

ANÁLISE DA COMPONENTE ORGÂNICA DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS RECOLHIDOS NA CIDADE DE ÉVORA

LÚCIA TOBIAS^{1,2}, CRISTINA DIAS¹, NICK SCHIAVON¹, FRANK WAGNER²

¹HERCULES – Herança Cultural, Estudos e Salvaguarda, Universidade de Évora, 7000-809

Évora, Portugal, lucia.nsvt@gmail.com

²Centro de Geofísica, Universidade de Évora, 7000-671

Évora, Portugal, lucia.nsvt@gmail.com



Introdução

Os aerossóis atmosféricos são partículas líquidas ou sólidas suspensas na atmosfera. Estas partículas influenciam a atmosfera e desempenham um papel importante no clima, na qualidade do ar e na saúde humana.

Estudos relacionados com a componente orgânica das partículas de aerossóis têm vindo a aumentar nos últimos tempos, uma vez que compostos tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), compostos organoclorados, como pesticidas e bifenilos policlorados (PCBs), entre outros, apresentam grande impacto ambiental e envolvem riscos para a saúde [1]. Vários estudos relativos à composição da fracção orgânica foram realizados em Portugal, embora nenhum deles tenha sido desenvolvido na região do Alentejo, Portugal[2].

Este trabalho pretende identificar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em amostras de aerossóis atmosféricos. Estes compostos são considerados poluentes orgânicos de grande persistência ambiental, envolvendo riscos para a saúde humana e para o meio ambiente. Podem ser emitidos a partir de fontes naturais: emissões vulcânicas, integrantes naturais do petróleo e carvão, queima espontânea de florestas; ou a partir de fontes antropogénicas (representando 90% das emissões totais): combustão incompleta de material orgânico, emissão de gases (motores de veículos, fumo de tabaco, cozinhados), incineração de resíduos domésticos e industriais, entre outras.

Devido às suas propriedades tóxicas, cancerígenas e mutagénicas, podem causar graves problemas de saúde, quando as populações são expostas de forma prolongada a níveis elevados destes poluentes.

Experimental

Amostragem

Amostras de aerossóis atmosféricos foram recolhidas na plataforma observatória do Centro de Geofísica (Universidade de Évora) durante duas campanhas intensivas, correspondendo a dois períodos sazonais: mês de Agosto de 2011 e mês de Fevereiro de 2012. A amostragem realizada foi do tipo activa através de um "Cascate Impactor" e de uma bomba de vácuo em filtros de quartzo, durante períodos de 24h.



Extração das Amostras

Foram testadas duas técnicas de extração: *Liquid Extraction* (PLE) e extração por ultrassons.

- **Extração por PLE:** Os filtros foram triturados com auxílio de azoto líquido, misturados com terra de diatomáceas e empacotados numa célula de PLE de 10mL. Condições do método: efetuaram-se dois ciclos de extração a temperatura de 150°C durante 10 minutos. O solvente de extração usado foi o diclorometano:metanol (2:1). O volume de descarga foi de 60% e o tempo de purga de 100s.

- **Extração por ultrassons:** Os filtros triturados com azoto líquido foram colocadas no ultrassons durante 15min com 10.0 mL de solvente de extração diclorometano:metanol (2:1). Seguidamente foram centrifugadas e recolhido o sobrenadante. O resíduo obtido resultante da centrifugação foi submetido a nova extração. O resíduo das duas extrações foi combinado.

Todas as amostras foram concentradas no rotavapor para evaporação do solvente. O extrato obtido foi redissolvido em 1.0mL de diclorometano:metanol (2:1) e analisado por Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrómetro de Massa (GC-MS).

Identificação de PAHs por GC-MS

A mistura de padrões de PAHs e as amostras extraídas foram injetadas no GC-MS modelo QP2010 Plus (Shimadzu). A coluna usada foi uma ZB-5HT: 15m de comprimento, 0.25 mm I.D e 0.10µm.

