribuições por tamanhos da concentração de ácido pinónico em Melpitz e Hyttiälä.

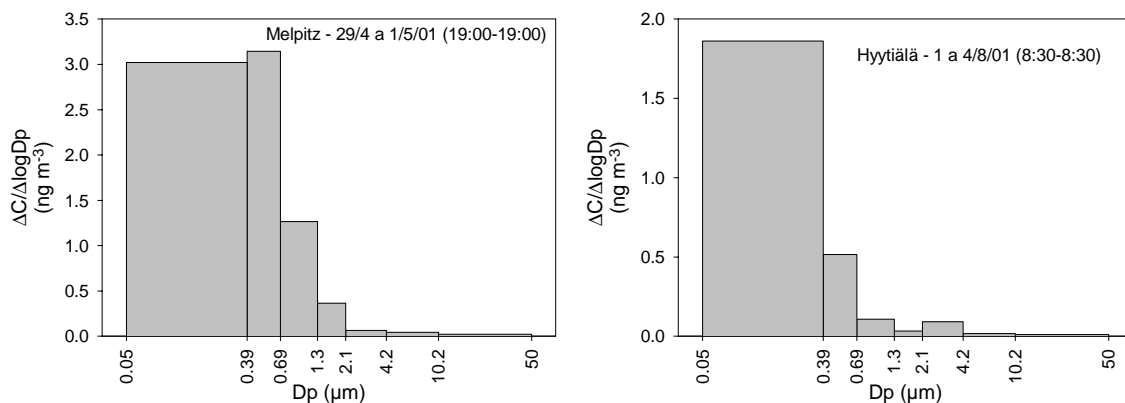


Figura 3.68 – Distribuições por tamanhos da concentração de ácido pínico em Melpitz e Hyttiälä.

3.2.5.6 Compostos extraíveis em água

Os compostos extraíveis em água detectados foram ácidos poli-hidroxi, mono e dicarboxílicos, álcoois poli-hídricos (polióis) e açúcares. Facchini *et al.* (1999) detectaram ácidos alifáticos dicarboxílicos, açúcares, álcoois alifáticos e ácidos alifáticos monocarboxílicos no extracto aquoso por técnicas cromatográficas. Mais recentemente observaram-se compostos poli-hidroxilados neutros e acídicos por ressonância magnética nuclear (Decesari *et al.*, 2000). Alves *et al.* (2002) detectou ácidos ceto e dicarboxílicos de baixo peso molecular. Neste trabalho, não se detectaram ácidos mono e dicarboxílicos no extracto aquoso, porque a maioria destes compostos são eficientemente recuperados na primeira extracção com diclorometano. Por outro lado, a detecção de ácidos dicarboxílicos de baixo peso molecular (e. g.: ácido oxálico), que possam não ter sido extraídos pelo DCM, devido à sua polaridade elevada, e que possam encontrar-se no extracto aquoso, é dificultada pela co-eluição de resíduos da derivatização, que se verifica no início do cromatograma.

Na figura 3.69 apresentam-se as estruturas e os espectros dos derivados TMS de alguns dos compostos mais representativos. A presença de um pico intenso do ião m/z 147 $[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_2]^+$ nos espectros indica que todos os compostos possuem pelo menos dois grupos funcionais sililados (Halket, 1996). O espectro do derivado TMS do ácido málico inclui um pequeno pico do ião molecular (m/z 350), um fragmento m/z 335 devido à perda de $-CH_3$, um fragmento m/z 245 possivelmente resultante da posterior eliminação de $(CH_3)_3SiOH$ e um ião intenso m/z 233 provavelmente derivado da perda de $-COOSi(CH_3)_3$ (Kitson *et al.*, 1996).

A fragmentação dos éteres silílicos dos álcoois sacarinos gera os iões m/z 205 $[(CH_3)_3SiOCH_2-CHOSi(CH_3)_3]^+$, 217 $[(CH_3)_3SiOCH=CH-CH=OSi(CH_3)_3]^+$ e 319 $[(CH_3)_3SiOCH=CH-CH(OSi(CH_3)_3)-CHOSi(CH_3)_3]^+$ (Halket, 1996). Os iões m/z 191 $[(CH_3)_3SiOCH=OSi(CH_3)_3]^+$, 204 $[(CH_3)_3SiOCH=CHOSi(CH_3)_3]^+$ e 217 $[(CH_3)_3SiOCH=CH-CH=OSi(CH_3)_3]^+$ são característicos dos espectros de massa dos derivados TMS dos carboidratos (Halket, 1996; Kitson *et al.*, 1996).

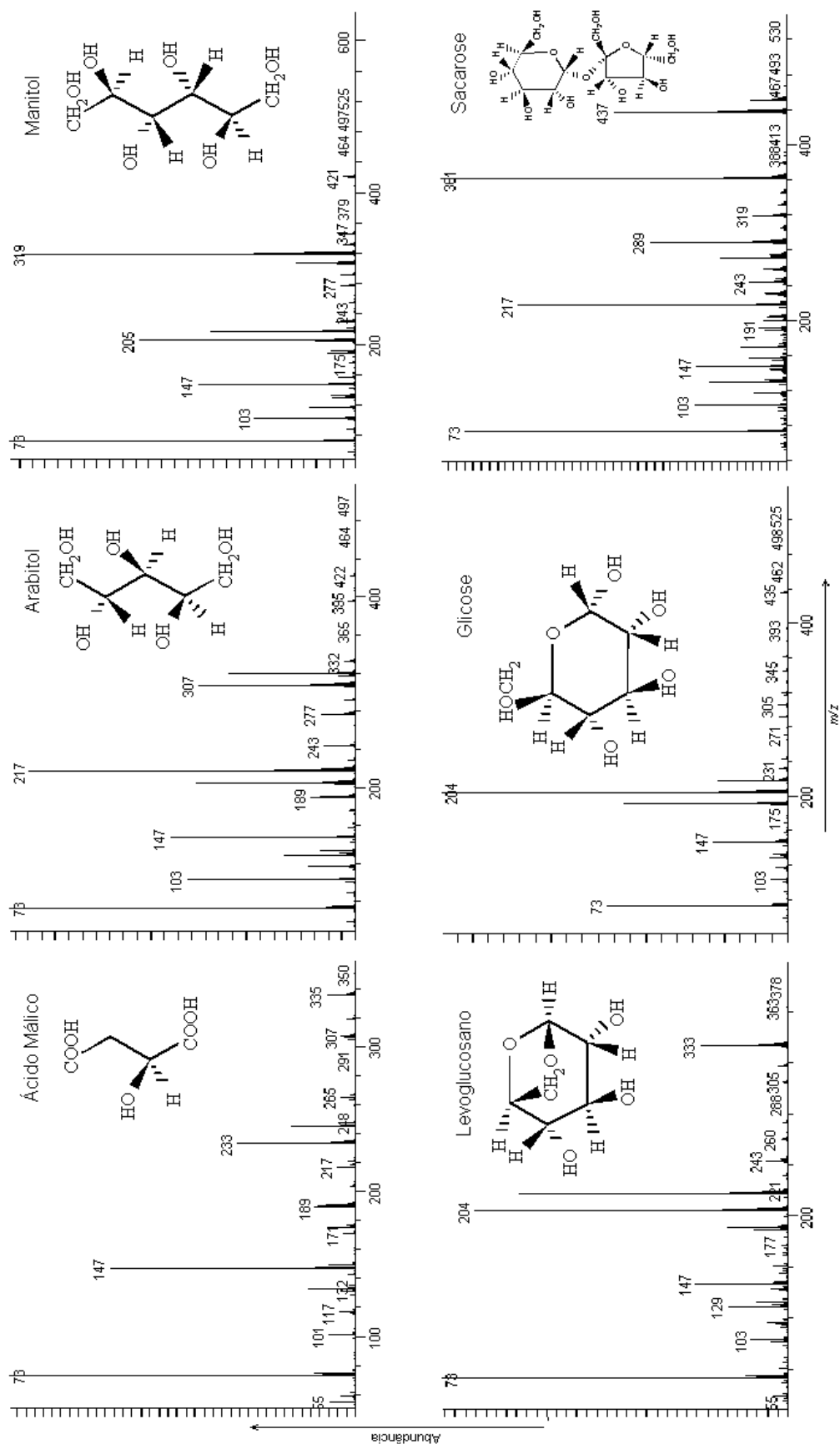


Figura 3.69 – Estruturas dos compostos orgânicos mais representativos detectados no extracto aquoso e espectros de massa dos respectivos derivados TMS.

O espectro de massa do éter silílico do levoglucosano apresenta fragmentos resultantes da perda de $-CH_3$ (m/z 363), $-CH_3Si$ (m/z 333), $-C_6H_{17}OSi_2$ (m/z 217), $-C_7H_{18}OSi_2$ (m/z 204), e um pequeno pico do íão molecular m/z 378 (Simoneit *et al.*, 1999). De acordo com um mecanismo de fragmentação ligeiramente diferente, o fragmento m/z 363 resulta da perda do radical metilo de um dos grupos TMS e o m/z 333 advém da subsequente eliminação de formaldeído (Santos *et al.*, 2002).

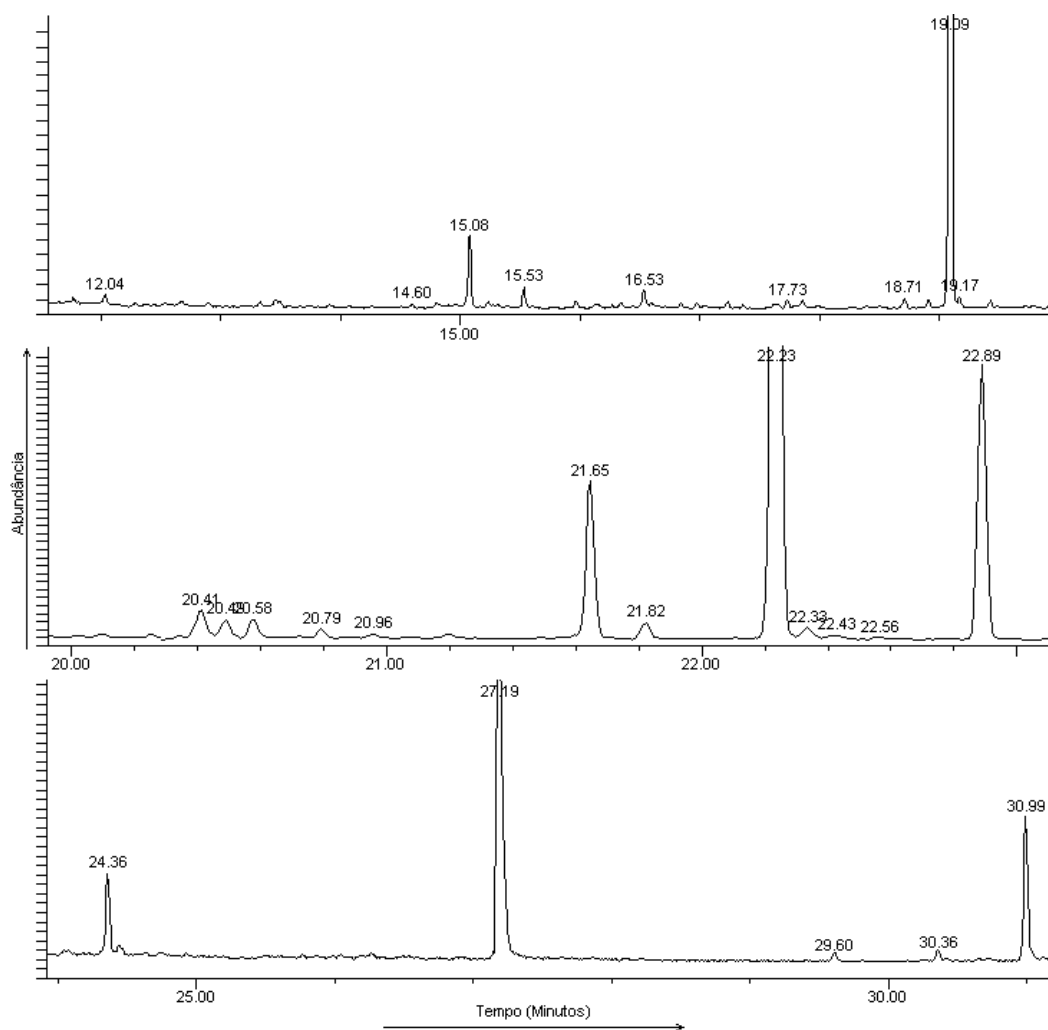


Figura 3.70 – Cromatograma típico da fracção solúvel em água.

