

Área do conhecimento: 1.06.04 – Química / Química Analítica.

DETERMINAÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS (ALCANOS E NITRO-HPA) COLETADOS NA FLORESTA AMAZÔNICA

Henrique P. C. Carvalho¹, Sofia E. Caumo¹, Prof^a Pérola C. Vasconcellos¹ (Orientadora)

1. Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP

Resumo:

A Floresta Amazônica tem sido afetada negativamente pelos desmatamentos e pelas emissões de queima de biomassa. A cidade de Porto Velho, localizada no estado de Rondônia, encontra-se no trajeto de dispersão de poluentes provenientes da área do arco do desmatamento da Amazônia brasileira.

O presente estudo tem como objetivo identificar e quantificar os derivados nitrados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (nitro-HPA) e os *n*-alcanos presentes nas amostras de material particulado com diâmetro menor e inferior a 10 µm (MP₁₀). O MP₁₀ foi coletado em filtros de fibra de quartzo usando um amostrador de grande volume.

A extração do material orgânico foi feita por banho ultrassônico e, em seguida, o extrato foi fracionado. As frações de nitro-HPA e *n*-alcanos foram identificadas e quantificadas pelo cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas. Os resultados desta pesquisa fornecem dados para a caracterização química dos poluentes emitidos pela queima de biomassa na região.

Palavras-chave:

Nitro-HPA; *n*-alcanos; Amazônia.

Apoio financeiro:

FAPESP.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:

USP.

Introdução:

A poluição atmosférica tem sido alvo de preocupação em todas as nações. Os poluentes podem ser emitidos por diferentes fontes, mas grande parte dos trabalhos existentes na literatura tem investigado os efeitos ocasionados por emissões veiculares e industriais.

Dentre os inúmeros poluentes atmosféricos, destaca-se o material particulado (MP) por ser uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, que varia em tamanho, composição e origem.

Os alcanos são emitidos para a atmosfera por fontes naturais e antrópicas, e são encontrados em aerossóis coletados em áreas marítimas, urbanas, florestais e remotas. É de conhecimento que o perfil de distribuição dos alcanos derivados de fontes biológicas mostra a predominância de alcanos com número ímpar de carbono, enquanto que aqueles derivados dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão) mostram o perfil sem a distribuição ímpar-par dos carbonos. Em função disto, os alcanos têm sido usados para explicar a origem dos aerossóis atmosféricos orgânicos.

Toda substância orgânica que contém átomos de C e H produz uma quantidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Em áreas urbanas, são inteiramente oriundos de fontes antrópicas. As atividades industriais, incineradores de lixo, refinamento de petróleo, produção de asfalto e correlatas são fontes urbanas de emissão. Outra fonte que contribui para a emissão de HPA é a queima de biomassa como aquela frequentemente verificada em regiões tropicais.

As reações fotoquímicas de HPA na atmosfera podem ainda resultar em derivados altamente mutagênicos e/ou carcinogênicos como os nitro e os oxi-HPA que também são emitidos por uma variedade de fontes. Em virtude do seu caráter lipofílico, essas substâncias podem ser absorvidas pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídas pelo organismo.

O objetivo do trabalho é determinar os alcanos e os nitro-HPA de amostras atmosféricas coletadas na Floresta Amazônica.

Metodologia:

As amostras foram coletadas em uma reserva florestal de 2 mil ha distante 5 km da cidade de Porto Velho, dentro da Floresta Amazônica. Dentro da reserva é proibido o tráfego de automóveis. Segundo dados da estação automática de Porto Velho (INMET, 2016), a temperatura no período de amostragem variou entre 17°C (08/06/2012) e 31°C (12/05/2012). A umidade do ar ficou na faixa de 58-96%. A precipitação média foi de 10 mm.

Os filtros de fibra de quartzo (20 x 25 cm) passaram por uma etapa prévia de limpeza em mufla à 600°C por 6 h. A amostragem foi realizada entre abril e junho de 2012, usando amostrador de grande volume (Hi-Vol) (1,13 m³/min) para coleta de material particulado de diâmetro igual e inferior a 10 µm (MP₁₀) (Fig. 1). Cada amostragem durou 72 h, obtendo 24 amostras. Dessas, 5 amostras eram filtros brancos e foram analisadas para verificar a exatidão do método (averiguar a presença de contaminantes obtidos em alguma etapa e atestar a eficiência da etapa de limpeza). Após cada coleta de MP₁₀, os filtros foram dobrados, envoltos em papel alumínio, colocados em sacos plásticos e mantidos sob refrigeração.



Figura 1 – Amostrador de grande volume. No canto superior direito está o compartimento onde o filtro de fibra de quartzo é posicionado e no canto inferior direito está o filtro após amostragem.

Os filtros foram recortados em circunferência de 47 mm de diâmetro e extraídos em sonicator usando diclorometano (DCM) como solvente em 3 ciclos de 20 minutos. Então os extratos foram transferidos para balões volumétricos e secados em rotaevaporador.

Para o fracionamento, foi utilizada uma coluna cromatográfica contendo 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina (Fig. 2) purificados previamente em mufla à 400°C por 4 h. Os extratos foram dissolvidos em *n*-hexano para serem aplicados na coluna.