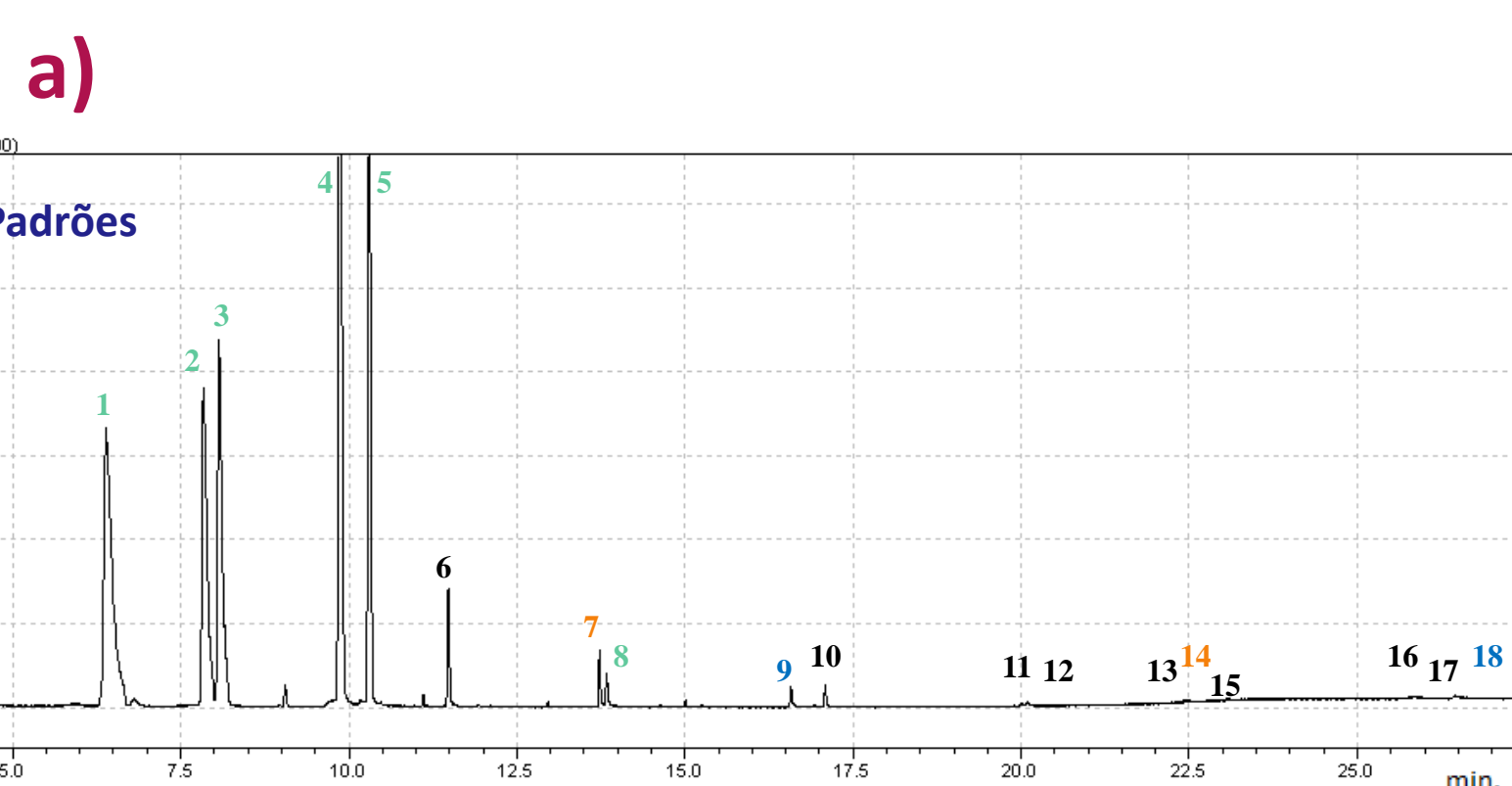
- **Condições do método:** A temperatura da corrida cromatográfica iniciou-se a 80°C mantendo-se durante 1 minuto. Após esse tempo foi elevada até 290°C a uma taxa de 10°C/min. Quando atingiu 290°C subiu a uma taxa de 15°C/min até à temperatura final de 300°C, onde permaneceu durante 15 minutos.