[12.04-Ácido 2,3-Dihidroxiopropanóico, 14.60-Ácido Dihidroxiopropanodióico, 15.08-Ácido Málico, 15.53-Eritritol, 16.53-Ácido 2-Hidroxi glutárico, 17.73-Ácido Tartárico, 18.71-Levoglucosano, 19.09-Arabitól, 19.17-Álcool, 20.41-Açúcar, 20.49-Açúcar, 20.58-Açúcar, 20.79-Inositol, 20.96-Glicose (Anómero), 21.65-Glicose (Anómero), 21.82-Açúcar, 22.23-Manitol, 22.33-Álcool, 22.43-Álcool, 22.56-Inositol (Isómero), 22.89-Glicose (Anómero), 24.36-Inositol (Isómero), 27.19-Padrão interno, 29.60-Sacarose (Anómero), 30.36-Sacarose (Anómero), 30.99-Sacarose (Anómero)]

Na figura 3.70 encontra-se um cromatograma típico da fracção extraível com água e a tabela 3.13 resume as gamas de concentração dos compostos extraíveis com água detectados. Os ácidos solúveis em água observados contêm pelo menos 3 grupos funcionais oxigenados: 1 ou 2 grupos carboxilo e 1 ou 2 grupos hidroxilo. Estes compostos foram mais abundantes em Melpitz que em Hyytiälä. Em ambos os locais o composto mais representativo foi o ácido málico. A variação temporal das concentrações dos ácidos málico e 2-hidroxi-glutárico é apresentada na figura 3.71. A variação observada em Melpitz apresenta máximos nos dias 1 e 3 de Maio, tal como acontece com o ácido nonanodióico detectado no extracto de diclorometano. Porém, os dados disponíveis não permitem afirmar com certeza se os ácidos solúveis em água detectados também têm origem secundária. Em Hyytiälä, observaram-se concentrações baixas no período inicial, em que se verificou influência de massas de ar mais limpas vindas de oeste do Mar da Noruega, e concentrações mais elevadas posteriormente.

Tabela 3.13 – Gamas de concentração dos orgânicos detectados no extracto aquoso (ng m^{-3}).

Composto	Fórmula	Melpitz (Alemanha)	Hyytiälä (Finlândia)
Ácidos solúveis em água			
2,3-Dihidroxiopropanóico	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$	< 0,03 - 2.5	< 0,03 - 1.1
2,2-Dihidroxiopropanodióico	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$	< 0,03 - 1.0	< 0,03 - 0.4
Málico (2-Hidroxi-butanodióico)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	3.1 - 14	0.1 - 8.0
2-Hidroxi-glutárico	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$	0.4 - 3.6	0.1 - 2.6
Tartárico (2,3-Dihidroxi-succínico)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	< 0,1 - 1.5	< 0,1 - 0.7
Polióis			
Eritritol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	0.8 - 3.7	< 0,03 - 1.5
Arabitol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$	4.2 - 35	1.4 - 241
Manitol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	1.6 - 23	< 0,5 - 88
Inositol (isómeros)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	1.0 - 6.9	< 0,07 - 3.5
Outros álcoois		< 0,03 - 1.4	0.1 - 3.5
Açúcares			
Levoglucosano *	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	0.7 - 13	< 0,05 - 2.5
Glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	28 - 180	1.3 - 41
Sacarose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	16 - 213	0.3 - 10.0
Outros açúcares		4.3 - 62	< 0,1 - 11

* Não corrigido com a eficiência de extracção.

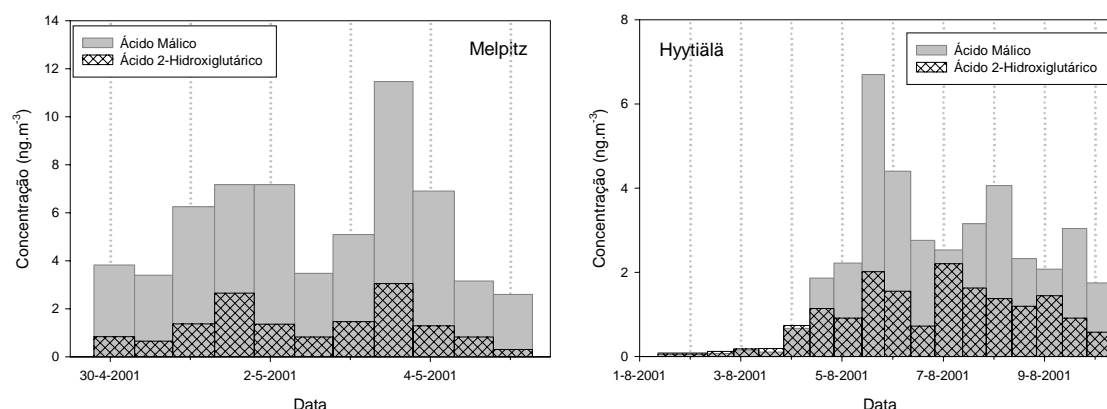


Figura 3.71 – Variação temporal das concentrações dos ácidos málico e 2-hidroxi-glutárico em Melpitz e Hyytiälä.

Os ácidos málico e tartárico foram anteriormente detectados em extractos aquosos de aerossóis de Melpitz e Sagres por Neusüss *et al.* (2000). Estes autores também referem a detecção dos ácidos tartrónico e citramálico, mas o ácido málico foi igualmente o composto mais abundante. No mesmo estudo, as concentrações totais de ácidos dicarboxílicos hidroxilados variaram entre 10 e 90 ng m⁻³ em Sagres e foram superiores a 30 ng m⁻³ em Melpitz. O ácido málico foi detectado em outras regiões e as suas concentrações individuais foram inferiores a 100 ng m⁻³ na zona urbana de Tóquio (Kawamura e Ikushima, 1993; Sempéré e Kawamura, 1994), a 17 ng m⁻³ no Oceano Pacífico (Kawamura and Sakaguchi, 1999), a 0,70 ng m⁻³ na Antárctida (Kawamura *et al.*, 1996b) e a 0,14 ng m⁻³ no Ártico (Kawamura *et al.*, 1996a). Este ácido foi ainda detectado em amostras de chuva e neve (Sempéré e Kawamura, 1994). Na maioria dos estudos referidos, o nível de ácido málico foi tipicamente 10% da concentração de ácido oxálico, o qual foi o diácido medido mais abundante.

Em comparação com os ácidos α,ω -dicarboxílicos existe menos informação sobre a origem dos diácidos hidroxilados. Baseando-se no comportamento dos ácidos málico e succínico, e em correlações com oxidantes, Kawamura e Ikushima (1993) postularam que o ácido hidroxilado poderá ser produzido por hidroxilação do diácido. Recentemente, detectaram-se compostos ácidos hidroxilados como produtos de oxidação do tolueno e outros monoaromáticos em câmaras de reacção (Hjorth *et al.*, 2002). Nestas experiências, os ácidos pirúvico e oxálico foram os produtos principais na fase particulada, tendo-se detectado ácido málico em pequenas quantidades. Pun *et al.* (1999) estabeleceram algumas

sequências reaccionais para explicarem a formação de compostos hidrófilos, admitindo que estes se formam por processos secundários na fase gasosa. Os esquemas propostos são apresentados na tabela 3.14.

Tabela 3.14 – Precursores possíveis dos compostos orgânicos detectados no extracto aquoso (Pun *et al.*, 1999).

Compostos	Precursores	Reacções
Poli-hidroxicarbonilos	Alcanos (Ramificados)	2 ou mais isomerizações alcóxido
	Alcenos (sobretudo produtos com β -dihidroxis) ou álcoois insaturados	Alceno + OH, pelo menos uma isomerização β -hidroxialcóxido A ligação dupla origina carbonilos (alceno + OH/O ₃)
	Álcoois ramificados	Ramificações alquilo + OH, pelo menos uma isomerização
	Polióis	Grupo funcional hidroxilo + OH
Ácidos hidroxicarboxílicos	Hidroxicalcenos	Alceno + O ₃
	Hidroxiocalcenos ou dienos (precursores de hidroxiocalcenos)	Alceno + O ₃ (libertação do carbonilo) Dieno + OH, pelo menos uma isomerização β -hidroxialcóxido
	Hidroxialdeídos, alcanos, alcenos, álcoois insaturados ou ramificados, dióis	Condições de baixo NO _x , reacções idênticas às propostas para a formação de poli-hidroxicarbonilos

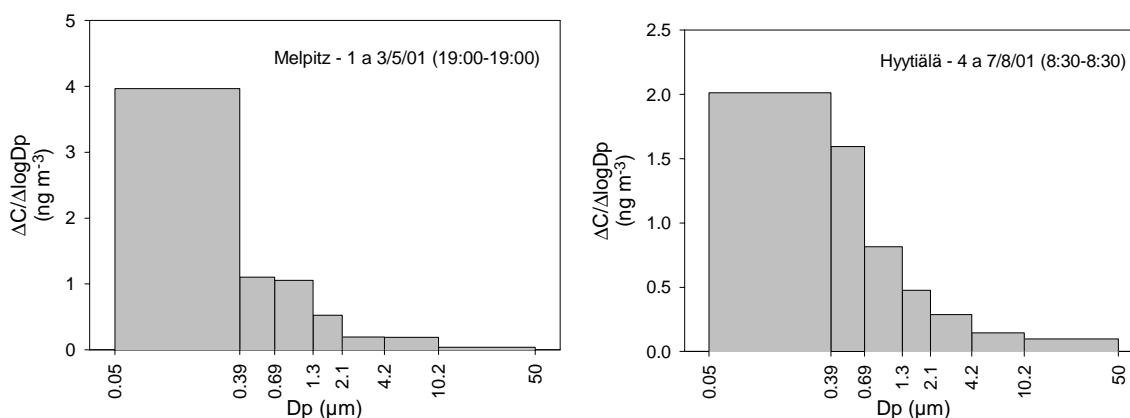


Figura 3.72 – Distribuições por tamanhos da concentração de ácido málico em Melpitz e Hyttiälä.

