

Análisis de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA) en material particulado en la atmosfera de Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil

Murilo de Oliveira Souza^{1,2}; Rodrigo Stellet Ferreira²; Camila Ramos de Oliveira Nunes^{1,2}; Maria Cristina Canela²

¹ Instituto Federal Fluminense – campus Itaperuna

² Laboratório de Ciências Químicas – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

El aumento de los niveles de contaminación atmosférica es motivo de gran preocupación mundial pues hay un creciente número de enfermedades respiratorias en la población asociadas a presencia de contaminantes en el aire, principalmente en los locales con mayores índices de contaminación. Una clase de compuestos contaminantes atmosféricos que han recibido mucha atención en los últimos años ha sido la clase de los compuestos orgánicos semi-volátiles, en especial los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA). Los HPA son compuestos químicos semi-volátiles y están formados, por no mínimo dos anillos aromáticos condensados y que pueden ser formados por seis o cinco carbonos (JAMHARI et al., 2014; KATSOYIANNIS et al., 2012). En la atmósfera, estos compuestos se encuentran en la fase gaseosa y asociado al material particulado. Los HPA formados por 2 o 3 anillos aromáticos son más volátiles y más abundantes en la fase gaseosa. Ya los con más de 5 anillos son menos volátiles y se adsorban en las partículas atmosféricas, por lo que se encuentran en mayor cantidad en la fase sólida (CASTRO, 2010; HANEDAR et al., 2011).

Los HPA son considerados uno de los contaminantes orgánicos más comunes y hay informes de sus efectos carcinogénicos y mutagénicos en diversas matrices ambientales. El aumento del peso molecular de un HPA genera el aumento de su carcinogenicidad y la disminución de su toxicidad aguda (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013; RATOLA et al., 2006). Por ser compuestos orgánicos persistentes, semi-volátiles y poseer altos valores de tiempos de vida media, permanecen en el ambiente por largos períodos de tiempo, causando una amplia distribución por el planeta (CALLÉN et al., 2013; RATOLA et al., 2006). Los HPA asociados con material particulado, en su mayoría, son reconocidos como carcinogénicos (HANEDAR et al., 2011).

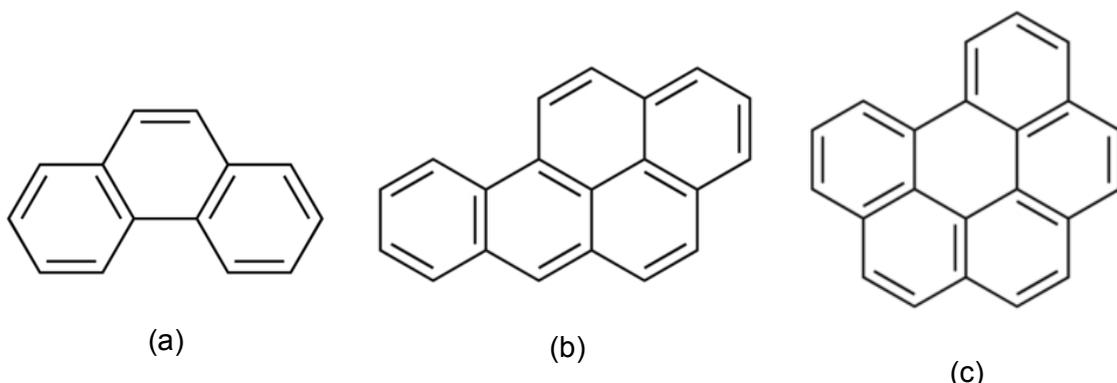


Figura 1. Ejemplos de HPA: (a) fenantreno; (b) benzo[a]pireno; (c) benzo[ghi]piroleno.

Los HPA proceden tanto de fuentes naturales (incendios forestales y erupciones volcánicas) como de fuentes antropogénicas (proceso de pirólisis de la materia orgánica,

combustión incompleta de combustibles fósiles, producción industrial, etc.). Sin embargo, las fuentes antropogénicas son las principales productoras de HPA, con mayores concentraciones en regiones de tráfico intenso y donde la dispersión de contaminantes atmosféricos es escasa. La mayoría de los HPA relacionados con la carcinogénesis procede de la salida de vehículos (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013; HANEDAR et al., 2011; JAMHARI et al., 2014).