- **Outros parâmetros:** A temperatura do injetor foi de 250°C e utilizou-se o modo split: splitless 1:100. O fluxo de injeção foi de 1.5mL/min.



Resultados

Otimização do método de extração e Identificação dos PAHs em amostras de aerossóis de Évora



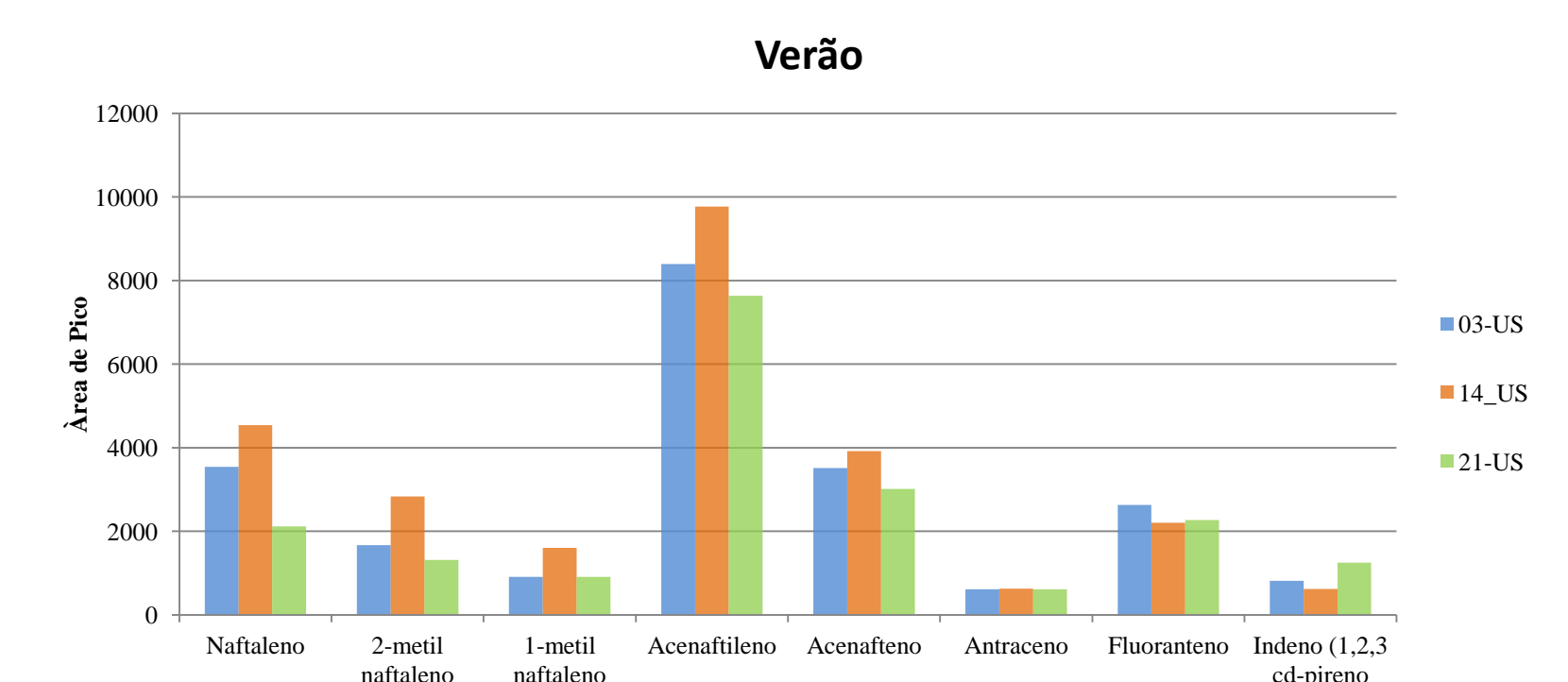
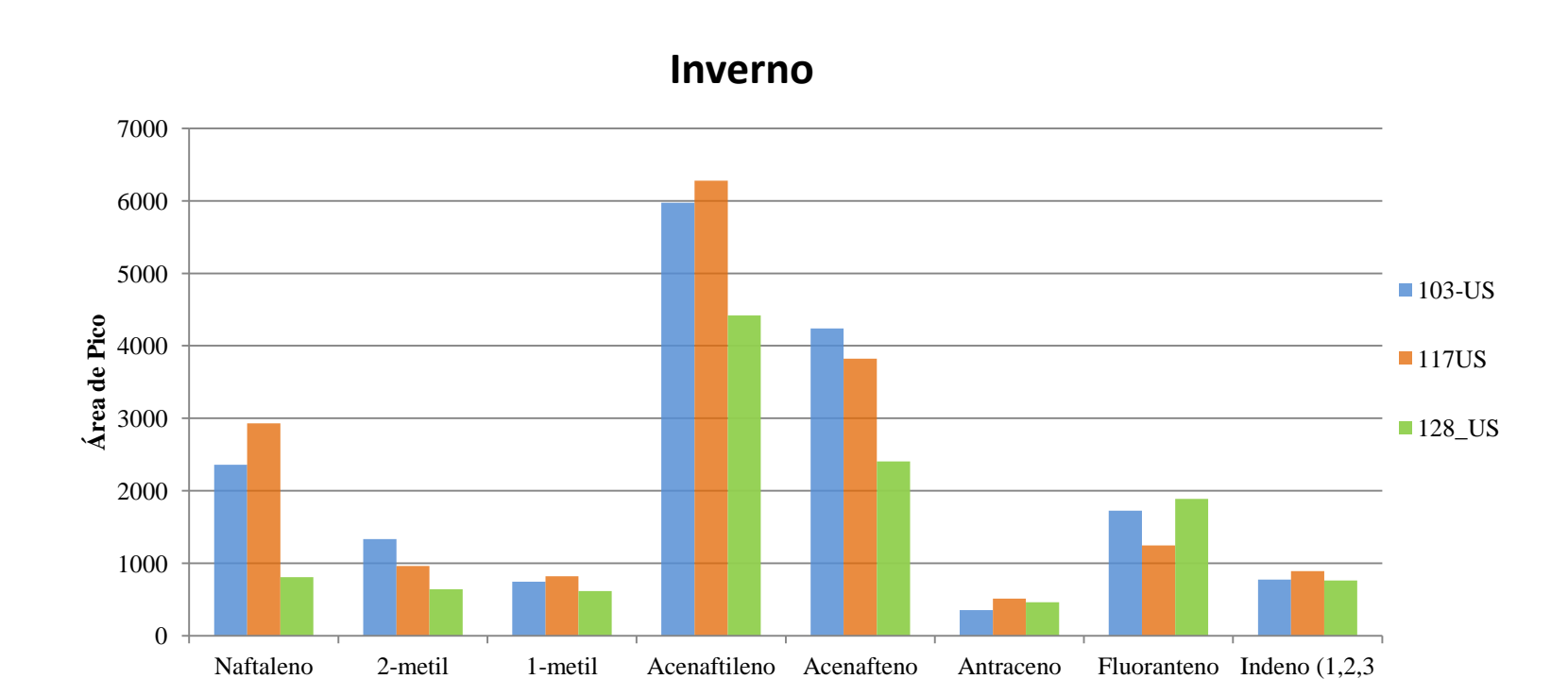
Pico	m/z	Tempo de Retenção (min)	Composto
1	128	6.388	Naftaleno
2	142	7.843	2-metil Naftaleno
3	142	8.072	1-metil naftaleno
4	152	9.861	Acenaftileno
5	154	10.298	Acenafteno
6	166	11.481	Fluoreno
7	178	13.728	Fenantreno
8	178	13.855	Antraceno
9	202	16.575	Fluoranteno
10	202	17.085	Pireno
11	228	20.008	Benzo (a) antraceno
12	228	20.100	Criseno
13	252	22.417	Benzo (k) fluoranteno
14	252	22.464	Benzo (b) fluoranteno
15	252	23.040	Benzo (a) pireno
16	278	25.72	Benzo (g, h, i) perileno
17	276	25.817	Dibenzo(a, h) antraceno
18	276	26.45	Indeno (1, 2, 3-cd) pireno

✓ A mistura de padrões de PAHs foi separada por GC-MS, cromatograma a), e os diferentes compostos identificados como mostra a tabela apresentada.