Em Melpitz o ácido málico apresentou um pico estreito nos diâmetros inferiores a 0,39 µm (figura 3.72), enquanto os restantes ácidos apresentaram um pico mais largo ($D_p < 1,3$ µm). Os ácidos solúveis em água apresentaram uma moda fina mais alargada no aerossol finlandês. Neusüss *et al.* (2000) efectuaram medições de concentração de diácidos hidroxilados separados por classes de tamanho, e as concentrações máximas ocorreram entre 0,14 e 1,2 µm, em concordância com

os resultados observados neste trabalho. A ocorrência dos ácidos hidroxilados na fração fina está em concordância com uma possível origem secundária.

Os álcoois sacarinos detectados incluem átomos de carbono e grupos hidroxilo nas suas moléculas na proporção 1:1. Os polióis apresentaram níveis mais elevados em Hyttiälä que em Melpitz e foram os compostos hidrófilos mais representativos do posto finlandês (Tabela 3.13). O manitol e o arabitól foram os álcoois sacarinos mais abundantes nas amostras. A variação temporal das suas concentrações é apresentada na figura 3.73. Em ambos os locais foram detectadas variações diárias, mas com comportamentos opostos. Em Melpitz os máximos ocorreram durante os períodos nocturnos. Em Hyttiälä, existiu um período inicial de baixas concentrações até 5 de Agosto, e seguidamente verificaram-se máximos predominantemente em período diurno.

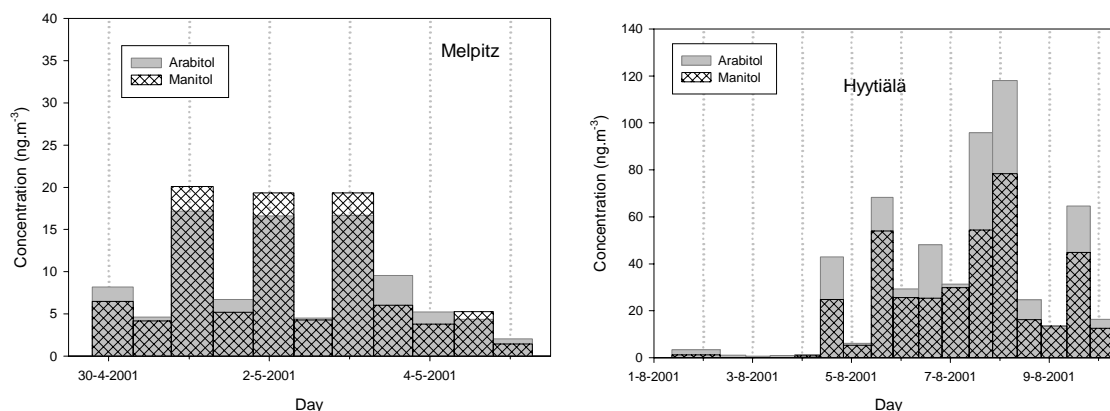


Figura 3.73 – Variação temporal das concentrações de arabitól e manitol em Melpitz e Hyttiälä.

Wauters *et al.* (1979) identificaram derivados metilados de polióis análogos aos detectados neste trabalho como pentametoxipentano, hexametoxiciclohexano e hexametoxihexano em aerossóis colhidos na Bélgica. As concentrações de manitol observadas neste trabalho são comparáveis às obtidas por Suzuki *et al.* (2001) numa atmosfera urbana junto à Baía de Osaka no Japão (3 –66 ng m⁻³).

O manitol é um componente importante do maná, uma exsudação hidrófila de uma planta característica da região mediterrânica (Lewis Sr., 1993). Contudo esta possível origem biogénica não explica a sua ocorrência na Europa Central e do Norte. Os polióis e a trealose são materiais de reserva especialmente abundantes nas leveduras, bolores e líquenes, por baixarem o seu potencial osmótico

contribuindo para a sua osmoregulação (Davis *et al.*, 2000). As reservas dos fungos podem constituir até 15 % do seu peso seco (Carlile e watkinson, 1994). O manitol e o arabitol são os álcoois poli-hídricos mais comuns nestes organismos, apesar de o eritritol, o ribitol e o glicerol também ocorrerem (Carlile e Watkinson, 1994). Os fungos são bioaerossóis omnipresentes na atmosfera em concentrações variáveis, mas que podem atingir $4 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$ (Madelin e Madelin, 1995).

Os picos diurnos de manitol e arabitol, detectados em Hyytiälä (Figura 3.73), poderão estar relacionados com uma maior ressuspensão eólica de fragmentos fungicos durante o dia. De acordo com a estimativa da contribuição relativa das fontes, referente aos compostos extraíveis com DCM, apresentada no subcapítulo 3.2.4, a contribuição das bactérias e fungos no posto finlandês foi mais intensa no posto finlandês que no posto alemão. Em consonância com este resultados, as concentrações de polióis também foram mais elevadas na floresta finlandesa.

Os álcoois sacarinos apresentaram distribuições por tamanhos distintas nos postos alemão e finlandês. Em Hyytiälä, observaram-se picos intensos de manitol e arabitol nas partículas com $D_p < 0,39 \mu\text{m}$. Nos diâmetros superiores, especialmente na gama 0,69-4,2 μm , observaram-se picos menores, tal como se ilustra na distribuição por tamanhos do manitol (figura 3.74). A fracção grosseira foi a mais importante em Melpitz, sobretudo na gama entre 1,3 e 4,2 μm .

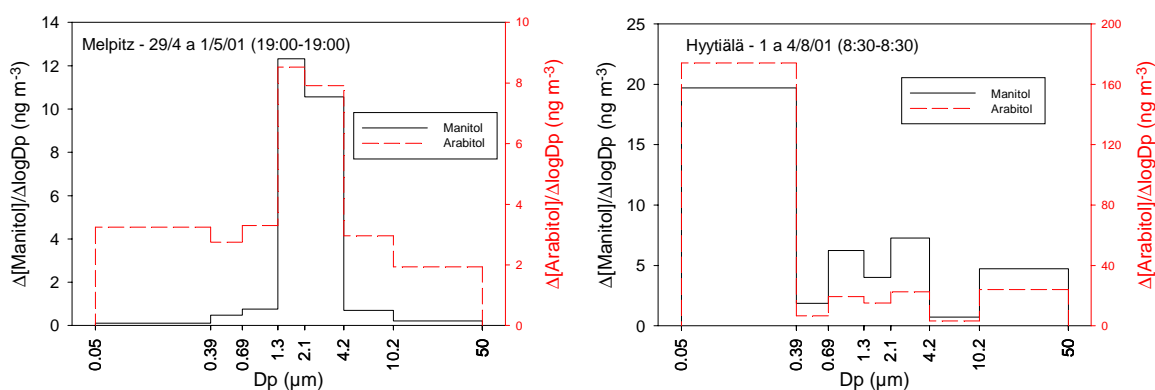


Figura 3.74 – Distribuições por tamanhos da concentração de manitol e arabitol em Melpitz e Hyytiälä.

A distribuição por tamanhos da concentração de eritritol também foi diferente em ambos os locais (Figura 3.75). Em Melpitz a distribuição obtida foi bimodal

com máximos abaixo de $0,39 \mu\text{m}$ e entre $1,3$ e $4,2 \mu\text{m}$. O posto finlandês apenas apresentou o pico grosseiro, notando-se, no entanto, que a fracção menor que $1,3 \mu\text{m}$ é mais importante que a fracção maior que $4,2 \mu\text{m}$. Os isómeros de inositol ocorreram preferencialmente nas partículas com $D_p < 0,39$ em ambos os locais.

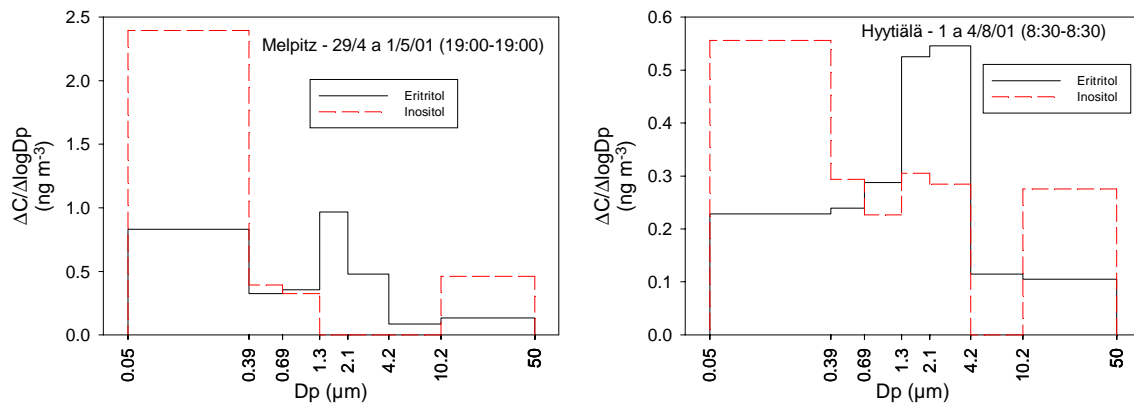


Figura 3.75 – Distribuições por tamanhos da concentração de eritritol e de inositol em Melpitz e Hyttiälä.

As hifas fúngicas podem ter um diâmetro de alguns micrómetros e atingirem algumas centenas em comprimento (Carlile e Watkinson, 1994). Os esporos apresentam uma variação grande no seu tamanho, mas a dimensão típica situa-se no intervalo entre 2 e $50 \mu\text{m}$ (Madelin e Madelin, 1995). Os esporos, quistos e fragmentos de hifas de fungos podem ser emitidos para a atmosfera pela acção do vento sobre o solo e corpos de água (Pelczar Jr., 1993; Madelin e Madelin, 1995). Em consequência, os fungos, enquanto bioaerossol, existem sobretudo na gama supramicrométrica e poderão ser responsáveis pelos picos grosseiros observados nas distribuições por tamanhos dos polióis, mas não explicam a moda fina observada em Hyttiälä. Pun *et al.* (1999) sugerem fontes secundárias para os poli-hidroxicarbonilos (os quais podem ser açúcares), mas não para os polióis. Uma fonte secundária poderia explicar a formação do pico fino no posto finlandês.

Os grupos hidroxilo também são grupos funcionais abundantes nos açúcares. Contudo nesta classe os átomos de oxigénio também se podem encontrar em grupos carbonilo ou em ligações hemiacetal, hemicetal e glicosídicas (Stryer, 1995). Os açúcares foram a classe de compostos extraíveis em água mais representativa dos aerossóis de Melpitz, onde apresentou concentrações superiores às da floresta finlandesa. Os açúcares mais importantes foram a glicose e a sacarose (tabela 3.13).

Em Melpitz, a variação da concentração de glicose apresentou 2 máximos concordantes com os dos ácidos solúveis em água (figura 3.76). A sacarose esteve sujeita a uma menor variabilidade que a glicose, manteve-se em níveis mais elevados até 2 de Maio, e posteriormente exibiu níveis idênticos aos da glicose. Os açúcares, tal como os polióis e os ácidos solúveis em água, durante o período inicial com massas de ar vindas do mar da Noruega, foram pouco abundantes em Hyytiälä. No período subsequente, a glicose mais abundante que a sacarose, e exibiu dois picos em período diurno. Por seu turno a sacarose mostrou uma tendência para concentrações mais elevadas em período nocturno. Nolte *et al.* (2001) observou glicose nas partículas finas ($D_p < 3 \mu\text{m}$) de um refúgio selvagem ($5,4 \text{ ng m}^{-3}$) e em 2 postos urbanos (10 e 15 ng m^{-3}). Para a sacarose estes autores obtiveram respectivamente $0,9$ e $3.2\text{-}4,2 \text{ ng m}^{-3}$. No mesmo trabalho refere-se a detecção de xilose, manose e maltose.

