



PM_{2,5}, BC, levoglucosano e WSOC coletado na estação seca na atmosfera de Manaus

Karenn S. Fernandes^{1*}(PG), Carla E. Batista²(PQ), Igor O. Ribeiro²(PQ), Victor P. Piracelli³(PG), Cristine M. D. Machado¹(PQ)

*karenn.silveira@hotmail.com

¹Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Manaus, Amazonas, Brasil

²Programa de Pós-graduação em Clima e Ambiente (CLIAMB, INPA/UEA), Manaus, Amazonas, Brasil

³Universidade do Estado de Londrina, Londrina, Paraná, Brasil

Palavras-Chave: PM_{2,5}, BC, levoglucosano

Introdução

Dentre os poluentes atmosféricos, destaca-se o material particulado fino (PM_{2,5}), (partículas com diâmetro menor que 2,5 µm), devido à sua influência nos processos atmosféricos.¹ Os compostos orgânicos solúveis em água (WSOC) são responsáveis por 40-80% da fração mássica do carbono orgânico presente no PM_{2,5} e são uma classe importante devido a sua habilidade de influenciar na densidade dos núcleos de condensação de nuvens, formação das nuvens e no balanço radioativo da atmosfera.² A concentração de metais traço na atmosfera pode ser um bom indicador de poluição ambiental e são oriundos em sua maioria de fontes antropogênicas.³ O black carbon (BC) é um tipo único de material carbonoso que é formado primariamente em chamas e é emitido diretamente para a atmosfera.⁴ O BC é o principal indicador da influência dos processos de queima antropogênicos em ambiente urbano, como: a queima de diesel pelos motores, a queima de combustíveis sólidos (carvão e biomassa) e ainda os incêndios florestais.⁵ Outro importante e reconhecido indicador de queima é o levoglucosano (1,6-anidro-b-D-glucopiranosose) (LEV). Este monossacarídeo é emitido primariamente pela pirólise (temperatura > 300 °C) da celulose, sendo portanto um importante marcador da queima de biomassa.⁵ Dessa forma, conhecer a composição de MP_{2,5} é de fundamental importância para conhecimento dos processos atmosféricos atuantes e como estes podem influenciar o clima local e meio ambiente o qual ele é depositado.

Material e Métodos

A coleta do PM_{2,5} (agosto/setembro de 2017 – estação seca) foi feita na área urbana de Manaus com coletor ativo (1,1 m³ min⁻¹) (6m acima do solo) em filtro de quartzo (pré-calcinado, 12h, 450 °C). A massa de PM_{2,5} foi obtida por meio de estação automática instalada no local de coleta. Discos de 47mm foram retirados do filtro para as análises químicas. WSOC foi extraído do filtro (1 disco) com água deionizada em ultrassom (20 min). O extrato aquoso foi analisado em um Analisador de Carbono Total. Para análise de metais (1 disco) foram feitas extrações ácidas com uso de micro-ondas e injeção em ICP-OES. BC (1 disco) foi obtido a partir de análise direta com um Refletômetro. LEV foi extraído do filtro (1 disco) com metanol em ultrassom (45 min). O extrato foi seco

completamente (N₂) seguindo de derivatização com BSTFA/TMCS e piridina (1h/70°C). A análise foi feita com a injeção do derivatizado em um CG-EM.

Resultados e Discussão

O valor médio de concentração de PM_{2,5} foi de 14,72 ± 7,55 µg m⁻³ (Tabela 1). Em geral, a maioria dos níveis de PM_{2,5} foram menores do que o valor limite da Organização Mundial da Saúde (OMS, 25 µg m⁻³/24 h)⁶, exceto em 18/09. Os níveis de PM_{2,5} deste estudo foram inferiores aos relatados para a estação seca em Manacapuru (21,6 ± 14,6 µg m⁻³).⁷ O valor médio do WSOC para Manaus (Tabela 1) foi semelhante ao determinado na cidade de Pequim (China) (8,1 ± 2,8 µg m⁻³).⁸