✓ Comparando a técnica de extração por PLE e a técnica de extração por ultrassons, verificou-se que a técnica de PLE permitiu a extração de maior número de compostos orgânicos quando comparada com a técnica de ultrassons.

✓ No entanto, para identificar especificamente os PAHs, as amostras foram injetadas em modo SIM e por comparação com os tempos de retenção de cada um dos padrões e a respetiva m/z.

✓ Pela comparação das duas técnicas, a identificação de PAHs nas amostras foi melhor sucedida pela técnica de ultrassons, identificando-se quatro compostos no cromatograma b) (picos 7, 9, 14 e 18) e oito compostos no cromatograma c) (picos 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 e 18).



✓ Foi realizado um estudo preliminar extraído pela técnica de ultrassons seis amostras correspondentes à época de Verão e à época de Inverno.

✓ Pela análise dos gráficos verifica-se que foram identificados os mesmos PAHs nas duas épocas sazonais distintas.

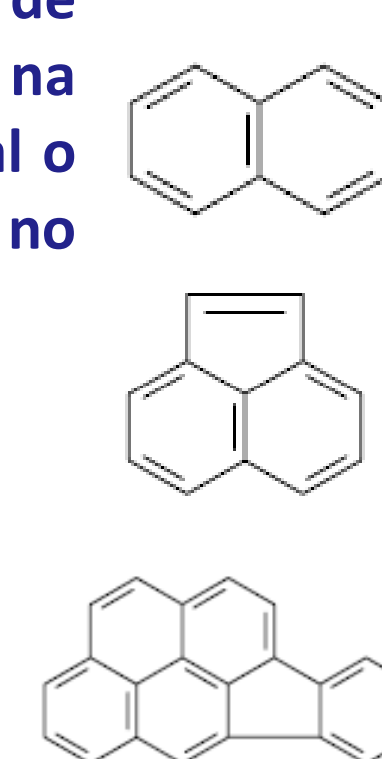
✓ A análise dos gráficos sugere que os compostos com maior área do pico cromatográfico (maior concentração) são o acenaftileno, seguido do acenafteno e do naftaleno.

✓ Estes PAHs são considerados os menos problemáticos em termos de persistência ambiental, possuindo menos anéis na sua estrutura e menor relação direta com fontes antropogénicas de poluição.

✓ O naftaleno é indicador de síntese natural destes compostos, podendo ser encontrado no metabolismo secundário de algumas plantas.

✓ O indeno (1, 2, 3 cd-pireno) é o composto identificado que constitui maior alerta para a saúde devido à sua estrutura de seis anéis benzénicos. No entanto este composto é um dos que é detetado em menor quantidade.

✓ Uma das possíveis razões que explica o melhor resultado da técnica de ultrassons pode estar relacionado com a temperatura mais elevada utilizada na técnica de PLE que levará à perda dos compostos mais voláteis, razão pela qual o naftaleno, 2-metil naftaleno, 1-metil naftaleno, acenaftileno, aparecem só no cromatograma referente à técnica de ultrassons.



Conclusões

✓ A técnica de extração por ultrassons apresentou maior sucesso na identificação de PAHs por GC-MS, permitindo identificar maior número de PAHs que a técnica de extração por PLE.

✓ Um estudo preliminar revelou que os principais PAHs que estão presentes nas amostras de aerossóis estudadas são os que constituem menor alerta para o ambiente e para a saúde, estando alguns deles relacionados com emissão por fontes naturais.

Agradecimentos

• "Aerosol composition in Southwestern Iberia: properties and sources" (PTDC/AAC-CLI/104925/2008), co-financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia e pelo FEDER através do programa COMPETE.

• Os autores agradecem ao Prof. Dr. Marco Gomes da Silva da Universidade Nova de Lisboa o apoio dado na implementação da metodologia analítica.

Referências Bibliográficas

[1] Tobiszewski, M., Namiesnik, M. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, Environmental Pollution, 162, 110-119.

[2] Pio, C., Alves, C., Duarte, C. (2008). Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area, Atmospheric Environment 35, 1365-1375.

[3] Alves, C., Pio, C., Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas, Atmospheric Environment, 35.