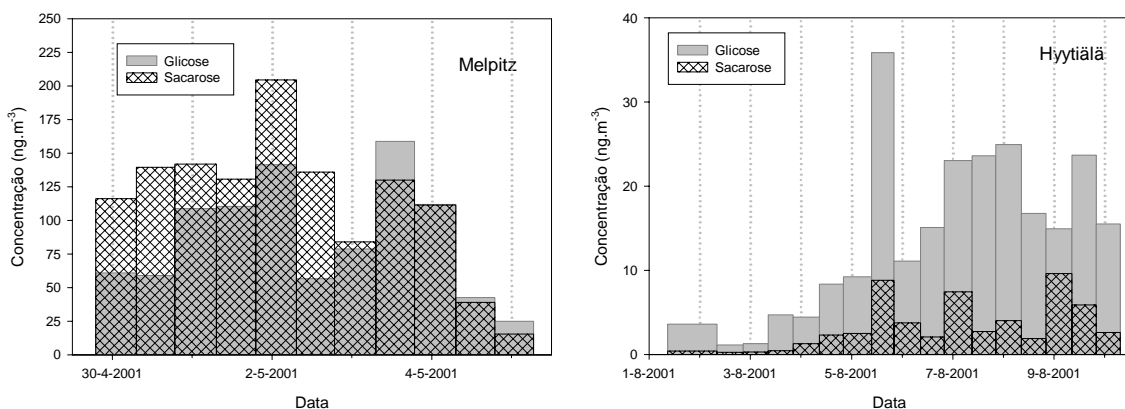


Figura 3.76 – Variação temporal das concentrações de glicose e sacarose em Melpitz e Hyytiälä.

Tal como os polióis, a glicose e a sacarose não apresentaram distribuições por tamanhos idênticas em ambos os postos (Figuras 3.77 e 3.78). O posto onde se verificaram as concentrações mais elevadas, Melpitz, apresentou um pico importante na fracção fina, enquanto em Hyytiälä a moda da fracção grosseira foi a mais pronunciada. Nolte *et al.* (2001) refere a presença de anidroaçúcares e pequenas quantidades de outros sacarídeos nas partículas finas emitidas pela queima de biomassa. As fontes secundárias propostas por Pun *et al.* (1999), também poderão ser responsáveis pela formação de partículas finas.

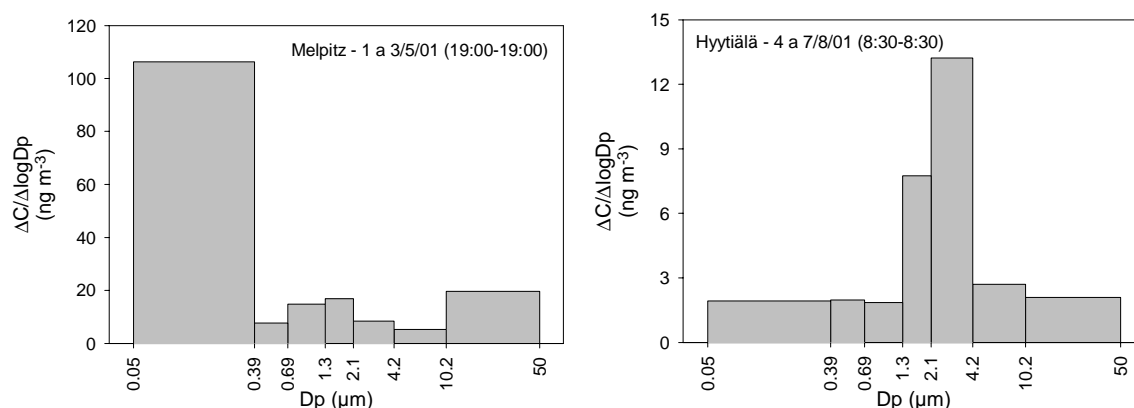


Figura 3.77 – Distribuições por tamanhos da concentração de glicose em Melpitz e Hyttiälä.

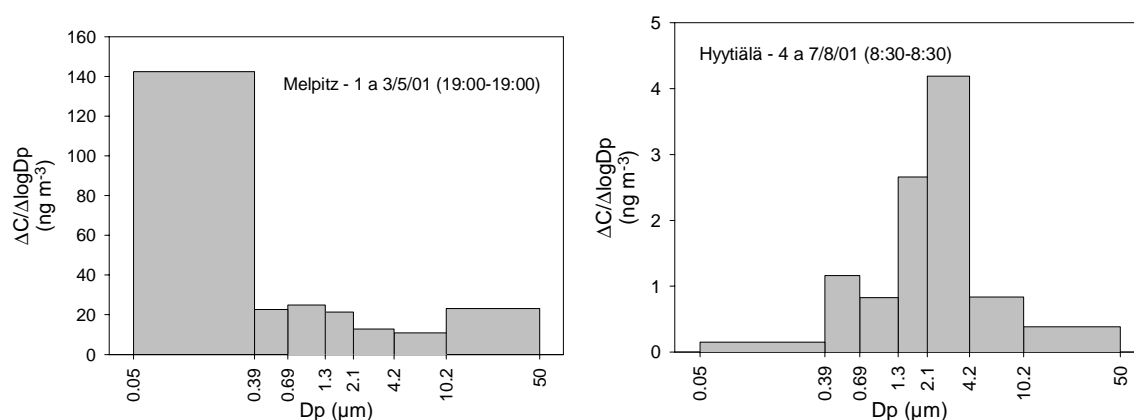


Figura 3.78 – Distribuições por tamanhos da concentração de sacarose em Melpitz e Hyttiälä.

O levoglucosano (1,6-anidro- β -D-anidropirano) também foi detectado no extracto aquoso, apesar de ser maioritariamente extraído pelo diclorometano. Este anidroaçúcar é considerado um marcador específico da queima de biomassa e resulta da despolimerização da celulose a temperaturas superiores a 300 °C (Blazej e Kosik, 1985; Simoneit *et al.*, 1999). A sua emissão dá-se em grande quantidade e a sua estabilidade é suficiente para permitir a sua detecção longe das fontes emissoras (Fraser e Lakshmanan, 2000) ou em sedimentos antigos e recentes (Elias *et al.*, 2001). As concentrações nas partículas variam largamente entre alguns ng m^{-3} e milhares de ng m^{-3} , dependendo do local de amostragem e da época do ano (Nolte *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2002; Zdráhal *et al.*, 2002). A ocorrência de máximos está associada à queima de biomassa para aquecimento que se verifica nas zonas urbanas dos climas frios e às queimadas em florestas tropicais durante a estação seca.

Nas figuras 3.79 e 3.80 apresentam-se resultados das concentrações e distribuições por tamanhos do levoglucosano, não corrigidos com a eficiência de extracção. Estima-se que as concentrações atmosféricas sejam uma ordem de grandeza mais elevadas que os valores apresentados, mas a incerteza é grande porque em média apenas se recuperou 11 % deste composto. Em Hyttiälä observou-se uma variação diária com máximos durante a noite e mínimos durante o dia (Figura 3.79). Esta tendência não foi observada em Melpitz, e poderá resultar do uso diário da queima de lenha para aquecimento das saunas ao fim da tarde e noite. O levoglucosano foi sempre mais abundante nos diâmetros inferiores a $1,3 \mu\text{m}$, em concordância com a produção de aerossóis finos pela queima de biomassa (Figura 3.80).

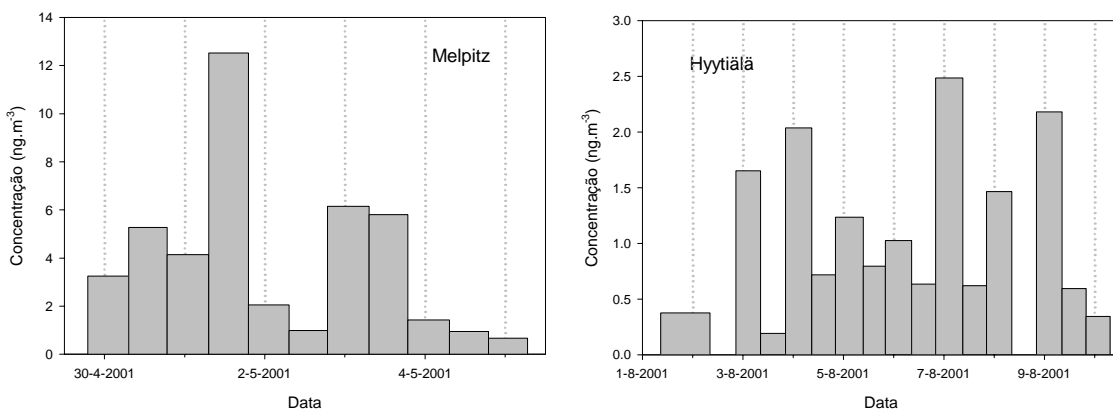


Figura 3.79 – Variação temporal da concentração de levoglucosano em Melpitz e Hyttiälä. (Valores não corrigidos com a eficiência de extracção.)

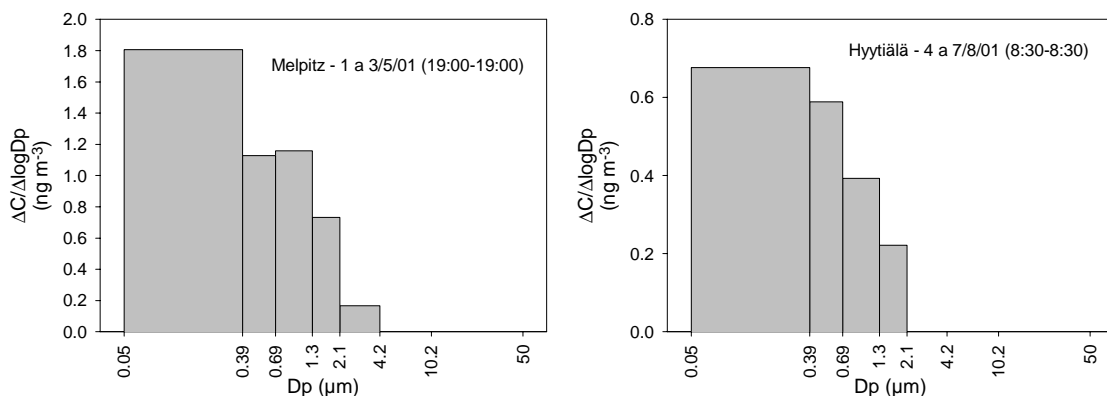


Figura 3.80 – Distribuições por tamanhos da concentração de levoglucosano em Melpitz e Hyttiälä. (Valores não corrigidos com a eficiência de extracção.)

4 Conclusão

As medições efectuadas permitiram esboçar uma variação espacial dos componentes do carbono particulado, e identificar e quantificar vários compostos orgânicos primários e secundários. Este resultado não teria sido possível sem os esforços efectuados no desenvolvimento e adaptação de metodologias.

