

Caracterização de compostos orgânicos em aerossóis coletados durante a estação seca em São Paulo (2019)

Thayná da Silva Santos

Guilherme Martins Pereira, Maria de Fátima Andrade

Pérola de Castro Vasconcellos

Instituto de Química/Universidade de São Paulo

thaynassantos@usp.br

Objetivos

Durante o período seco de 2019, foram coletadas amostras de material particulado com diâmetro aerodinâmico de até 2,5 μm no Campus Butantã da Universidade de São Paulo. Os objetivos deste estudo foram caracterizar os poluentes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nessas amostras com a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG - EM), avaliar a toxicidade das amostras com o uso do índice benzo(a)pireno-equivalente (BaP_{eq}), comparar as concentrações das espécies potencialmente carcinogênicas nos dias secos e úmidos e indicar as possíveis fontes de emissão a partir das razões diagnósticas dos HPA.

Métodos e Procedimentos

As amostras de material particulado foram extraídas com 80 mL de diclorometano em banho de ultrassom, em três ciclos. Os extratos foram fracionados em coluna cromatográfica com 1,5 g de sílica gel, com três eluições: a primeira (10 mL de hexano) carrega espécies alifáticas, a segunda (64%/36% hexano/tolueno) e a terceira (50%/50% hexano/diclorometano) carregam os HPA (Urban, 2014). Visando uma melhor recuperação, a segunda e a terceira fração foram coletadas em conjunto.

Os extratos fracionados foram concentrados por evaporação rotativa, filtrados, armazenados em frascos de 2 mL, secos e avolumados com 500 μL de hexano. Sua análise foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM).

Resultados

A mediana da concentração total de HPA nas amostras foi igual a 6,3 ng m^{-3} , inferior ao observado em outro estudo realizado em período seco no mesmo sítio em 2014 (Pereira *et al.*, 2017), o que pode ser explicado pela baixa precipitação e alta contribuição da queima de biomassa naquele ano. Na Figura 1, observa-se que a mediana do índice BaP_{eq} está abaixo do máximo recomendado pela Agência Europeia do Ambiente (1 ng m^{-3}). Apesar disso, 18 amostras ultrapassaram esse valor (40%).

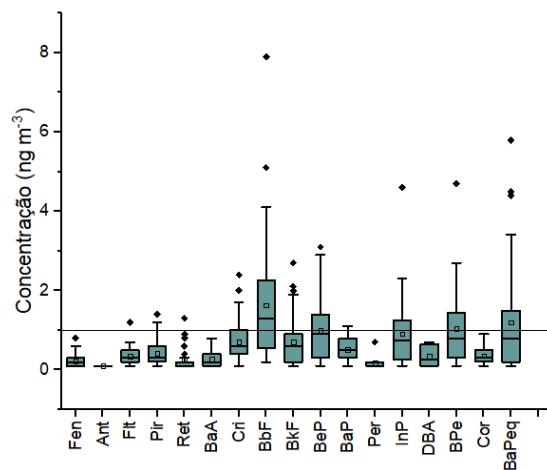


Figura 1. Concentrações dos HPA e índice BaP_{eq} nas amostras. A linha destacada indica a concentração limite recomendada para BaP_{eq} .

As amostras foram agrupadas entre as que foram coletadas em dias secos (umidade relativa mínima menor que 40%) e dias úmidos (umidade relativa mínima maior que 40%). Nos

dias úmidos, observaram-se menores concentrações dos HPA potencialmente carcinogênicos do que nos dias secos (Figura 2). Isso pode estar relacionado com a incidência de precipitação, que favorece a deposição úmida, e com a entrada da brisa marítima, que favorece a dispersão dos poluentes (Freitas *et al.*, 2007).

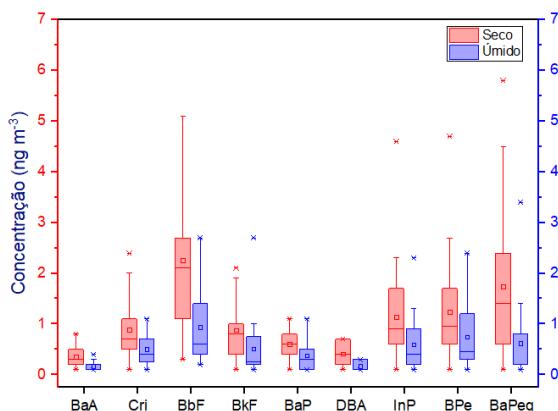


Figura 2. Concentração dos HPA carcinogênicos e índice BaP_{eq} em dias secos e úmidos.

As razões diagnósticas foram semelhantes nos dias secos e úmidos, demonstrando que, em ambos casos, as fontes de emissão predominantes eram similares. A razão diagnóstica entre os isômeros BaP e BeP variou ao longo dos dias, com mediana inferior a 0,5, indicando envelhecimento das partículas por fotólise devido à incidência de radiação solar (Tobiszewski *et al.*, 2012), que pode ocorrer após o acúmulo de partículas em períodos de estiagem. As razões Flt/(Flt+Pir) (entre 0,4 e 0,5), InP/(InP+BgP) (entre 0,2 e 0,5) e BaA/(BaA+Cri) (entre 0,2 e 0,35) indicam fontes veiculares e emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis (Akyüz *et al.*, 2010).

Tabela 1. Razões diagnósticas dos HPA.

Razão diagnóstica	Seco		Úmido	
	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx	Mediana
Bap/(BaP+BeP)	0,2 - 0,5	0,3	0,1 - 0,4	0,3
Flt/(Flt+Pir)	0,3 - 0,5	0,4	0,4 - 0,5	0,4
InP/(InP+BPe)	0,4 - 0,6	0,5	0,4 - 0,6	0,5
BaA/(BaA+Cri)	0,2 - 0,5	0,3	0,1 - 0,4	0,2

Conclusões

As amostras coletadas em São Paulo durante o período seco de 2019 apresentaram valores medianos de concentração de HPA inferiores ao determinado em um estudo realizado em 2014, o que pode ser explicado pelas diferentes condições meteorológicas e a influência da queima de biomassa naquele ano. A mediana da toxicidade dada em termos de BaP_{eq} ficou abaixo do máximo recomendado (1 ng m⁻³), porém ultrapassou esse valor em dias secos; nesses dias, as concentrações dos HPA potencialmente carcinogênicos foram mais elevadas em relação aos dias úmidos, o que está relacionado à menor dispersão de poluentes em dias mais secos. As razões diagnósticas foram similares em dias secos e úmidos, e indicaram que, majoritariamente, as amostras foram envelhecidas por fotólise, e que as fontes de emissão predominantes foram pirogênicas (queima de combustíveis fósseis) e veiculares.

Referências Bibliográficas

- AKYÜZ, Mehmet *et al.* Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the total environment*, v. 408, n. 22, p. 5550-5558, 2010.
- FREITAS,, E.D., Rozoff, C.M., Cotton, W.R. et al. Interactions of an urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Boundary-Layer Meteorol*, p. 43–65, 2007.
- PEREIRA, Guilherme Martins *et al.* Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 17, n. 19, p. 11943-11969, 2017.
- TOBISZEWSKI, Marek *et al.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution*, v. 162, p. 110-119, 2012.
- URBAN, Roberta Cerasi. Material particulado de regiões canavieiras: caracterização química, identificação de marcadores, implicações ambientais e na saúde. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.