



4^{as} Jornadas de Engenharia Hidrográfica
21 a 23 junho 2016
Lisboa, Portugal



METODOLOGIAS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

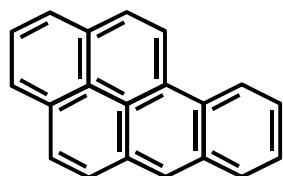
A.C. Rocha, P. Santos, C. Palma

Div. Química e Poluição do Meio Marinho
Instituto Hidrográfico

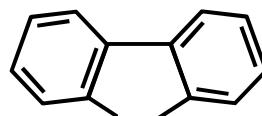
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

- Compostos orgânicos constituídos por dois ou mais anéis benzénicos:

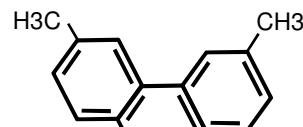
- PAHs Parentais (sem ramificações);
- PAHs Alquilados (com ramificações): séries homólogas alquiladas (e.g. Metilnaftalenos; Dimetilnaftalenos, Trimetilnaftalenos e Tetrametilnaftalenos);



Benzo(a)pireno



Dibenzotiofeno



3,6-Dimetilfenantreno

- Reservatórios ambientais:

- Ar: na forma gasosa ou adsorvidos ao aerossol atmosférico;
- Água: dissolvidos ou adsorvidos à matéria em suspensão;
- Sedimento (reservatório final e principal): adsorvidos.

➤ Fontes:

Natureza da fonte emissora

- Fonte natural
- Fonte antropogénica

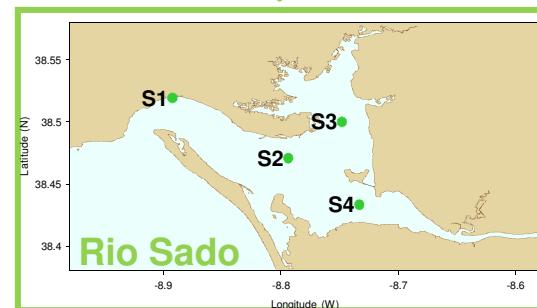
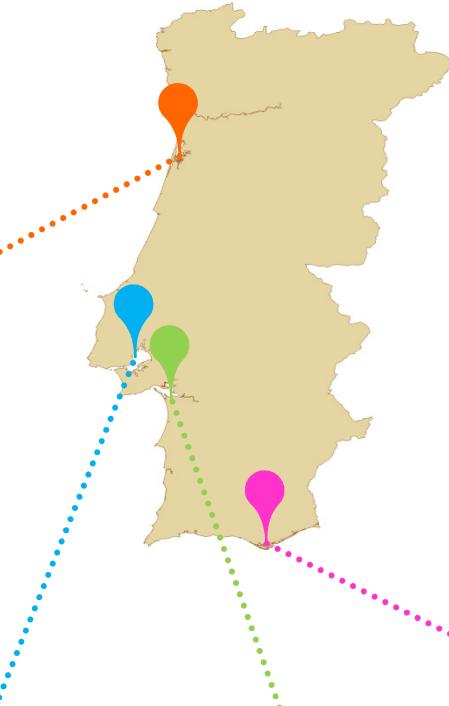
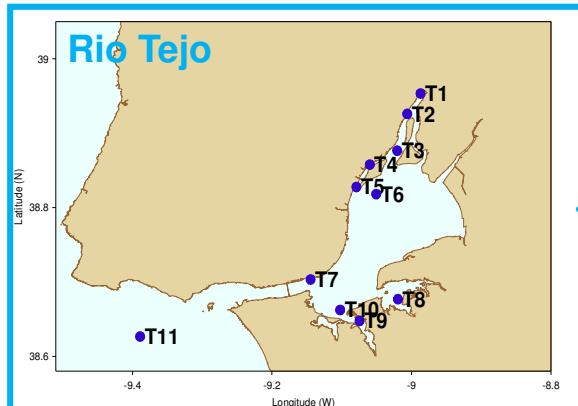
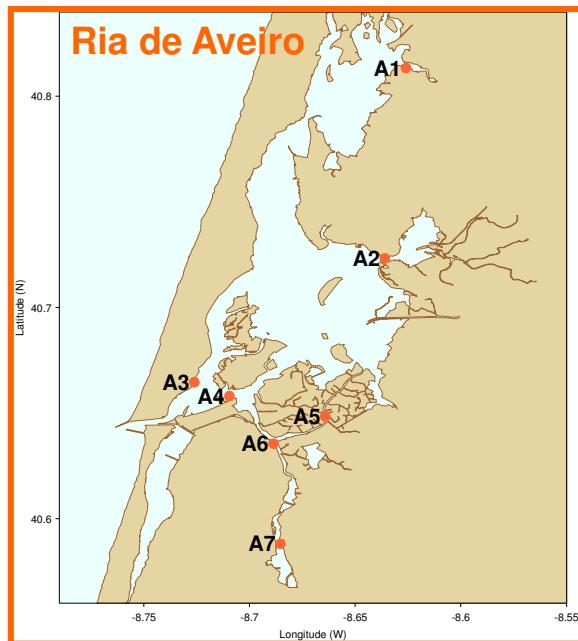
Formação dos PAHs