A Giesta foi o posto que registou as concentrações mais elevadas de matéria particulada ($124 \mu\text{g m}^{-3}$) e por seu turno as baixas foram observadas em Hyytiälä ($8 \mu\text{g m}^{-3}$). Os postos do Areão e da Terceira não são directamente influenciados por fontes antropogénicas importantes, contudo nestes locais registaram-se concentrações de partículas comparáveis a outras regiões rurais e suburbanas por influência do sal marinho. As concentrações de carbono negro variaram entre valores mínimos de $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ em locais de natureza marítima ou florestal (e. g.: Terceira e Hyytiälä) e valores máximos de $5,1 \mu\text{g m}^{-3}$ em locais urbanos ou com influência antropogénica (e. g.: Barcelona e Giesta). Do mesmo modo, os níveis de carbono orgânico observados nos vários locais variaram entre $0,5$ e $15 \mu\text{g m}^{-3}$. O carbono total constituiu entre 9 e 42 % da concentração de PM₁₀. Na Terceira e no Areão verificaram-se valores inferiores em consonância com a dominância do sal marinho na composição da matéria particulada nas regiões influenciadas pelo Oceano Atlântico.

O carbono orgânico solúvel em água apresentou as concentrações mais elevadas no Areão ($4,4 \mu\text{g m}^{-3}$) e as mais baixas na Terceira ($0,17 \mu\text{g m}^{-3}$). A fracção hidrófila representou em geral 30 a 51 % do carbono orgânico particulado

em zonas florestais, rurais e suburbanas, registando-se valores inferiores em zonas de natureza francamente urbana (12 a 41 %). Em termos absolutos, o carbono orgânico secundário foi mais abundante no posto rural da Giesta ($11 \mu\text{g m}^{-3}$) e menos representativo na Terceira ($0,36 \mu\text{g m}^{-3}$). Em termos relativos, a fracção secundária abarcou no máximo 91 % do carbono particulado em Hyytiälä e no mínimo 25 % em Alfragide. Verificou-se que o carbono orgânico solúvel em água e o carbono orgânico secundário se correlacionam entre si, e podem ser correlacionados com a fracção menos volátil do carbono orgânico. Os compostos secundários são produtos de oxidação atmosférica, e por isso contém grupos funcionais oxigenados nas suas moléculas. A afinidade dos compostos orgânicos com a água depende da presença de grupos funcionais polares, os quais reduzem a volatilidade e promovem a ligação entre moléculas e radicais durante os processos térmicos de volatilização e pirólise da matéria orgânica.

As distribuições por tamanhos obtidas no Areão e em Alfragide evidenciaram que o carbono negro, o carbono orgânico particulado e o carbono orgânico solúvel em água ocorrem preferencialmente nas partículas submicrométricas, podendo, no entanto, existir um pico mais grosseiro. Em Melpitz e Hyytiälä apenas foi possível a obtenção da distribuição do carbono total, o qual também era mais abundante nas partículas mais finas. Em termos percentuais a contribuição do carbono particulado para a massa das partículas é superior nas partículas mais finas. A presença de picos significativos de carbono orgânico solúvel em água nas partículas finas reforça a importância deste componente no processo de nucleação das nuvens, porque as partículas finas são as que mais contribuem para a concentração numérica de núcleos de condensação (Seinfeld e Pandis, 1998).

A técnica de extracção sequencial utilizada evidenciou que o carbono obtido na segunda extracção com água é da mesma ordem de grandeza do carbono extraível com diclorometano. A primeira extracção com o solvente orgânico recuperou 22 a 44 % do carbono orgânico particulado e a adição do extracto aquoso elevou a gama de recuperação para valores entre 48 e 85 %. As recuperações mais elevadas foram obtidas em Alfragide e as mais baixas em Hyytiälä. Apenas os aerossóis colhidos em Melpitz e Hyytiälä foram analisados

por GC-MS no âmbito deste trabalho. As concentrações determinadas para a matéria orgânica extraível são inferiores no local de amostragem mais remoto, Hyytiälä. À semelhança dos resultados obtidos em outros locais por outros autores (e. g.; Simoneit, 1989; Stephanou and Stratigakis, 1993; Alves, 2001), os compostos identificáveis e extraíveis com diclorometano incluem homólogos de cadeia linear (n-alcenos, n-alcenos, n-alcenos, n-alcenos, ácidos n-alcenóicos e n-alcenóicos, e ácidos α,ω -alcenodióicos), compostos aromáticos policíclicos, (hidrocarbonetos e carbonilos), fenóis, ácidos benzénicos mono e dicarboxílicos, triterpenos, esteróis, e ácidos mono e diterpénicos. A adição da segunda extracção com água permitiu a detecção de compostos acídicos hidroxilados, polióis e açúcares, os quais são menos referidos na literatura.

Os ácidos carboxílicos e os hidrocarbonetos alifáticos foram as classes de compostos mais representativas do extracto de diclorometano (DCM), constituindo respectivamente 49 e 31 % do carbono extraível com DCM identificado na Alemanha, enquanto na Finlândia estas classes representaram respectivamente 44 e 36%. As classes dos hidrocarbonetos aromáticos, dos aldeídos e cetonas, e dos álcoois representaram menos de 10 % carbono extraível com DCM identificado, cada classe. A repartição dos vários componentes pelas suas fontes mais prováveis evidenciou as emissões directas de ceras vegetais como uma das fontes mais importantes, englobando mais de 31 % dos compostos determinados em Melpitz e Hyytiälä. No total, os compostos de origem vegetal emitidos directamente ou por combustão reuniram cerca de 40 % dos compostos determinados nos postos alemão e finlandês. Os componentes resultantes da utilização de combustíveis fósseis representaram aproximadamente 30 % da matéria orgânica em ambos os locais. A contribuição microbiana no posto finlandês (25 %) foi superior à determinada no posto alemão (18 %). Os compostos secundários representaram em média menos de 10 % dos compostos identificados com a metodologia utilizada no extracto obtido com DCM.

Detectaram-se n-alcenos entre C_{16} e C_{34} , com concentrações totais a variar entre 16 e 262 ng m^{-3} no posto alemão e entre 7,2 e 95 ng m^{-3} no posto. Em ambos os locais foi registada uma predominância dos alcenos lineares ímpares com mais de 20 átomos de carbono, os quais resultam da erosão das ceras

foliares das plantas superiores. Os homólogos mais importantes foram o C₂₇ e o C₂₉. Os n-alcanóis com origem nas ceras vegetais, os quais apresentam maioritariamente C_n par e superior a 20, também se salientaram em relação aos restante homólogos. As séries detectadas incluem homólogos entre C₁₁ e C₃₀ com C_{max} igual 26. As concentrações totais dos ácidos n-alcanóicos variaram entre 72 e 366 ng m⁻³ em Melpitz, e entre 39 e 192 ng m⁻³ em Hyytiälä. A distribuição dos ácidos n-alcanóicos variou entre C₈ e C₃₂, e o homólogo mais abundante foi o C₁₆. Esta classe também apresentou uma predominância dos compostos biogénicos com número par de carbonos e indicou uma contribuição simultânea dos microorganismos (C_n < 20) e das ceras vegetais (C_n > 20). Os esteróis, as triterpenonas, e os ácidos diterpénicos (resínicos) são considerados marcadores da vegetação e/ou da sua combustão.

Entre os compostos secundários medidos nos aerossóis podem-se citar os ácidos pínico e pinónico, a pinacetona (nopinona), o pinonaldeído. Estes compostos oxigenados foram anteriormente detectados em estudos laboratoriais efectuados em câmaras de reacção, como produtos maioritários da oxidação atmosférica de isómeros de pineno na fase particulada. O produto de oxidação detectado em maior quantidade foi o pinonaldeído, que atingiu concentrações de 14 e 5,5 ng m⁻³ respectivamente nos postos alemão e finlandês. A nopinona por seu turno apresentou os níveis mais baixos (< 0,2 ng m⁻³).

No extracto aquoso, detectaram-se vários compostos hidroxilados de natureza acídica ou neutra. As classes mais importantes foram os açúcares em Melpitz (88 % do carbono extraível com água identificado) e os polióis em Hyytiälä (68 % do carbono extraível com água identificado). O composto acídico extraível com água mais abundante foi ácido málico. Entre os polióis merecem destaque o manitol e o arabitol. Os açúcares mais representativos foram a glicose e a sacarose.

Os produtos de oxidação exibem uma moda na gama submicrométrica, em consonância com a sua origem secundária por mecanismos de nucleação/condensação a partir de precursores gasosos. Os componentes das ceras vegetais apresentaram em geral uma moda nas partículas com diâmetro superior a 1 µm, a qual está associada aos processo de erosão das folhas verdes e fragmentação das folhas mortas. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

foram detectados predominantemente nas partículas mais finas, verificando-se a presença de compostos mais voláteis nas partículas mais grosseiras, possivelmente em resultado da condensação sobre partículas preexistentes. Atendendo aos conhecimentos científicos internacionalmente divulgados, presume-se que a determinação de distribuições por tamanhos de polióis e açúcares tenha sido efectuada pela primeira vez. Os compostos acídicos solúveis em água apresentam uma distribuição semelhante em ambos os locais com máximo nas partículas com diâmetro inferior a 1,3 μm . Em Melpitz os açúcares ocorreram sobretudo na fracção com $D_p < 0,39 \mu\text{m}$ e os polióis na fracção com $D_p > 1,3 \mu\text{m}$, enquanto em Hyytiälä se verificou o inverso. A ocorrência de polióis na fracção supramicrométrica poderá estar relacionada com a presença de fragmentos fúngicos na atmosfera.

A caracterização do carbono particulado pelo método termo-óptico, efectuada neste trabalho, distingue-se por incluir um conjunto diversificado de locais do Continente Europeu e Oceano Atlântico, e, desta forma, fornecer uma visão geral da variabilidade dos níveis de carbono negro e carbono orgânico, e também dos factores que afectam a abundância destes componentes na atmosfera. A análise do conteúdo em carbono dos vários extractos obtidos representou um aperfeiçoamento importante na realização de balanços mássicos ao carbono particulado. A caracterização molecular do aerossol orgânico por GC-MS foi efectuada apenas em dois locais, mas a sua execução contribuiu simultaneamente para o preenchimento dos hiatos existentes na caracterização dos compostos secundários e da composição do aerossol em áreas mais remotas. A análise dos compostos orgânicos solúveis em água não extraídos pelo DCM, por seu turno, representa um avanço numa área onde a informação científica ainda é escassa.

Globalmente as metodologias utilizadas permitiram esboçar a contribuição relativa das fracções primária e secundária, mas ainda subsistem lacunas na caracterização dos compostos orgânicos semi-voláteis e dos compostos orgânicos de elevada massa molecular, as quais impedem o fecho do balanço mássico ao carbono particulado, e uma correcta distinção entre o carbono elementar e o carbono orgânico.