Os níveis de BC e LEV (Tabela 1) foram de 2,99 ± 1,10 µg m⁻³ e 0,37 ± 0,26 µg m⁻³, respectivamente. As concentrações de BC e LEV neste estudo foram próximas e superiores às relatadas por Barbosa (2014)⁹ (2,5 µg m⁻³ BC) e Ribeiro et al. (2018)¹⁰ (0,20 µg m⁻³ LEV), respectivamente, para a mesma região e na mesma estação. Para avaliar a origem (fontes antropogênicas ou solo) dos metais analisados, o fator de enriquecimento (FE) foi calculado utilizando o Fe como elemento de referência. FE > 1 indica que o solo foi a única fonte desse elemento. FE entre 1 e 5 indica a contribuição de fontes antrópicas. FE > 5 mostra as fontes antropogênicas como a principal fonte do elemento. Al e Mg foram os metais que vieram apenas do solo (Tabela 1). Valores de EF de K (3,70) e Mn (4,05) apontam para influência de fontes antrópicas. O K e LEV não apresentaram relação estatisticamente significativa. Assim, o valor de EF de K (3,70) (Tabela 1) indica uma forte influência de fontes de queima não biomassa de K (atividades industriais, veículos a diesel e gasolina, respiração foliar etc.). O Mn é usado como aditivo na gasolina; portanto, o tráfego de veículos é sua principal origem antrópica. Cu apresentou alto valor de FE (198,12), indicando uma forte influência de fontes antrópicas para este elemento, visto que o cobre provém de atividades industriais e principalmente de atividades relacionadas ao tráfego de veículos. PM_{2,5} apresentou correlações importantes com K (R = 0,54), Cu (R = 0,62), Mn (R = 0,63) e BC (R = 0,55). Esses valores de R mostram que houve influência das fontes de queima (veicular / industrial) para a massa do material particulado deste estudo.

Tabela 1. Média, mínimo, máximo e desvio padrão (DP) das concentrações de PM_{2,5}, BC, LEV e metais. Também está descrito os valores do fator de enriquecimento (FE).

	Mean	DP	Min.	Max.	FE
$\mu\text{g m}^{-3}$					
PM _{2,5}	14,72	7,55	2,12	31,68	-
WSOC	8,59	3,18	4,53	15,27	-
BC	2,99	1,10	1,61	6,33	-
LEV	0,37	0,26	0,11	1,15	-
<i>Metals (ng m⁻³)</i>					
Al	189,13	95,57	64,27	377,03	0,70
Cu	32,14	21,96	8,89	87,37	198,12
Fe	165,79	59,46	83,89	289,88	-
K	303,06	115,71	74,65	498,13	3,70
Mg	43,83	16,04	20,87	75,54	0,65
Mn	11,43	2,89	5,64	15,41	4,05
Na	148,84	74,75	10,81	309,21	1,60

O WSOC teve uma contribuição de 58,34% para a massa do PM_{2,5}, seguido pelo BC (20,28%). Os metais totais analisados (MetaisT) apresentaram uma contribuição de 6,02% e o LEV de 2,62% (Figura 1). Outros componentes do aerossol não analisados (carbono orgânico, carbono elementar, íons solúveis etc.) foram responsáveis por 12,73% da massa do PM_{2,5}. WSOC teve uma correlação linear significativa com BC ($R^2 = 0,82$) e LEV ($R^2 = 0,69$). Uma regressão linear múltipla (MLR) com WSOC, BC e LEV foi realizada para observar a relação entre essas variáveis em conjunto. A equação construída foi a seguinte: $[\text{WSOC}] = 1,88 [\text{BC}] + 6,57 [\text{LEV}]$. BC ($p = 3,03 \times 10^{-4}$) e LEV ($p = 0,03$) foram significativos no modelo e tiveram forte correlação linear com WSOC ($R^2 = 0,86$). Isso demonstra que os processos de queima, sejam de combustíveis fósseis ou não fósseis, foram fontes importantes do WSOC durante o período estudado.

É importante observar que os WSOC possuem maior dependência do LEV (parte vermelha da Figura 2 e maior valor de coeficiente linear, o que indica que a queima de biomassa foi significativa na composição química do PM_{2,5} coletado, influenciando na composição dos compostos de carbono solúvel. A área vermelha no canto superior direito da Figura 2 prevê que o aumento na emissão de BC e LEV também levará a um aumento na concentração de WSOC no aerossol.