- Origem petrogénica
- Origem pirogénica (pirolítica)
- Origem natural: - biogénica
- diagenética



Conhecer o mar para que todos o possam usar

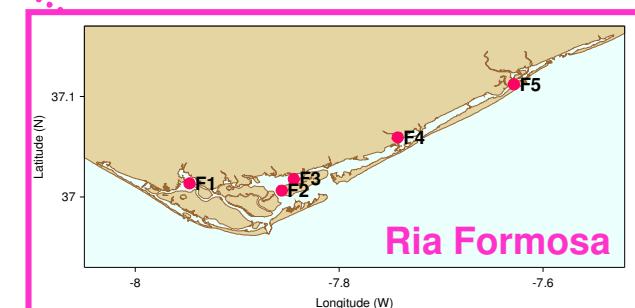
Áreas de estudo e Métodos



➤ Amostragem: colheita de sedimento, em 2010, com draga *Petit Ponar*, exceto T1 e T2, amostradas em 2014, com vibrocorer elétrico *Rossfeler P3-C* (apenas fração 0-100 cm analisada).

➤ Método: extração por ASE com purificação de extratos por cromatografia de adsorção em coluna de vidro de alumina e sílica; análise instrumental por GC-MSD/EI/SIM:

- 16 PAHs considerados prioritários da US EPA, Benzo(e)pireno e Perileno;
- C1, C2 e C3-Metilnaftalenos e C1 e C2-Metilfenantrenos.



3

abordagens para identificação de fontes de PAHs:

- Reconhecimento de padrões de distribuição:
 - Identificação dos PAHs mais abundantes e forma da distribuição das séries homólogas alquiladas;
 - Análise espacial.
- Razões de diagnóstico:
 - Ráios entre teores de PAHs, cuja predominância de uns em detrimento de outros remete para determinada origem.
- Análise de componentes principais:
 - Avalia os fatores que contribuem para a variação entre agrupamentos de variáveis.



Como se pode avaliar

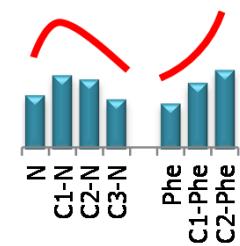
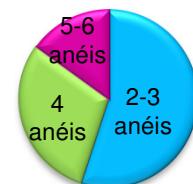
- Teor de PAHs discriminado por tipo e por número de anéis;
- Teor e forma da distribuição das séries homólogas alquiladas.