Referências

- Abas M. R. B. e Simoneit B. R. T., 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmospheric Environment* 15, 2779-2793.
- Aboul-Kassim, T. e Simoneit, B. R. T., 1995. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. *Environmental Science and Technology* 29, 2473-2483.
- Aceves M. e Grimalt J. O., 1992. Gas chromatographic screening of organic compounds in urban aerosols. *Journal of Chromatography* 607, 261-270.
- Aceves M. e Grimalt J. O., 1993. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science and Technology* 27, 2896-2908.
- Alves, C. A., 2001. Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos. Tese de Doutorado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Alves, C., Carvalho, A. e Pio, C., 2002. Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols. *Journal of Geophysical Research* 107 (D21), ICC 7 1-9.
- Ansari, A. S. e Pandis, S. N., 2000. Water absorption by secondary organic aerosol and its effect on inorganic aerosol behavior. *Environmental Science and Technology* 34, 71-77.
- Appel, B., Cheng, W. e Salaymeh, F., 1989. Sampling of carbonaceous particles in the atmosphere-II. *Atmospheric Environment* 23, 2167-2175.
- Azevedo D. A, Moreira L. S. e Siqueira D. S., 1999. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* 33, 4987-5001.
- Barthelmie, R. e Pryor, S., 1999. A model mechanism to describe oxidation of mono terpenes leading to secondary organic aerosol – 1. α -pinene and β -pinene. *Journal of Geophysical Research* 104, 23657-23699.
- Bauer K., Garbe, D. e Surburg, H., 1997. Common fragrance and flavor materials – Preparation, properties and uses, 3ed. Wiley-VCH, Weinheim. 278pp.
- Behymer, T. e Hites, R., 1988. Photolysis of polycyclic aromatic Hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology* 22, 1311-1319.
- Blazej, A. e Kosik, M., 1985. Degradation reaction of cellulose and legninocellulose. In: Kennedy, J., Phillips, G., Wedlock, D. and Williams, P. (Eds.) *Cellulose and its derivatives: chemistry, biochemistry and applications*, Ellis Horwood limited, Chichester, pp 97 – 117.
- Bolzacchini, E., Bruschi, M., Hjorth, J., Meinardi, S., Orlandi, M., Rindone, B. e Rosenbohm, E., 2001. Gas-phase reaction of phenol with NO₃. 35, 1791-1797.
- Bolzacchini, E., Meinardi, S., Orlandi, M., Rindone, B., Hjorth, J. e Restelli, G., 1999. Nighttime tropospheric chemistry: Kinetics and product studies in the reaction of 4-alkyl- and 4-alkoxytoluenes with NO₃ in gas phase. 33, 461-468.
- Borrego, C., Pio, C., Lobo, A. *et al.*, 2000. Impacto das alterações climáticas globais no ambiente atmosférico do Atlântico Norte e Península Ibérica (IGLO). Relatório final de actividades, Projecto – PRAXIS/3/3.2/EMG/1949/95. Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Lisboa.
- Bowman, F., Odum, J., Seinfeld, J. e Pandis, S., 1997. Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 3921-3931.
- Brown, S., Herckes, P., Ashbaugh, L., Hannigan, M., Kreidenweis, S. e Collett, Jr., J., 2002. Characterization of organic aerosol present in Big Bend National Park, Texas during the Big

- Bend Regional Aerosol and Visibility Observational (BRAVO) Study. *Atmospheric Environment* 36, 5807-5818.
- Bunce N. J., Liu L., Zhu J. e Lane D. A., 1997. Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase. *Environmental Science and Technology* 31, 2252-2259.
- Burba, P., Aster, B., Nifant'eva, T. Shkinev, V. e Spivakov, 1998. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview – Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. *Talanta* 45, 977-988.
- Cadle, S. H. e Groblicki, P.J., 1982. An evaluation of methods for determination of organic and elemental carbon in particulate samples. In *Particulate carbon - Atmospheric life cycle*, Ed. G. T. Wolff e R. L. Klimisch, Plenum Press, New York, pp. 89-109.
- Carlile, M. e Watkinson, S., 1994. *The fungi*. Academic press, London, 482pp.
- Castro L. M., 1997. *Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira*. Tese de Doutorado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Castro, L., Pio, C., Harrison, R. e Smith D., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment* 33, 2771 – 2781.
- Cecinato, A., Mabilia, R e Marino, F., 2001. Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway). *Atmospheric Environment* 34, 5061-5066.
- Cerqueira, M. e Pio, C., 1999. Production and release of dimethylsulphide from an estuary in Portugal. *Atmospheric Environment* 33, 3355-3366.
- Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. e Warren, S. G., 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, Jr., J. A. e Hofmann, D. J., 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423-430.
- Chow, J., Watson, J., Crow, D., Lowenthal, D. e Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology* 34, 23-34.
- Christoffersen T. S., Hjorth J., Horie O., Jensen N. R., Kotzias D., Molander L. L., Neeb P., Ruppert L., Winterhalter R., Virkkula A., Wirtz K. e Larsen B. R., 1998. cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene. *Atmospheric Environment* 32, 1657-1661.
- Chýlek, P., Videen, G., Ngo, D., Pinnick, R. G., e Klett, J. D., 1995. Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research* 100, 16325-16332.
- Clarke, A., Davis, D., Kapustin, V., Eisele, F., Ghen, G., Paluch, I., Lenschow, D., Bandy, A., Thornton, D., Moore, K., Mauldin, L., Tanner, D., Litchy, M., Carroll, M., Collins, J. e Albercook, G., 1998. Particle nucleation in the tropical boundary layer and its coupling to marine sulfur sources. *Science* 282, 89-92.
- Corrigan, C. e Novakov, T., 1999. Cloud condensation nucleus activity of organic compounds: a laboratory study. *Atmospheric Environment* 33, 2661 – 2668.
- Cruz, N. C. e Pandis, S. N., 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmospheric Environment* 31, 2205 - 2214.
- Cruz, N. C. e Pandis, S. N., 1998. The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *Journal of Geophysical Research* 103, 13111-13123.
- Cruz, N. C. e Pandis, S. N., 2000. Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic – organic atmospheric aerosol. *Environmental Science and Technology* 34, 4313-4319.
- Davis, D., Burlak, C. e Money, N., 2000. Osmotic pressure of fungal compatible osmolites. *Mycological research Part 7* 104, 800-804.

- Decesari, S., Facchini, M., Fuzzi, S. e Tagliavini, E., 2000. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *Journal of Geophysical Research* 105, 1481 – 1489
- Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E. e Putaud, J.-P., 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 35, 3691-3699.
- Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A. e Smith, D., 2002. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment* 36, 1827-1832.
- Dick, W., Saxena. e McMurry, P., 2000. Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosols measured during the Southeastern Aerosol and Visibility Study. *Journal of Geophysical Research* 105, 1471 – 1479.
- Didyk, B., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. e Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Didyk, B., Simoneit, B. R. T., Pezoa, L., Riveros, M. e Flores, A., 2000. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment* 34, 1167 - 1179.
- Elias, V., Simoneit, B., Cordeiro, R. e Turcq, b., 2001. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, Amazônia: A comparison to the charcoal record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 267-272.
- Elias, V., Simoneit, B., Pereira, A, Cabral, J. e Cardoso, J., 1999. Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 33, 2369-2376.
- Emanuel, K. A. e Pierrehumbert, R. T., 1996. Microphysical and dynamical control of tropospheric water vapor. In: Crutzen, P. J. e Ramanathan, V. (Eds.). *Clouds, chemistry and climate*. Springer, Berlim, pp 17-28.
- Facchini, M., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S. e Loglio, G., 2000. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment* 34, 4853-4857.
- Facchini, M., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Alsberg, T. e Zebühr, Y., 1999. Partitioning of organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *Journal of Geophysical Research* 104, 26821 – 26832.
- Fang M., Zheng M., Wang F., To K. L., Jaafar A. B. e Tong S. L., 1999. The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols – characterization studies. *Atmospheric Environment* 33, 783-795.
- Fine, P., Cass, G. e Simoneit B. R. T., 2002. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology* 36, 1442-1451.
- Fine, P., Cass., G. e Simoneit, B. R. T., 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35, 2655-2675.
- Fine, P., Cass., G. e Simoneit, B. R. T., 2002. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology* 36, 1442-1451.
- Forstner H. J. L., Flagan R. C. e Seinfeld J. H., 1997 a. Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of the higher alkenes: 1-octene and 1-decene. *Atmospheric Environment* 31, 1953-1964.
- Forstner H. J. L., Flagan R. C. e Seinfeld J. H., 1997 b. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition. *Environmental Science and Technology* 31, 1345-1358.

- Fraser M. P., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1998. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environmental Science and Technology* 32, 2051-2060.
- Fraser, M. e Lakshmanan, K., 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosol. *Environmental Science and Technology* 34, 4560 – 4564.
- Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Mircea, M. e Tagliavini, E., 2001. A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols. *Geophysical Research letters* 28, 4079-4082.
- Fuzzi, S., Mandrioli, P. e Perfetto, A., 1997. Fog droplets – An atmospheric source of secondary biological aerosol particles. *Atmospheric Environment* 31, 287-290.
- Gafney, J. e Marley, N., 1998. Uncertainties of aerosol effects in global climate models. *Atmospheric Environment* 32, 2873-2874.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Molnár, A., Krivácsy, Z., Kiss, G. e Mészáros, E., 2000. Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site. *Atmospheric Environment* 34, 823 – 831.
- Gingrich, S., Diamond, M., Stern, G. e McCarry, B., 2001. Atmospherically derived organic films along an urban-rural gradient. *Environmental Science and Technology* 35, 4031-4037.
- Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Bella, D., Jensen, N., Hjorth, J., Kotzias, D. e Larsen, B., 2000. Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone. *Environmental Science and Technology* 34, 1001-1010.
- Gogou A., Apostolaki M. e Stephanou E., 1998. Determination of organic markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 799, 215-231.
- Gogou A., Stephanou E. G., Stratigakis N., Grimalt J. O., Simo R., Aceves M., Albaiges J., 1994. Differences in lipid and organic salt constituents of aerosols from eastern and western Mediterranean coastal cities. *Atmospheric Environment* 28, 1301-1310.
- Gogou, A., Stratigakis N., Kanakidou M. e Stephanou E., 1996. organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25, 79-96.
- Griffin, R., Cocker III, D., Seinfeld, J. e Dabdub, D., 1999. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research letters* 26, 2721-2724.
- Grosjean D., Williams E. L., Grosjean E., Andino, J. M. e Seinfeld J. H., 1993. Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: Reaction of ozone with β -pinene, D-limonene and trans-caryophyllene. *Environmental Science and Technology* 27, 2754-2758.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. e Zimmerman, 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100, 8873-8892.
- Guillard C., Delprat, H., Hoang-van, C. e Pichat, P., 1993. Laboratory study of the rates and products of the phototransformation of naphthalene adsorbed on samples of titanium dioxide, ferric oxide, muscovite and fly ash. *Journal of Atmospheric Chemistry* 16, 47-59.
- Halket J. M., 1996. Derivatives for gas chromatography-mass spectrometry. In: Blau K. and Halket J. (eds.) *Handbook of derivatives for chromatography* (2nd Ed.). John Wiley & Sons, Chichester.
- Hansson, H.-C., Rood, M., Koloutsou-Vakakis, S., Hämeri, K., Orsini, D. e Wiedensohler, A., 1998. NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31, 321-346.