Figura 1. Porcentagem em massa da composição do PM_{2,5}.

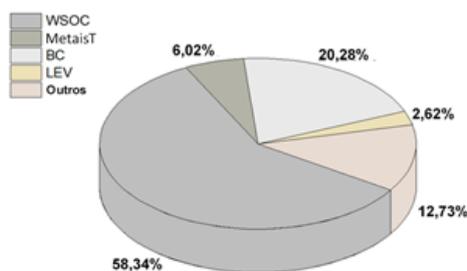
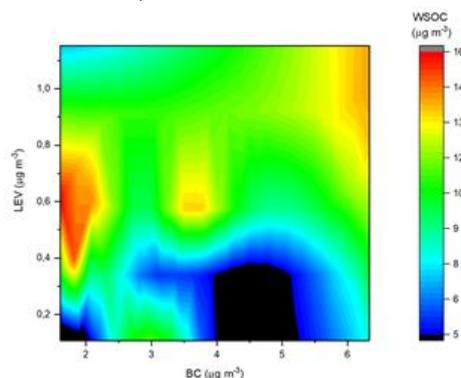


Figura 2. Gráfico de superfície da regressão linear múltipla entre WSOC, BC e LEV



Conclusões

Neste estudo, foi possível observar a grande contribuição relativa do WSOC para a concentração de massa de PM_{2,5} (58,34%). Uma equação de dependência entre WSOC, BC e LEV foi construída e indicou que as fontes primárias BC e LEV emitiram WSOC. A origem da queima de biomassa teve o maior impacto para a composição do PM_{2,5}, conforme indicado pela maior inclinação do LEV na equação. No entanto, como o aumento nas fontes primárias de BC e LEV e a emissão de suas espécies associadas irão influenciar a composição do WSOC ainda não está claro e precisa de mais estudos. Por fim, este estudo contribuiu para o conhecimento do aerossol orgânico em meio urbano na Amazônia e a química orgânica atmosférica da região, e como esse aerossol urbano pode mudar o ambiente para o qual será transportado pelas massas de ar.

Agradecimentos

UFAM, UEA, UEL, HARVARD, INPA, CNPq, FINEP, CAPES, FAPEAM.

¹Zhu Y, Yang L, Chen J, et al. Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in PM_{2.5} collected at Mt. Tai, in North China in 2014. *Atmos Chem Phys Discuss.*, 18, p. 10741, 2018.

²Cao F, Zhang S, Kawamura K, et al. Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM_{2.5} during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China. *Environ Pollut.*, 231, p. 654, 2017.

³Vuoi SAH, Tokuyama A. Trend of trace metals in precipitation around Okinawa Island, Japan. *Atmos Res.*, 99, p. 80-84, 2011.

⁴Bond TC, Doherty SJ, Fahey DW, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J Geophys Res Atmos.*, 118, p. 5380-5552, 2013.

⁵Urban RC, Lima-Souza M, Caetano-Silva L, et al. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmos Environ.*, 61, p. 562-569, 2012.

⁶WHO WHO. Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution – REVIHAAP Project. Copenhagen; 2013. Disponível em: <http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1> Acesso em 10 de março de 2018.

⁷Paralovo SL, Barbosa CGG, Carneiro IPS, et al. Observations of particulate matter, NO₂, SO₂, O₃, H₂S and selected VOCs at a semi-urban environment in the Amazon region. *Sci Total Environ.*, 650, p. 996-1006, 2019.

⁸Yu Q, Chen J, Cheng S, et al. Seasonal variation of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Beijing: implications for the formation and aging processes of secondary organic aerosols. *Sci Total Environ.*, 2020.

⁹Barbosa CGG. Monitoramento de material particulado fino na cidade de Manaus para avaliação de potenciais de riscos à saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de floresta (Atto - Amazonian Tall Tower Observatory) - Amazonas, Brasil. 2014.

¹⁰Ribeiro IO, Andreoli RV, Kayano MT, et al. Impact of the biomass burning on methane variability during dry years in the Amazon measured from an aircraft and the AIRS sensor. *Sci Total Environ.*, 624, p. :509-516, 2018.