Caracterização da origem

- Petróleo constituído maioritariamente por PAHs parentais de 2-3 anéis e tem elevados teores em PAHs alquilados (predomínio dos PAHs mono/dialquilados);
- Combustão gera PAHs parentais de maior n.º de anéis e tem abundância em PAHs parentais em detrimento de PAHs alquilados.

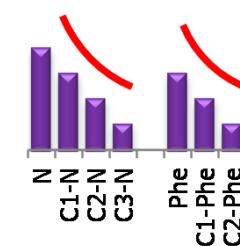
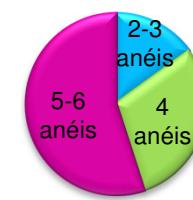
Petrogénica

- ⬇ % Alquilados
⬆ Teor de PAHs parentais

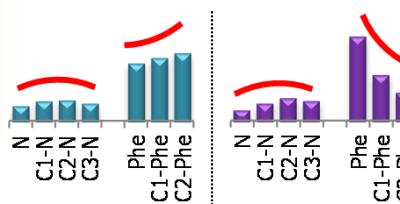


Pirogénica

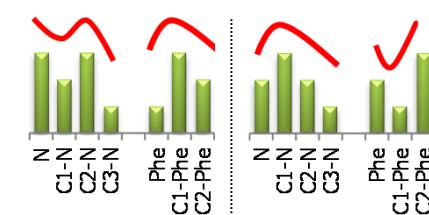
- ⬇ % Alquilados
⬆ Teor de PAHs parentais