- Harrison, R., Smith, D., Pio, C. e Castro L., 1997. Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmospheric Environment* 31, 3309-3321.
- Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H. e Akimoto, H., 1987. Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from Ozone-cycloalkene reactions in air, *Environmental Science and Technology* 21, 52 – 57.
- Hatakeyama, S., Tanonaka, T., Weng, J., Bandow, H., Takagi, H. e Akimoto, H., 1985. Ozone-cyclohexene reaction in air: Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environmental Science and Technology* 19, 935 – 942.
- Havers, N., Burba, P., Lambert, J. e Klockow, D., 1998. Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *Journal of Atmospheric Chemistry* 29, 45-54.
- Hildemann L. M., Mazurek M. A. e Cass G.R., 1991. Quantitative characterization of urban sources of organic aerosols by high-resolution gas-chromatography. *Environmental Science and Technology* 25, 1311-1325.
- Hildemann L. M., Rogge W. F., Cass G. R., Mazurek M. A. e Simoneit B. R. T., 1996. Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles. *Journal of Geophysical Research* 101, 19541-19549.
- Hitzenberger, R e Tohno, S., 2001. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas – concentrations and size distributions. *Atmospheric Environment* 35, 2153-2167.
- Hjorth, J., Viidanoja, J., Manca, R., Putaud, J.-P., Ferri, D., Jensen, N., Astorga, C., Larsen, B., Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Winterhalter, R. e Bolzacchini, E., 2002. Investigation of the OH-initiated oxidation of aromatics in air: Gas phase and condensable products and hygroscopicity of secondary aerosol. *Proceedings from the EUROTRAC-2 Symposium 2002*, Midgley, P. e Reuther, M. (Eds.), Margraf Verlag, Weikersheim.
- Hoffman, E. e Duce, R., 1977. Organic carbon in marine atmospheric particulate matter: concentration and particle size distribution. *Geophysical Research Letters* 4, 449-452.
- Hoffmann T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. C. e Seinfeld J. H., 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26, 189-222.
- Höller, R., Tohno, S., Kasahara, M. e Hitzenberg, R., 2002. Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment* 36, 1267-1275.
- Huntzicker, J. J., Johnson, R. L., Shaj, J. J., e Cary, R. A., 1982. Atmospheric particulate carbon observations in urban and rural areas of the United States. In *Particulate carbon - Atmospheric life cycle*, Ed. G. T. Wolff e R. L Klimimisch, Plenum Press, New York, pp. 79-88.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis - Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Technical Summary)*. Web address: <http://www.ipcc.ch>, IPCC, Genebra, Suíça.
- Jang M. e Kamens R. M., 1999. Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of α -pinene with ozone. *Atmospheric Environment* 33, 459-474.
- Jang M. e McDow S. R., 1997. Products of benzo[a]anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology* 31, 1046-1053.
- Jaoui, M. e Kamens, R. M., 2001. Mass balance of gaseous and particulate products analysis from α -pinene/Nox/air in the presence of natural sunlight. *Journal of Geophysical Research* 106, 12541-12558.
- Jing., L., Steinberg., S. e Johnson, B., 2001. Aldehyde and monocyclic aromatic hydrocarbon mixing ratios at an urban site in Las Vegas, Nevada. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 51, 1359 – 1366.

- Kavouras I. G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou E. G. e Oyola, P., 1999a. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-4986.
- Kavouras I. G., Mihalopoulos N. e Stephanou E. G., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683-686.
- Kavouras I. G., Mihalopoulos N. e Stephanou E. G., 1999b. Secondary aerosol formation vs primary organic aerosol emission: *in situ* evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photo-oxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science and Technology* 33, 1028-1037.
- Kavouras I. G., Mihalopoulos N. e Stephanou E. G., 1999c. Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photo-oxidation products over forests. *Geophysical Research Letters* 26, 55-59.
- Kawamura, K. e Gagosian R. B., 1987. Implication of w-oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature* 325, 330-332.
- Kawamura, K. e Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 27, 2227-2235.
- Kawamura, K. e Kaplan, I., 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environmental Science and Technology* 21, 105 – 110.
- Kawamura, K. e Sakaguchi F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research* 104, 3501-3509.
- Kawamura, K., Kasukabe, H. e Barrie, L., 1996a. Sources and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment* 28, 449-459.
- Kawamura, K., Sempéré, R., Imai, Y., Fujii, Y. e Hayashi, M., 1996b. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101, 18721 – 18728.
- Kean, A., Grosjean, E., Grosjean, D. e Harley, R., 2001. On-road measurement of carbonyls in California light-duty vehicle emissions. *Environmental Science and Technology* 35, 4198 - 4204.
- Kerminen, V.-M., Teinilä, K., Hillamo, R. e Mäkelä, T., 1999. Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 2089-2100.
- Kirstine W., Galbally I., Ye Y. e Hooper M., 1998. Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *Journal of Geophysical Research* 103, 10605-10619.
- Kitson F. G., Larsen B. S. e McEwen C. N., 1996. Gas chromatography and mass spectrometry – A practical guide. Academic Press, San Diego, E.U.A.
- Koch, S., Winterhalter, R., Uherek, E., Koloff, A., Neeb, P. e Moortgat, G., 2000. Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment* 32, 4031-4042.
- Koerber R., Bayona, J. M. e Niessner, R., 1999. Determination of benzo[a]pyrene diones in air particulate matter with liquid chromatography mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 33, 1552-1558.
- Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészáros, E., Molnár, A., Hoffer, A., Mészáros, T., Sárvári, Z. Temesi, D., Varga, B., Baltensperger, U., Nyeki, S. e Weingartner, E., 2001a. Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch. *Journal of Atmospheric Chemistry* 39, 235-259.
- Krivácsy, Z., Hoffer, A., Sárvári, Z. Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S. e Jennings, S. G., 2001b. Role of organic and black carbon in the chemical

- composition of atmospheric aerosols at European background sites. *Atmospheric Environment* 35, 6231-6244.
- Krivácsy, Z., Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Sárvári, Z. Gelencsér, A., Molnár, A., Fuzzi, S., Facchini, M., Zappoli, S., Andracchio, A., Alsberg, T., Hansson, H. e Persson, L., 2000. Study of the humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment* 34, 4273-4281.
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Roberts, G. e Artaxo, P., 2000. Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds. *Atmospheric Environment* 34, 5037-5051.
- Kuhlbusch, T., Hertlein, A.-M. e Schütz, L., 1998. Sources, determination, monitoring, and transport of carbonaceous aerosols in Mainz, Germany. *Atmospheric Environment* 32, 1097-1110.
- Kunit M. e Puxbaum H., 1996. Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* 30, 1233-1236.
- Larsen, B., Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. e Hjorth, J., 2001. Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38, 231-276.
- Lee, S., Ho, K., Chan, L., Zielinska, B e Chow, J., 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 35, 2949-5960.
- Lee, W.-J., Liow, M.-C., Tsai, P.-J. e Hsieh, L.-T., 2002. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. *Atmospheric Environment* 36, 781-790.
- Lewis Sr., R., 1993. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* (12th ed.), Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1275 pp.
- Limbeck, A. e Puxbaum, H., 1999. Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment* 33, 1847-1852.
- Lin, J. e Tai, H.-S., 2001. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaoshiung city, Taiwan. *Atmospheric Environment* 35, 2627-2636.
- Madelin, T. e Madelin, M., 1995. Biological analysis of fungi and associated molds. In: Cox, C. and Wathes, C.. *Bioaerosols handbook*. Lewis publishers, Boca Raton. pp 361-386.
- Manoli, E., Voutsas, D. e Samara., C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 36, 949-961.
- Martinis, B., Okamoto, R., Kado., N., Gundel, L. e Carvalho, L., 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 307-314.
- Marty, J.-C. e Saliot, A., 1982. Aerosols in equatorial Atlantic air: n-alkanes as a function of particle size. *Nature* 298, 144-147.
- Masclat, P., Mouvier, G. e Nikolau, K., 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 20, 439-446.
- Matsumoto, K., Nagao, I., Tanaka, H. Miyaji, H., Iida, T. e Ikebe, Y., 1998. Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the Northwest Pacific Ocean. *Atmospheric Environment* 32, 1931 – 1946
- Matsumoto, K., Tanaka, H., Nagao, I. e Ishizaka, Y., 1997. Contribution of particulate sulfate and organic carbon to cloud condensation nuclei in the marine atmosphere. *Geophysical Research letters* 24, 655 - 658
- McDow, S. e Huntzicker, J., 1990. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity. *Atmospheric Environment* 24A, 2563-2571.

- Mircea, M., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S. e Charlson, R. J., 2002. The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus* 54B, 74-84.
- Moschonas, N., Danalatos, D. e Glavas, S., 1999. The effect of O₂ and NO₂ on the ring retaining products of the reaction of toluene with hydroxyl radicals. *Atmospheric Environment* 33, 111-116.
- Mueller, P. K., Fung, K. K., Heisler, S. L., Grosjean, D., e Hidy, G. M., 1982. Atmospheric particulate carbon observations in urban and rural areas of the United States. In *Particulate carbon - Atmospheric life cycle*, Ed. G. T. Wolff e R. L. Klimisch, Plenum Press, New York, pp. 343-370
- Mukai e Ambe (1986)
- Narukawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N. e Nakajima, T., 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. *Geophysical Research Letters* 26, 3101-3104.
- National Oceanic and Atmospheric Administration, 1997. HYSPLIT 4 (**HY**brid **S**ingle-**P**article **L**agrangian **I**ntegrated **T**rajectory) Model. Web address: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources laboratory, Silver Spring, EUA.
- Neusüss, C., Pelzing, M., Plewka, A. e Hermann, H., 2000. A new analytical approach for size resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results. *Journal of Geophysical Research* 105, 4513 – 4527.
- Neves, H. J. C. e Freitas, A. M. C., 1996. *Introdução à Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução*. Dias de Sousa, Lda., Póvoa de Santa Iria.
- Nolte, C., Schauer, J., Cass, G. e Simoneit, B. R. T., 1999. Highly polar organic compounds present in meat smoke. *Environmental Science and Technology* 33, 3313 – 3316.
- Nolte, C., Schauer, J., Cass, G. e Simoneit, B. R. T., 2001. Highly polar organic compounds present in wood smoke an in ambient atmosphere. *Environmental Science and Technology* 35, 1912 – 1919.
- Novakov T., Bates T. S. e Quinn P. K., 2000. Shipboard measurements of concentrations and properties of carbonaceous aerosols during ACE-2. *Tellus* 52B 228-238.
- Novakov, T. e Penner, J. E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823 - 826.
- Nozière B., Barnes I. e Becker K. H., 1999, Product study and mechanisms of the reactions of α -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *Journal of Geophysical Research* 104, 23645-23656.
- Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A. e Shibamoto, T., 2001. Mobile sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment* 35, 4819-4827.
- Offenberg, J. e Baker, J., 2000. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres. *Atmospheric Environment* 34, 1509-1517.
- Ohta, K. e Handa, N., 1985. Organic components in size-separated aerosols from the Western North Pacific. *Journal of the Oceanographical Society of Japan* 41, 25 – 32.
- Olariu, R. J., Klotz, B., Barnes, I., Becker, K. H. e Mocanu, R., 2002. FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, and p-cresol. *Atmospheric Environment* 36, 3685-3697.
- Oros, D. e Simoneit B. R. T., 2001 a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* 16, 1513-1544.
- Oros, D. e Simoneit B. R. T., 2001 b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* 16, 1545-1565.