Para a separação dos alcanos utilizou-se um eluente contendo *n*-hexano; para a

separação dos HPA e derivados utilizou-se outro eluente contendo uma mistura (1:1) de *n*-hexano e DCM. Após a diminuição do volume por meio de secagem em capela, as frações são filtradas usando filtro Millipore (0,22 mm) e os poluentes são determinadas por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM).



Figura 2 – Fracionamento em coluna cromatográfica de sílica e alumina.

Resultados e Discussão:

Os *n*-alcanos permitem aferir fontes de emissão de MP. Nesse estudo, foram determinados os alcanos entre C₂₀ a C₃₅ e os ramificados pristano e fitano. Sua distribuição ímpar-par, com predominância dos homólogos ímpares (Fig. 3) indica as fontes biogênicas.

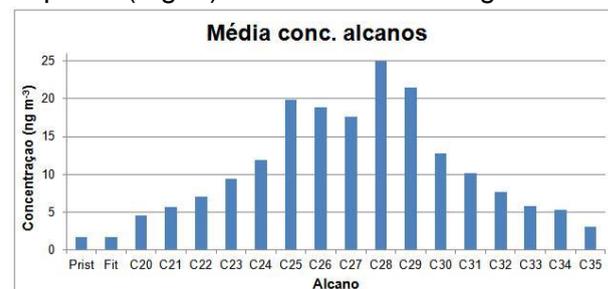


Figura 3 – Gráfico de concentração média (ng m⁻³).

O C_{máx} (alcano de maior concentração) encontrado foi C₂₈, indicando grande influência de emissões petrogênicas, considerando que a região sofre com as queimadas antrópicas que utilizam combustíveis fósseis para iniciar a queimada. O IPC (Índice de Preferência de

Carbono) é um parâmetro utilizado para indicar qual a origem dos *n*-alcanos. O valor obtido foi 1, indicando influência antrópica.

Outro cálculo efetuado indicou os *n*-alcanos de cera (NAC%) que determina a porcentagem de alcanos biogênicos. A porcentagem de 3,8% denota baixa influência de emissões biogênicas quando comparadas à antrópicas.

A figura 4 apresenta a distribuição média dos nitro-HPA no sítio de amostragem. A razão [2-Flu/2-Pyr] de 0,67 indica que a nitração dos HPA pireno e fluoranteno foi majoritariamente causada por radicais OH.

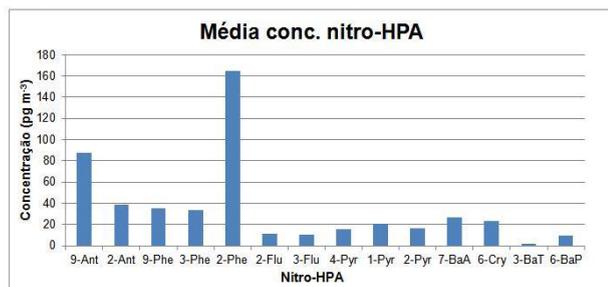


Figura 4 – Gráfico de concentração média (pg m⁻³).

Conclusões:

As razões diagnósticas aplicadas aos alcanos sugerem fontes de origem biogênica e antrópica (queima de biomassa, emissão natural de plantas, queima de combustíveis fósseis).

Em relação aos nitro-HPA, a relação entre 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno mostra que as emissões dos HPA das queimadas e atividades antrópicas propiciam reações fotoquímicas com formação de compostos mutagênicos.

Referências bibliográficas

DO CARMO, C.N., HACON, S., MOURÃO, D., LOUZANO, F., LONGO, K., FREITAS, S., ARTAXO, P., 2009. **Queima de biomassa e doenças respiratórias na região Amazônica: uma aplicação de modelos aditivos generalizados**. XLI SBPO 2009 – Pesquisa Operacional na Gestão do Conhecimento, p. 1472 – 1477.

WHO, 2003. **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide**, p. 98.

VASCONCELLOS, P. C., SOUZA, D. Z., ÁVILA, S. G., ARAÚJO, M. P., NAOTO, E., NASCIMENTO, K. H., CAVALCANTE, F. S., DOS SANTOS, M., SMICHOWSKI, P., BEHRENTZ, E., 2011. **Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities**. Atmospheric

Environment 45, 5770 – 5777.

VASCONCELLOS, P. C., SOUZA, D. Z., MAGALHÃES, D., DA ROCHA, G. O., 2011. **Seasonal variation of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in PM₁₀ samples collected at urban sites of São Paulo State, Brazil**. Water, Air and Soil Pollution 222, 325 – 336.

GAGA, E.O., ARI, A., DOGEROGLU, T., CAKIRCA, E.E., MACHIN, N.E., 2012. **Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation**. Journal of Environmental Monitoring 14, 2219 – 2229.

ALVES, N.O., BRITO, J., CAUMO, S., ARANA, A., HACON, S.S., ARTAXO, P., HILLAMO, R., TEINILÄ, K., MEDEIROS, S. R. B., VASCONCELLOS, P. C. 2015. **Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment**. Atmospheric Environment 120, 277 – 285.

SIMONEIT, B. R. T., 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.

CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., ZACCHEI, P., MIGUEL, A.H., VASCONCELLOS, P.C., 1996. **Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere**. Journal of Geophysical Research 101, 19567 – 19581.