Envelhecimento

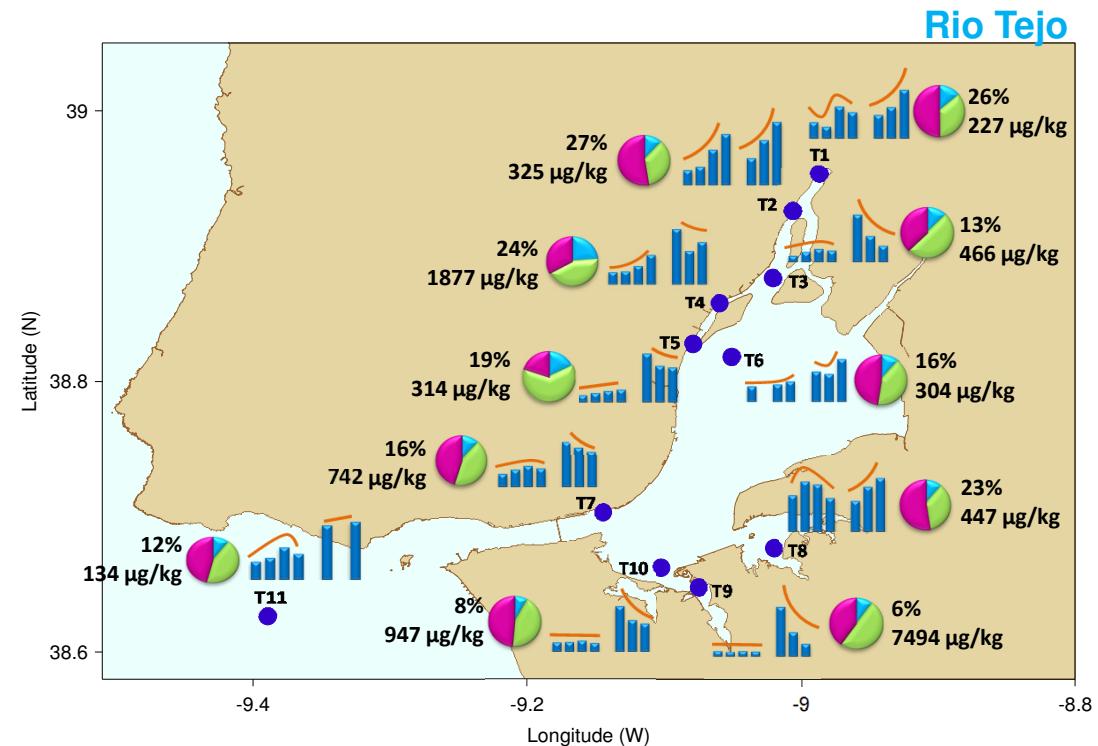
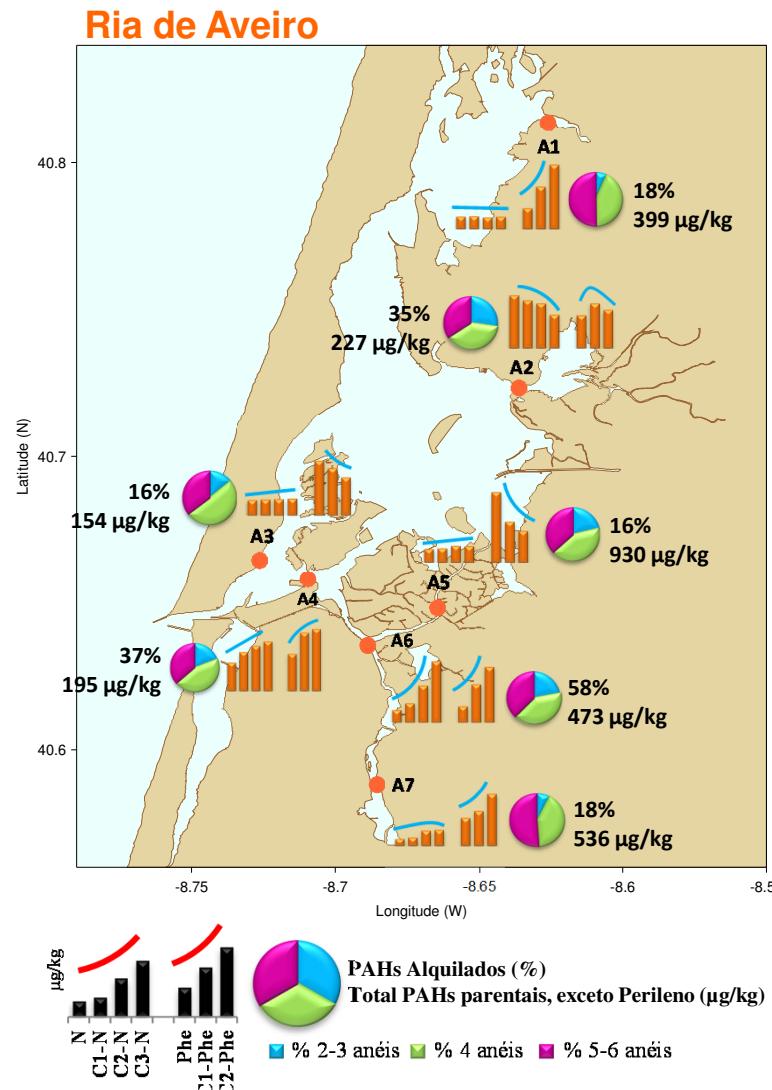