- Pandis S. N., Harley R. A., Cass G. R. e Seinfeld J. H., 1992. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment* 26A, 2269-2282.
- Pelczar, Jr., M., Chan, E. e Krieg, N., 1993. *Microbiology – Concepts and applications*. McGraw-Hill, Inc., New York.
- Penner, J. E., Charlson, R. J., Hales, J. M., Laulainen, N. S., Leifer, R., Novakov, T., Ogren, J., Radke, L. F., Schwartz, S. E. e L. Travis, 1994. Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols. *Bulletin of the American Meteorological Society* 75, 375-400.
- Pio, C., Alves, C., e Duarte, A., 2001. Identification, abundance and origin of atmospheric particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment* 35, 1365 – 1375.
- Pio, C., Castro, L. e Ramos, M., 1994a. Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a Thermal-optical method. In: G. Angeletti, G. Restelli (eds). *Proc. Sixth European Symp. on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Report EUR 15609/2 EN, pp 706-711.
- Pio, C., Castro, L., Cerqueira, M., Santos, I., Belchior, F., e Salgueiro, M., 1996a. Source assessment of particulate air pollutants measured at southwest European coast. *Atmospheric Environment* 30, 3309 - 3320.
- Pio, C., Cerqueira, M., Castro, L., e Salgueiro, M., 1996b. Sulphur and nitrogen compounds in variable marine / continental air masses at southwest European coast. *Atmospheric Environment* 30, 3115 - 3127.
- Pio, C., Ramos, M. e Castro, L., 1994b. Measurement of carbonates in atmospheric aerosols by acidification and analysis of CO₂ by NDIR. In: G. Angeletti, G. Restelli (eds). *Proc. Sixth European Symp. on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Report EUR 15609/2 EN, pp 712-717.
- Poore, M., 2002. Levoglucosan in PM_{2.5} at the Fresno Supersite. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 52, 3-4
- Possanzini, M., Febo, A. e Liberti A., 1983. New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment* 17, 2605 – 2610.
- Pun, K., Seigneur, C., Grosjean, D. e Saxena, P., 1999. Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere: A retrosynthetic analysis, *Journal of Atmospheric Chemistry* 35, 199-223.
- Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L. and Scholes, M., 2000. Mass balance of the atmospheric aerosol in the South African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997). *Journal of Geophysical Research* 105, 20697-20706.
- Raes, F., Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H. e Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240.
- Reische, D., Lillard, D. e Eitenmiller, R., 1998. Antioxidants, em: Akoh, C. e Min, D. (eds.). *Food lipids – Chemistry, nutrition and biotechnology*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Rodrigues, A. F. F., 2001. *Aerossóis com efeitos no clima: Níveis e processos de transformação no centro do Atlântico Norte (Região Açores)*. Departamento de Ciências Agrárias, Universidade dos Açores.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology* 25, 1112-1125.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636-651.

- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology* 27, 2700-2711.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1997. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology* 31, 2731-2737.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology* 32, 13-22.
- Rogge W. F., Mazurek M. A., Hildemann L. M., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1993c. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27A, 1309-1330.
- Ruellan, S. e Cachier, H., 2001. Characterisation of fresh particulate vehicular exhaust near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment* 35, 453-468.
- Ruellan, S., Cachier, H., Gaudichet, A., Masclat, P. e Lacaux, J.-P., 2001. Airborne aerosols over central Africa during the Experiment for Regional sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO). *Journal of Geophysical Research* 104, 30673-30690.
- Santos, C., Azevedo, D. e Neto, F., 2002. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugar cane plantation areas. *Atmospheric Environment* 36, 3009-3019.
- Saxena, P. e Hildemann, L., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57 - 109.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G. e Simoneit B. R. T., 1999a. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology* 33, 1566-1577.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G. e Simoneit B. R. T., 1999b. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 33, 1578-1587.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G. e Simoneit B. R. T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* 35, 1716-1728.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G. e Simoneit B. R. T., 2002a. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁-C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology* 36, 567-575.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G. e Simoneit B. R. T., 2002b. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology* 36, 1169-1180.
- Schauer, J., Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. e Simoneit B. R. T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855.
- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H.J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hitenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the "Carbon Conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment* 35, 2111-2121.
- Schomburg, G., 1990. Gas chromatography – A practical course. VCH, Weinheim.
- Seinfeld, J. H. e Pandis, S. N., 1998. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Wiley, Nova Iorque.

- Sempéré, R. e Kawamura, K., 1994. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 449-459.
- Sicre M. A., Marty J. C., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J. e Albaiges J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247-2259.
- Sierra Instruments, Inc., 1982. High volume cascade impactors (series 230) Instructions manual. Sierra Instruments, Inc., Atlanta.
- Simó R., Grimalt J. O. e Albaiges J., 1997. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environmental Science and Technology* 31, 2697-2700.
- Simoneit B. R. T. e Mazurek M. A., 1982. Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural Western United States. *Atmospheric Environment* 16, 2139-2159.
- Simoneit B. R. T., 1984. Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmospheric Environment* 18, 51-67.
- Simoneit B. R. T., 1989. Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 251-275.
- Simoneit B. R. T., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129-162.
- Simoneit B. R. T., Chester, R. e Eglinton, G., 1977. Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature* 267, 682-685.
- Simoneit B. R. T., Cox R. E. e Standley L. J., 1988. Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. *Atmospheric Environment* 22, 983-1004.
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J., Nolte, C. Oros, D., Elias, V., Fraser, M., Rogge, W. e Cass, G., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173 – 182.
- Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J. e Xu, Y., 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosol from urban areas of China. *Atmospheric Environment* 25A, 2111-2129.
- Sin, D., Wong, Y. e Louie, P., 2001. Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 35, 5961-5969.
- Smith, D. e Chughtai, A., 1995. The surface structure and reactivity of black carbon. *Colloids and Surfaces A* 105, 47-77.
- Smith, D. e Chughtai, A., 1997. Photochemical effects in the heterogeneous reaction of soot with ozone at low concentrations. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26, 77-91.
- Sokolik, I. e Toon, O., 1996. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature* 381, 681-683.
- Solomon, P., Serio, M. e Suuberg, E., 1992. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms. *Prog. Energy Combust. Sci.* 18, 133 – 120
- Spanke, J., Rannik, Ü., Forkel, R., Nigge, W. e Hoffmann, T., 2001. Emission fluxes and atmospheric degradation products of monoterpenes above a boreal forest: field measurements and modeling. *Tellus* 53B, 406-422.
- Standley, L. J., e Simoneit B. R. T., 1987. Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science and Technology* 21, 163-169.

- Standley, L. J., e Simoneit B. R. T., 1994. Resin diterpenoids as tracers of biomass combustion aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18, 1-5.
- Stephanou E. e Stratigakis N., 1993. Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 644, 141-151.
- Strader, R., Lurmann, F. e Pandis, S., 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment* 33, 4849-4863.
- Stryer, L., 1995. *Biochemistry* (4th ed.) W. H. Freeman and Company, New York, 949 pp.
- Suzuki, Y., Kawakami, M. e Akasaka, K., 2001. ¹H NMR application for characterizing water-soluble organic compounds in urban atmospheric particles. *Environmental Science and Technology* 35, 2656-2664.
- Temesi, D., Molnar, A., Mészáros, E., Feczkó, T., Gelencsér, A., Kiss, G. e Krivacsy., Z., 2001. Size resolved chemical mass balance of aerosol particles over rural Hungary. *Atmospheric Environment* 35, 4347-4355.
- Turpin B. J. e Huntzicker J. J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment* 29A, 3527-3544.
- Turpin B. J., Saxena P. e Andrews E., 2000. Measuring particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34, 2983-3013.
- Twomey, S., 1991. Aerosols, clouds and radiation. *Atmospheric Environment* 25A, 2435-2442.
- United States Environmental Protection Agency, 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b) - METHOD TO-13A - Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, 78pp.
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P. e Koskentalo, T., 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 36, 3183-3193.
- Virkkula, A., Dingenen, R., Raes, F. e Hjorth, J., 1999. Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene, and β -pinene. *Journal of Geophysical Research* 104, 3569-3579.
- Wang, G., Huang, L., Gao, S., Gao., S e Wang, L., 2002. Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Najing, China. *Atmospheric Environment* 36, 1299-1307.
- Warneck, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, 2nd Ed. Academic Press, San Diego.
- Warscheid, B., e Hoffmann, T., 2001. On-line measurements of α -pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer. *Atmospheric Environment* 35, 2927-2940.
- Wauters, E., Vangaever, F., Sandra, R. e Verzele, M., 1979. Polar organic fraction of air particulate matter. *Journal of Chromatography* 170, 133-138.
- Wayne, R. P., 2000. *Chemistry of atmospheres*, 3rd Ed. University Press, Oxford, 776 pp.
- Weingartner, E., Baltensperger, U. e Burtscher, H., 1995. Growth and structural change of combustion aerosols at high relative humidity. *Environmental Science and Technology* 29, 2982-2986.
- Weingartner, E., Burtscher, H. e Baltensperger, U., 1997. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment* 31, 2311 - 2327.
- Wilson, A. S., 1995. *Plasticisers – Principles and practice*. University Press, Cambridge. 316 pp.

- Wingfors, H., Sjödin, A., Haglund, P. e Brorström-Lundén, E., 2001. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment* 35, 6361 - 6369.
- Winterhalter R., Neeb P., Grossmann, Kolloff A., Horie O. e Moortgat G., 1999. Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with b-pinene. *Journal of Atmospheric Chemistry* 35, 165-197.
- Wisthaler, A., Jensen, N. , Winterhalter, R. Lindinger , W. e Hjorth, J., 2001. Measurements of acetone and other gas phase product yields from the OH-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmospheric Environment* 35, 6181-6191.
- Wolff, G. T., Groblicki, P.J., Cadle, S. H. e Countess, R. J., 1982. Particulate carbon at various locations in the United States. In *Particulate carbon - Atmospheric life cycle*, Ed. G. T. Wolff e R. L Klimimisch, Plenum Press, New York, pp. 297-315.
- Wornat, M., Ledesma, E., Sandrowitz, A., Roth, M., Dawsey, S., Qiao, Y. -L. e Chen, W., 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons identified in soot extracts from domestic coal-burning stoves of Henan province, China. *Environmental Science and Technology* 35, 1943-1952.
- Yassaa, N., Meklati, B. e Cecinato, A., 2001. Chemical characteristics of organic aerosols in Algiers city area: influence of a manufacture plant. *Atmospheric Environment* 35, 6003-6013.
- Yokouchi Y. e Ambe Y., 1985. Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone. *Atmospheric Environment* 19, 1271-1276.
- Yokouchi Y. e Ambe Y., 1986. Characterization of polar organics in airborne particulate matter. *Atmospheric Environment* 20, 1727-1734.
- Yu J., Cocker D. R., Griffin R. J., Flagan R. C. e Seinfeld J. H., 1999. Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34, 207-258.
- Yu J., Flagan R. C. e Seinfeld J. H., 1998. Identification of products containing –COOH, -OH and –C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 32, 2357-2370.
- Yu, S., 2000. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review. *Atmospheric Research* 53, 185-217.
- Yunker, M., Macdonald, R., Vingarzan, R., Mitchell, R., Goyette, D. e Sylvestre, S., 2002. PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K., e Zebühr, Y., 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 2733 – 2743.
- Zdráhal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Clayes, M. e Maenhaut, W., 2002. Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations. *Environmental Science and Technology* 36, 747 – 753.
- Zheng M., Fang M., Wang F. e To K. L., 2000. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM2.5 aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 34, 2691-2702.
- Zheng M., Wan T. S. M., Fang M. e Wang F., 1997. Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong-Kong- Identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment* 31, 227- 237.
- Zheng, M., Cass, G., Schauer, J. e Edgerton, E., 2002. Source apportionment of PM2.5 in the Southeaster United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 36, 2361 – 2371.