En la legislación brasileña, los HPA están dentro de la clase de hidrocarburos totales y no tienen valores límites propios, a diferencia de otros países que han desarrollado legislación específica para los HPA. Para la *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), el límite establecido de HPA para evitar efectos en la salud humana es de $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ (ATSDR; U.S. EPA, 1995). Para la Directiva de la Unión Europea, el límite establecido es para el benzo[a]pireno, 1 ng m^{-3} para la fracción total de material particulado menor que $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}), en un período de un año. El Reino Unido adopta un valor límite de $0,25 \text{ ng m}^{-3}$ para el benzo[a]pireno y los Países Bajos, 5 ng m^{-3} (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Los HPA también provienen de los incendios forestales y de la quema de la biomasa de las plantaciones. Una práctica muy común en regiones donde hay plantación de caña de azúcar es la quemada antes de la cosecha, para que el corte pueda ser manual. Estas quemadas, además de liberar mucho humo, también aumentan la concentración de material particulado en la atmósfera. En las regiones que adoptan ese tipo de agricultura hay una tendencia a tener una mayor cantidad de HPA (entre otros contaminantes) en su atmósfera.

La ciudad de Campos dos Goytacazes que, en el año 2016, comportaba 53% del área plantada de caña (30000 ha) en todo el estado de Rio de Janeiro, Brazil (IBGE, 2016), sigue la práctica de la quema pre-cosecha en las plantaciones de caña (menor frecuencia que en el pasado) y esto causa el aumento de la concentración de material particulado en la región y, con ello, puede aumentar la concentración de HPA adsorbidos a este material. Las quemadas son realizadas para destruir hojas afiladas y ahuyentar y/o matar animales venenosos que estén en la plantación y aumentar la seguridad del trabajador. La quema también posee un motivo económico porque evapora el agua en la caña, aumentando así, el contenido de azúcar. En general el período de quema comienza en mayo y termina en noviembre (GODOI et al., 2004).

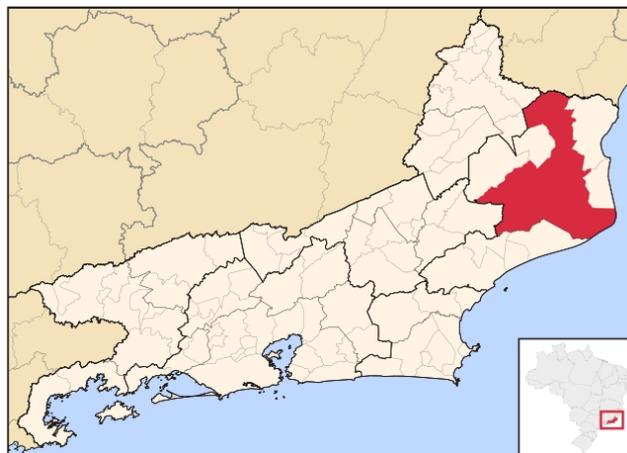


Figura 2. Ubicación de Campos dos Goytacazes en el estado de Rio de Janeiro, Brasil.

Delante de la falta de estudios orientados a análisis de HPA en material

particulado procedentes de la caña de azúcar en la región de la ciudad de Campos dos Goytacazes, el objetivo de este trabajo es evaluar la presencia y concentración de estos compuestos en la atmósfera externa en el *campus* de la Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) situada en la ciudad de Campos. El estudio también objetiva utilizar extracción por sonda de ultrasonido con parámetros optimizados con el uso de planeamiento de experimentos.