Mistura de fontes



Resultados

Reconhecimento de padrões de distribuição

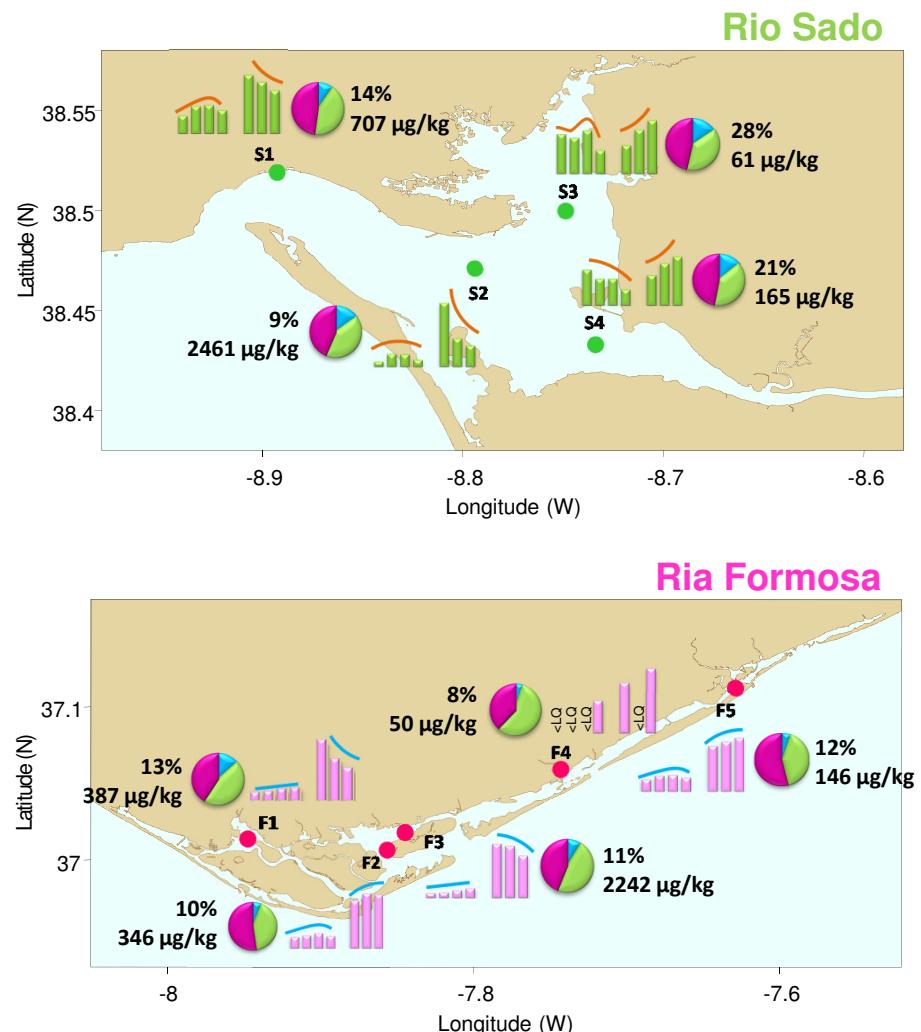


- A2/A4/A6 e T1/T2/T4/T8: 10% alquilados e 10% PAHs 2-3 e 4 anéis em A2/A4/A6/T4 embora T1/T2/T8 com 10% PAHs 4 e 5-6 anéis;
- A1/A6/A7/A5 e T7/T10/T4/T9: 10 teores PAHs parentais em e predomínio de PAHs 5-6 anéis em A1/A7 e T7/T9/T10;
- A4/A6 e T2/T8: séries com teores semelhantes e em forma de sino ou crescente;
- Restantes estações: série do naftaleno com teores mais reduzidos e formas decrescente e crescente para as duas distribuições em cada estação.

