

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM UM SÍTIO URBANO NO INVERNO DE 2023

Mariana Lima Calabro

Camila Novais Farias, Ariane Nostório da Silva

Prof.^a Dr^a Pérola de Castro Vasconcellos

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

marianalimacalabro@usp.br

Objetivos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos com cinco ou mais anéis aromáticos condensados, formados pela combustão incompleta da matéria orgânica em temperaturas elevadas (acima de 500°C) e sob baixas concentrações de oxigênio. Os mecanismos de formação dos HPA ainda não foram completamente elucidados, mas é conhecido que o perfil das emissões varia com a fonte de emissão (queima de biomassa, gasolina, diesel, emissões petrogênicas e outras) (YAN et al., 2019).

Estes poluentes representam uma preocupação para a saúde humana devido às suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas, o que justifica a importância do estudo e controle das emissões.

Os objetivos do trabalho foram determinar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados oxigenados e nitrados encontrados no material particulado atmosférico na cidade de São Paulo e, identificar as fontes de emissão através das razões diagnósticas.

Métodos e Procedimentos

A coleta dos filtros foi realizada de junho a agosto de 2023 (n=30), no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando um amostrador de alto volume para material particulado de diâmetro igual ou inferior a 2,5 µm (MP_{2,5}) e filtros de fibra de quartzo. Pedacos de 50 cm² dos filtros foram extraídos em três ciclos com 60 mL diclorometano por 20 minutos, em um sistema de agitação ultrassônica. Os extratos foram evaporados, secos sob fluxo de nitrogênio, e fracionados em uma coluna cromatográfica preenchida com 2,5 g de sílica gel. Uma primeira eluição foi realizada com 15 mL de *n*-hexano, para fins de obter os *n*-alcanos, e, uma segunda eluição com 15 mL de uma solução de diclorometano e acetona (2:1) para a obtenção dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados oxidados e nitrados (oxi-HPA e nitro-HPA, respectivamente). As frações resultantes foram concentradas e filtradas com filtro de teflon (poros de 0,22 µm). Para a determinação dos HPA e seus derivados utilizou-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectômetro de massas (GC-MS; Agilent) com monitoramento de íons selecionados.

Resultados

Os HPA de alta massa molecular apresentaram concentrações mais elevadas nas amostras coletadas em 2023, assim como observado em trabalhos anteriores (PEREIRA et al, 2017; SERAFEIM et al., 2023). Os compostos mais abundantes foram o Benzo(b)fluoranteno (BbF) (28%), o benzo(g,h,i)perileno (BPE) (17%) e o benzo(e)pireno (BeP) (11 %). Estes compostos são frequentemente encontrados em abundância em estudos realizados em túneis impactados por veículos leves. Além disso, o BPE é considerado um marcador da queima de gasolina (HAN et al., 2009).

As razões diagnósticas dos HPA foram calculadas para estimar os processos de emissão destes compostos (TOBISZEWSKI e NAMIESNIK, 2012). A razão BaP/(BaP+BeP) (mediana 0,4), que correlaciona o benzo(a)pireno e o benzo(e)pireno, indicou o envelhecimento das partículas, embora emissões recentes (BaP/(BaP+BeP) = 0,5) tenham sido observadas em oito das trinta amostras coletadas. As razões diagnósticas FLT/(FLT+PIR), que correlaciona fluoranteno e pireno, e BaA/(BaA+CRI), benzo(a)antraceno e criseno, (ambas com uma mediana igual a 0,4) indicaram a influência da queima de combustíveis fósseis. A razão IP/(IP+BPE), relacionando indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno, apresentou maior dispersão (variando de 0,1-0,6), indicando a influência de diferentes fontes (emissões petrogênicas, queima de combustíveis fósseis e de biomassa). Ainda assim, a maior parte das amostras apresentaram um perfil característico da queima de combustíveis fósseis (IP/(IP+BPE) entre 0,2 e 0,5).

O índice de benzo(a)pireno-equivalente (BaP-TEQ; *toxic equivalente quotient*) e o risco incremental ao longo da vida (ILCR, *incremental lifetime cancer risk*), que indicam o risco de câncer devido à exposição aos HPA

presentes no material particulado, foram calculados para avaliar o risco à saúde humana. Os valores de 1 ng m^{-3} (para o BaP-TEQ) e de 1×10^{-6} (para o ILCR), estabelecidos como limites seguros pela OMS, foram ultrapassados na maioria das amostras, indicando riscos.

Conclusões

O estudo mostrou a importância das emissões veiculares para as emissões de compostos policíclicos aromáticos na cidade de São Paulo. Os compostos de alta massa molecular, característicos das emissões de veículos leves foram os mais abundantes. O cálculo dos índices BaP-TEQ e ILCR indicaram o risco de câncer devido à exposição aos HPA presentes no material particulado.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES

Referências

- HAN, B. et al. (2009). Characterization of PM₁₀ fraction of road dust for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Anshan, China. *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, Issues 2–3, 30 October 2009, Pages 934-940.
- PEREIRA, G. M., et al (2017). Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 11943–11969.
- SERAFEIM, E. et al (2023). Oxidative potential of ambient PM_{2.5} from São Paulo, Brazil: Variations, associations with chemical components and source apportionment. *Atmospheric Environment*, v. 298, p. 119593, 1 abr. 2023.



TOBISZEWSKI, M. AND NAMIEŚNIK, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environmental Pollution*, 162, pp. 110–119.

YAN, D. et al. (2019) Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: A review. *Environmental Pollution*, v. 248, p. 804–814.