3.1. Colectas de material particulado

Las colectas de material particulado se realizaron en el patio del Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) de la UENF utilizando un muestreador de alto volumen (*Hivol*, del inglés *High Volume*) con cabeza colectora dimensionada para material particulado de 10 μm de diámetro (MP_{10}) (ECO-HVS3000-02, Ecotech). Las colectas fueron realizadas con 24 horas de duración, con flujo de muestreo igual a $67,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, resultando en un volumen total de aire recogido de $1627,2 \text{ m}^3$. El material particulado fue recolectado en filtro de fibra de vidrio con dimensiones de $254 \times 203 \text{ mm}$ previamente tratados y pesados según JAMHARI et al. (2014). Después de las colectas, los filtros fueron envueltos en papel aluminio dentro de bolsas plásticas selladas y almacenadas en nevera hasta extracción. Las colectas fueron realizadas en los meses de abril (mes pre-cosecha), mayo (mes de transición) y agosto (mes de cosecha) del año 2017.

La extracción de los filtros fue realizada en sonda de ultrasonido (DESRUPTOR Eco-Sonics, Ultronique). Los filtros con las muestras fueron cortados en cuatro partes y cada una de las partes fue extraída individualmente. Las colectas de abril y mayo fueron analizadas juntando los cuatro extractos de las cuatro partes, ya que estos meses no se esperaba una gran concentración de HPA debido a ser meses anteriores a la cosecha. Los filtros de agosto fueron analizados individualmente y las concentraciones finales fueron obtenidas sumando las masas de los HPA en cada cuarto del filtro. Después de la extracción, el disolvente fue transferido para un matraz esférico y concentrado en evaporador rotativo al vacío. Después de la evaporación, el matraz fue lavado con el mismo disolvente y transferido a un *vial*. El extracto en el *vial* se concentró en flujo de gas nitrógeno y fue adicionado solución de patrón interno (*para-terfenilo*) en hexano de concentración $8 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$, que resultó en un volumen de $250 \mu\text{L}$.

Las muestras fueron analizadas en cromatógrafo de gas acoplado a espectrómetro de masas (CG-EM-Q Plus, Shimadzu) en los modos *Scan* y SIM (*Selective Ions Monitoring*) en las condiciones cromatográficas adaptadas de RATOLA et al. (2006). Los HPA analizados fueron cuantificados con ayuda de curva analítica construida a partir de un patrón con mezcla de trece compuestos (Tabla 1).

Tabla 1. Compuestos analizados y sus respectivos tiempos de retención y iones de monitoreo.

Compuesto	Abreviatura	TR (min)	Ion de Cuantificación	Ion de Confirmación
Acenaftileno	ACY	7,31	152	76, 151

Fluoreno	FLU	8,93	166	164, 165
Fenantreno	PHE	11,88	178	89
Antraceno	ANT	12,09	178	89
Pireno	PYR	17,96	202	101, 200
Benzo[a]antraceno	BaA	23,39	228	114, 226
Criseno	CHR	23,59	228	114, 226
Benzo[b]fluoranteno	BbF	29,47	252	126, 250
Benzo[k]fluoranteno	BkF	29,64	252	126, 250
Benzo[a]pireno	BaP	31,29	252	126, 250
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IcdP	37,29	276	227, 138
Dibenzo[ah]antraceno	DahA	37,53	278	279, 139
Benzo[ghi]piroleno	BghiP	38,57	276	138

3.2. Planeamiento de experimentos

Para optimizar el proceso de extracción de HPA en filtro de fibra de vidrio utilizando sonda de ultrasonido se realizó un planeamiento experimental ²³ para definir las mejores condiciones de extracción. El planeamiento experimental tiene en cuenta las variables de su proceso con niveles definidos (altos y bajos) (Tabla 2). El 3 representa las variables a ser consideradas, que en este caso son: Tiempo de sonicación – V₁; Potencia del equipo – V₂; Volumen de disolvente – V₃), y el 2 representa los niveles definidos de cada variable (-1 y +1) (SOUZA et al., 2017). La Tabla 3b relaciona las variables y los niveles involucrados en el proceso de extracción. Los experimentos se realizaron contaminando ¼ de filtro con un volumen de patrón para que al ser resuspendido e inyectado resultara en una concentración final de 10 ng µL⁻¹ de cada HPA. Los análisis de los datos se realizaron utilizando la razón de las áreas de recuperación de los HPA y el área del patrón interno.