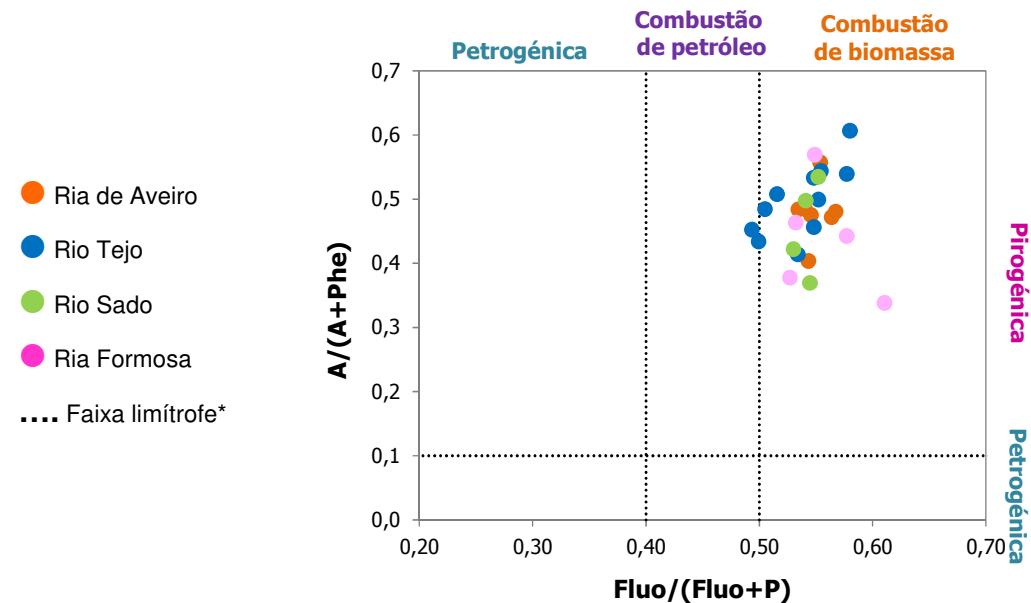
Resultados

Reconhecimento de padrões de distribuição

- S3/S4: ① %alquilados;
- Todas as estações da Ria Formosa: ② %alquilados
- S1/F1/F2 e em especial S2/F3: ③ teores PAHs parentais;
- Todas as estações dos dois sistemas:
 - ④ e ≈ PAHs 4 e 5-6 anéis;
 - séries homologas analisadas com formas crescente e decrescente para a mesma estação, exceto em F2/F5 que apresentam forma de sino ou crescente.

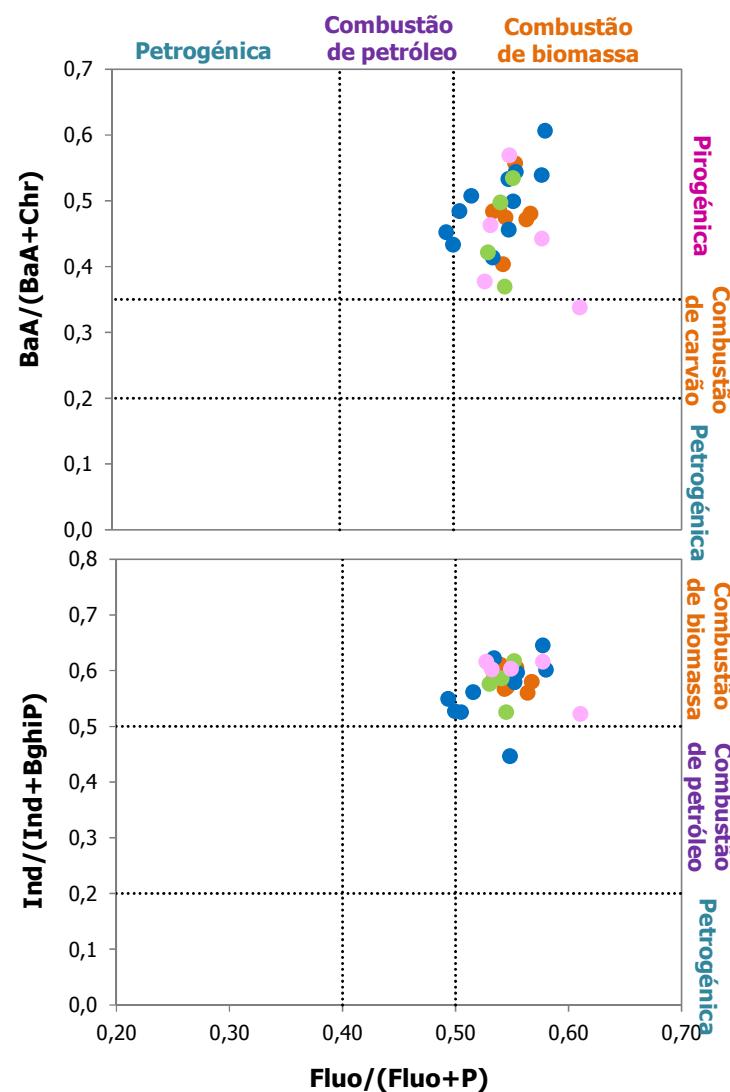


Resultados Razões de Diagnóstico



- PAHs de origem pirogénica, atribuída maioritariamente à combustão de biomassa.
- Algumas estações do Tejo com contributo da combustão de produtos petrolíferos.

* Tobiszewski, M. e Namieśnik, J. (2012). *Environmental Pollution*, 162, 110-119

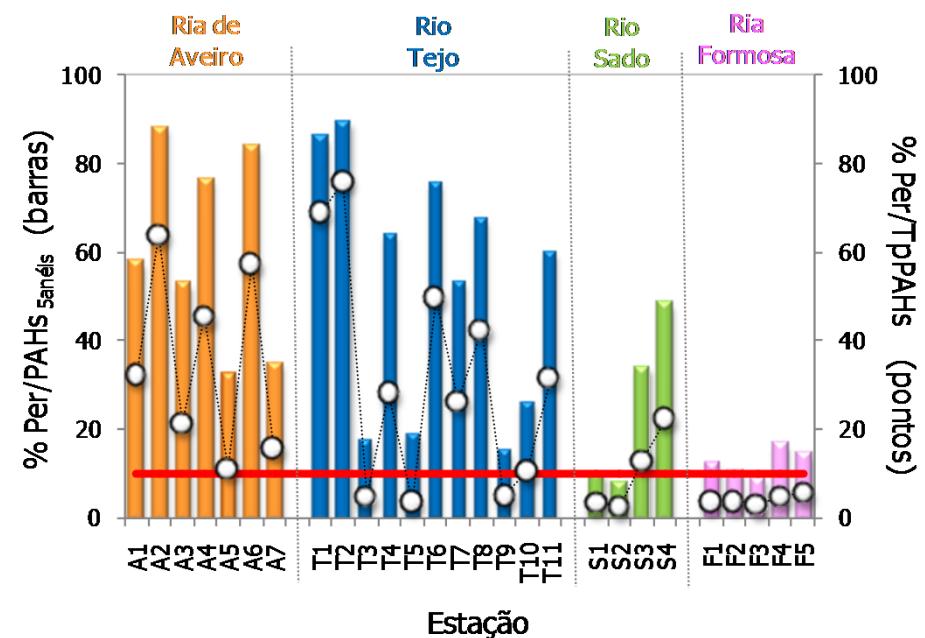


Conhecer o mar para que todos o possam usar

Perileno

- Origem natural (maioritariamente):
 - através de transformações da matéria orgânica em condições anóxicas (origem diagenética);
 - produzido por organismos (origem biogénica);
- Origem pirogénica (combustão).
 - %Per/PAHs_{5anéis} excedem o critério de 10%*: perileno de origem diagenética, exceto para nas estações S1, S2, F2 e F3.
 - %Per/TpPAHs de 1-4% (origem pirogénica)*: estações S1, S2 e F3.