Tabla 2. Dominio experimental del planeamiento.

Nivel	V ₁ (min)	V ₂ (W)	V ₃ (mL)
-1	3	150	50
+1	9	350	90

Tabla 3. Condiciones de los experimentos

Var.	Experimentos							
	01	02	03	04	05	06	07	08
V ₁	-	+	-	+	-	+	-	+
V ₂	-	-	+	+	-	-	+	+
V ₃	-	-	-	-	+	+	+	+

4.1. Planeamiento de experimentos

Los resultados del *Planeamiento de experimentos* proporcionaron los datos necesarios para determinar la significancia de las tres variables – tiempo, potencia y volumen – (X_1 , X_2 , X_3) de sus interacciones (X_{12} , X_{13} , X_{23} , X_{123}). Las variables y/o interacciones se definen como significativas cuando el valor calculado de su respectivo efecto comparado con el error del efecto multiplicado por el t de *student* ($E_{ef} \times t_8(2,306) = 1,262$) resulta en un intervalo de confianza que no incluye el cero. Estos resultados ayudan a generar el gráfico de Paretos enseñados en la Figura 3.

Figura 3. Representación gráfica de la significancia de las variables y sus interacciones en el planeamiento experimental 2^3 .

Como se puede observar en la Figura 4, ninguna de las variables o interacciones se mostró significativa, hecho que puede ser explicado por la posible robustez del equipo de extracción, lo que hace que el mismo no influya en el proceso de extracción, independiente de las condiciones aplicadas: tiempo de sonicación, potencia del equipo o volumen de disolvente utilizado. Así, se definió una condición de extracción visando economía de tiempo y recursos, fijando las variables en: 3 minutos de sonicación; 150 W de potencia; 50 ml de disolvente.

4.2. Validación

La validación de un método analítico es fundamental para determinar la calidad de sus mediciones químicas, evaluando la confiabilidad, comparabilidad y trazabilidad de los resultados obtenidos (RIBANI et al., 2004). Por lo tanto, después de obtener las mejores condiciones experimentales de extracción de los HPA, fueron determinados los parámetros de validación selectividad, linealidad, límite de detección y cuantificación, para garantizar la eficiencia del procedimiento realizado.

La selectividad del método de análisis fue evaluada a través del cromatograma obtenido del patrón conteniendo los compuestos blancos en el modo de adquisición SIM (utilizando los iones de monitoreo enseñados en la Tabla 1). Como se puede observar en la Figura 4, no hubo superposición de los picos de ninguno de los HPA, mostrando la selectividad del método.

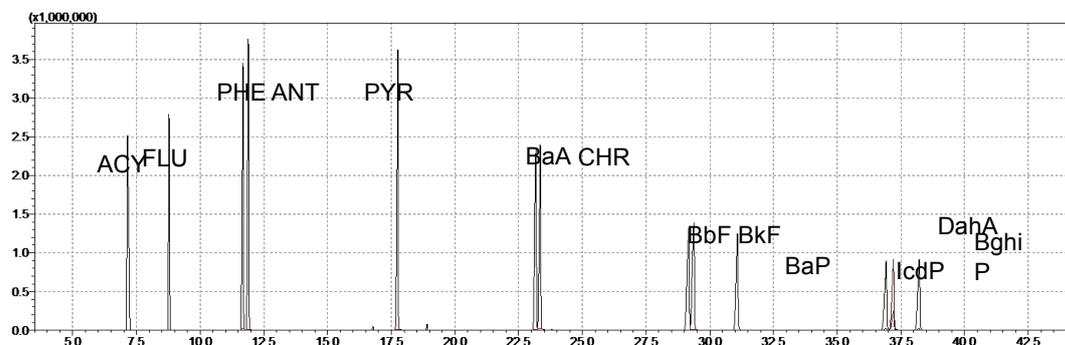


Figura 3. Cromatograma con el orden de salida de los compuestos del patrón.