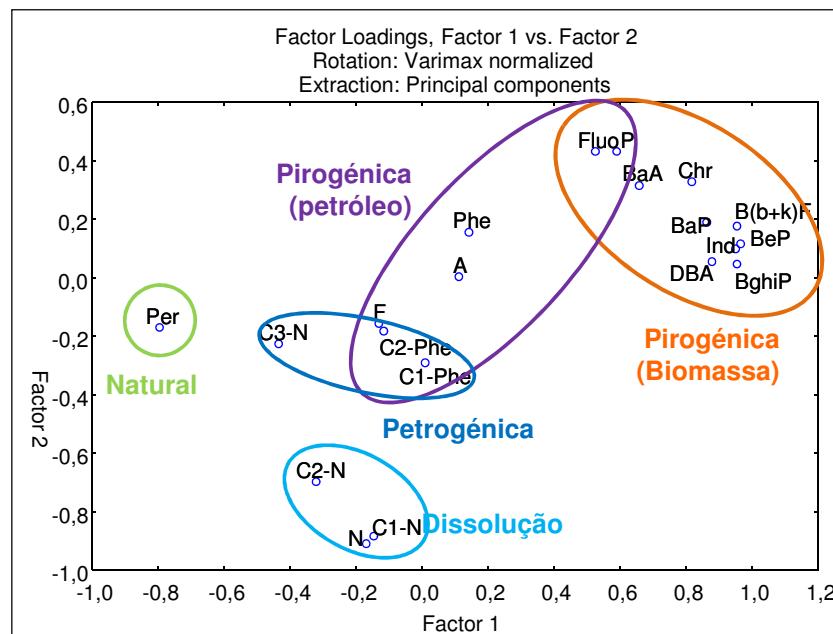
TpPAHs – 16 PAHs EPA, Benzo(e)pireno e Perileno.
 *Fang, M.; Lee, C.; Yu, C. (2003). *Marine Pollution Bulletin*, 46, 941-953.



Resultados

Análise de Componentes Principais

- Submetidas a análise 20 variáveis de 27 amostras;
- Obteve-se 4 componentes principais que explicam 86,3% da variância total.



*Fang, M.; Lee, C.; Yu, C. (2003). *Marine Pollution Bulletin*, 46, 941-953.

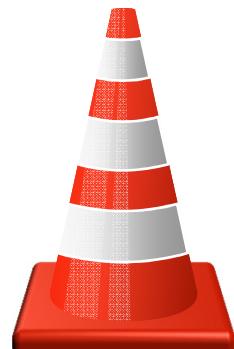
Fator	PC1	PC2	PC3	PC4
Variação	50,8%	17,4%	12,5%	5,6%
Fonte	Pirogénica (biomassa) e Biogénica	Dissolução*	Pirogénica (petróleo) e Biogénica	Petrogénica
N		-0,91		
F				
Phe	4-6 anéis			
A				
Fluo	0,52			
P	0,59			
BaA	0,66			
Chr	0,82			
B(b+k)F	0,95			
BaP	0,86			
Ind	0,95			
DBA	0,88			
BghiP	0,95			
BeP	0,97			
Per	-0,79			
C1-N				
C2-N				
C3-N				
C1-Phe				
C2-Phe				
PAHs suscetíveis a degradação				
PAHs Alquilados				

- Negrito: peso > 0,70.
- Foram excluídos da PCA o Acenaftileno e o Acenafteno por demonstrarem valores <LOQ para a maioria das estações.
- Variáveis sujeitas a PCA normalizadas relativamente ao total de PAHs analisados.

- Reconhecimento de padrões de distribuição, análise espacial e razões de diagnóstico possibilitaram verificar que:
 - Principal origem é a combustão, especialmente de biomassa mas também de combustíveis fósseis;
 - Algumas estações com influência de atividade portuária têm ligeira assinatura petrogénica.
- A análise de componentes principais diferenciou as variáveis em 4 grupos:
 - Origem natural e na combustão de biomassa;
 - Origem natural e na combustão de petróleo;
 - Origem petrogénica;
 - Processos de dissolução.
- Fontes de PAHs nos sistemas estudados:



As 3 abordagens empregues aos dados analíticos fornecem informação que se complementa e corrobora, possibilitando identificar fontes de PAHs de uma forma viável.



Obrigada pela atenção

Ana Catarina Rocha

Bolsa de Investigação Científica

✉ catarina.rocha@hidrografico.pt

☎ +351 210 943 103

📍 Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho
Instituto Hidrográfico
Rua das Trinas, 49
1249-093 Lisboa, Portugal