La linealidad del método fue evaluada a través de la construcción de curvas analíticas de los compuestos que generaron ecuaciones de la recta y coeficientes de correlación (r). Las curvas analíticas tienen 7 o 8 puntos de concentración (dependiendo del HPA) que varían de 0,1 a 11 ng de masa inyectada. Los análisis se realizaron en

triplicada. Los valores de r variaron entre 0,94 a 0,99. Cuanto más cerca de 1,0 es el r , más lineal es el sistema (IUPAC, 2014; U.S. EPA, 2006). La agencia brasileña ANVISA (*Agência Nacional de Vigilância Sanitária*) recomienda un valor de r mínimo de 0,99. El INMETRO (*Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia*), también brasileño, recomienda un r de al menos 0,90. Así, todos los compuestos presentan el valor mínimo recomendado por el INMETRO y sólo 9 presentan el valor mínimo estipulado por la ANVISA. Las curvas analíticas también proporcionaron datos para determinar los límites tanto de detección (LD) y de cuantificación (LC). Los coeficientes lineales y angular de las ecuaciones de la recta se utilizaron para determinar LD y LC, mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) para los HPA analizados.

Compuesto	LD (ng)	LC (ng)
Acenaftileno	1,90	5,76
Fluoreno	0,08	0,26
Fenantreno	0,15	0,47
Antraceno	0,24	0,74
Pireno	0,19	0,59
Benzo[a]antraceno	0,29	0,88
Criseno	0,23	0,70
Benzo[b]fluoranteno	0,17	0,52
Benzo[k]fluoranteno	0,19	0,56
Benzo[a]pireno	0,19	0,59
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,20	0,61
Dibenz[ah]antraceno	0,21	0,63
Benzo[ghi]piroleno	0,19	0,57

A pesar de estos resultados, el límite de cuantificación para los HPA en este trabajo fue definido para el punto más bajo de la curva analítica (0,1 ng), al observar que las masas inyectadas estaban cerca de este valor.

4.3. Análisis de los HPA

Los muestreos han sido realizados en el año de 2017, en los días 27 de abril (desafortunadamente esta colecta no fue pesada) antes del inicio de la época de cosecha, 30 de mayo en período de transición, obteniendo 45,54 $\mu\text{g m}^{-3}$ de MP_{10} , 08, 09 y 10 del mes de agosto, en el período de cosecha de caña y fueron obtenidos 27,35; 49,59 y 28,33 $\mu\text{g m}^{-3}$ de MP_{10} , respectivamente. El muestreo del día 09 se aproximó al límite diario de concentración de MP_{10} recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y por la Directiva de la Unión Europea de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$. Pero, según la legislación brasileña establecida por el CONAMA (*Conselho Nacional do Meio Ambiente*) este valor está de acuerdo con lo establecido en la Resolución CONAMA n° 3, de 28 de junio de 1990 (BRASIL, 1990) que define el límite de concentración promedio de 24 horas como 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ para MP_{10} . Comparando con la legislación definida por la OMS, podemos observar cómo la legislación brasileña permite niveles más altos, lo que pueden significar un riesgo a la población y además sugiere una revisión de la legislación que ya es antigua.

La Tabla 5 muestra las concentraciones obtenidas de cada HPA en cuestión en los días de las colectas.

Tabla 5. Concentraciones (ng m⁻³) de los HPA en los días de las colectas.

Compuesto	27/04	30/05	08/08	09/08	10/08
ACY	<LD	2,58E-5*	0,805	0,632	0,674
FLU	<LD	<LD	0,036*	<LD	0,028 ^a
PHE	<LD	7,12E-4	0,057*	0,042*	0,044*
ANT	<LD	<LD	0,049*	0,036*	0,050*
PYR	5,61E-5*	<LD	0,088	0,061*	0,044*
BaA	4,83E-5*	0,001	0,088	0,054*	0,064
CHR	7,03E-5	0,004	0,106	0,071	0,062*
BbF	<LD	0,015	0,190	0,147	0,122
BkF	<LD	0,002	0,087	0,054*	0,057*
BaP	5,54E-5*	0,009	0,125	0,071	0,068
IcdP	<LD	0,013	0,208	0,121	0,101
DahA	<LD	<LD	0,078	0,027*	<LD
BghiP	<LD	0,023	0,208	0,125	0,105
HPA totales	2,30E-4	0,069	1,981	1,166	1,136

* valor inferior al límite de cuantificación.

Según la OSHA, el valor establecido como límite de exposición a los HPA es de 0,2 mg m⁻³, un valor mucho más alto que los obtenidos para HPA totales en estas colectas. La legislación Brasileña no propone ningún límite para estos compuestos en el material particulado. Otras legislaciones internacionales establecen límites solamente para el benzo[a]pireno, por considerarlo como uno marcador y estipulan límites anuales y no diarios. Las concentraciones de BaP obtenidas todavía están distante de los límites determinados por la Directiva de la Unión Europea y de Holanda, 1 y 5 ng m⁻³, respectivamente. Los resultados obtenidos sólo se aproximan de la legislación del Reino Unido que propone un límite de 0,25 ng m⁻³. Es posible observar el aumento de las concentraciones de todos los HPA a partir de los meses de cosecha (que empiezan en mayo y van hasta noviembre), señalando una influencia de las quemadas en la atmosfera.

Aunque que no haya una legislación específica para cada HPA a fin de hacer comparativas, ha sido observado que sus concentraciones aumentan cuando se inicia el período de cosecha de caña de azúcar, mostrando la influencia de las quemadas en los alrededores de la ciudad de Campos dos Goytacazes. Las concentraciones tanto de HPA como de MP₁₀ encontradas no son altas, hecho que también puede ser explicado por el relieve de la ciudad que en su mayoría es llanura y es conocida por sus constantes vientos que ayudan en la dispersión de los contaminantes atmosféricos.

Este trabajo también define la extracción por sonda de ultrasonido como una alternativa al método de Soxhlet, por ser un equipo robusto, que consume menos

solvente y tiempo, confirmado por los resultados del planeamiento experimental.

A CAPES por la beca de maestría y a la FAPERJ por la financiación de la investigación.

ATSDR; U.S. EPA. **TOXICOLOGICAL PROFILE FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS**. Atlanta: EPA, 1995.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. **HOLOS**, v. 1, n. 29, p. 102–114, 2013.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990. **Diário Oficial da União**, v. 1, p. 15937–15939, 28 jun. 1990.

CALLÉN, M. S. et al. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. **Environmental Pollution**, v. 183, p. 166–174, 2013.

CASTRO, D. M. O. **Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente**. Porto: Universidade do Porto, 2010.

GODOI, A. F. L. et al. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, p. 49–53, 2004.

HANEDAR, A. et al. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 99, n. 3–4, p. 391–399, 2011.

IBGE. **IBGE | Brasil em Síntese | Rio de Janeiro | Campos dos Goytacazes | Pesquisa | Produção Agrícola - Lavoura Temporária | Abacaxi**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/campos-dos-goytacazes/pesquisa/14/10193?tipo=ranking&indicador=10248>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

IUPAC. IUPAC Gold Book - correlation coefficient. 2014.

JAMHARI, A. A. et al. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM 10 of urban , industrial and semi-urban areas in Malaysia. **Atmospheric Environment**, v. 86, p. 16–27, 2014.

KATSOYIANNIS, A. et al. Can car air filters be useful as a sampling medium for air pollution monitoring purposes? **Environment International**, v. 48, p. 65–70, 2012.

RATOLA, N. et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry. Comparison of different extraction and clean-up

procedures. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 198–204, 2006.

SOUZA, M. DE O. et al. Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES para Determinação de Metais em Petróleo Pesado após Digestão por Micro-ondas. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 4, 2017.

U.S. EPA. **Data Quality Assessment: A Reviewer's Guide EPA QA/G-9R**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/g9r-final.pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2018.