



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/11.20.13.24-MAN

MANUAL DE OPERAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE AEROSSÓIS POR DENUDER-SAAD

Maria Cristina Forti,
Roberta Lee Maciviero Alcaide,
Stéphane Palma Crispim

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F945UL>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/11.20.13.24-MAN

MANUAL DE OPERAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE AEROSSÓIS POR DENUDER-SAAD

Maria Cristina Forti,
Roberta Lee Maciviero Alcaide,
Stéphane Palma Crispim

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F945UL>>

INPE
São José dos Campos
2013



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

RESUMO

A Coordenação de Ciência do Sistema Terrestre do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais iniciou, a partir de 2009, a implantação de facilidades para análise e preparação de amostras ambientais e desenvolvimento de tecnologias afins, o Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias LAQUATEC para dar suporte ao Laboratório Associado de Pesquisas Biogeoquímica Ambiental (LAPBio). O LAQUATEC foi implantado para dar suporte, prioritariamente, às pesquisas em Química da atmosfera, Transferências de espécies químicas nas Interfaces de Ecossistemas, Estudos da qualidade de corpos de água interiores e costeiros e Tecnologias Ambientais bem como deposição e emissão de espécies químicas em diferentes escalas geográficas e ambientes, em andamento no LAPBio. O objetivo deste manual é detalhar a montagem e o funcionamento do sistema de amostragem de aerossóis por denuder (SAAD) que foi desenvolvido para a determinação das concentrações em extrato aquoso das seguintes espécies químicas gasosas: NH_3 , HNO_3 , SO_2 , HCl e no aerossol: NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} presentes na atmosfera, em projetos em execução pelo LAQUATEC.

PROTOCOL FOR THE DETERMINATION OF TOTAL CARBON AND IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The Earth System Science Center at the National Institute for Space Research since 2009 is implementing laboratory facilities for environmental samples preparation and analysis and development of related technologies, the Laboratory of Aerosols, Aqueous Solutions and Technologies (LAQUATEC) with to support the Environmental Biogeochemistry Research Associated Laboratory (LAPBio). The LAQUATEC was deployed to support prioritarily researches in progress on atmospheric chemistry, chemical species transfers through ecosystem interfaces, studies on continental and coastal water bodies quality, chemical species emission and deposition at different geographical scales and environments. The purpose of this manual is to detail the assembly and operation of the sampling of aerosol denuder (SAAD) system that was developed for the determination of the concentrations of aqueous extract of the following gaseous chemical species: NH_3 , HNO_3 , SO_2 , HCl and aerosol: NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} present in the atmosphere in projects under execution by LAQUATEC.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Esquema do ciclo do biogeoquímico do nitrogênio com as suas principais rotas de emissões, transporte, transformações e mudanças de fase dos compostos de nitrogênio no ambiente (cardoso et al, 2008).	1
Figura 2.1 - Esquema da sequência de dispositivos utilizado no sistema saad (adaptado de sutton et al., 2001).	5
Figura 2.2 – Protótipo do sistema de amostragem atmosférico por <i>denuder</i> (saad): (a) sistema saad completo; (b) detalhe dos equipamentos no abrigo: da esquerda para a direita, controlador de carga do painel solar, bomba de vácuo em cima da bateria, medidor de volume e rotâmetro. (c) tubo de pvc com a sequência de denuders e filtros.	6

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CCST	Centro de Ciências do Sistema Terrestre
LAPBio	Laboratório Associado de Pesquisas em BioGeoQuímica Ambiental
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
TOC	Carbono orgânico total
TN	Nitrogênio total
TKN	Nitrogênio total Kjeldahl
AST	American Society for test Method's
EPA	US Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Sistema saad	4
3	Referências	7

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um dos principais constituintes de todos os organismos vivos e, por isso, é de fundamental importância o entendimento da sua ciclagem no meio ambiente, ou seja, o caminho que este elemento faz na natureza. Este caminho é chamado Ciclo do Nitrogênio (Figura 1).

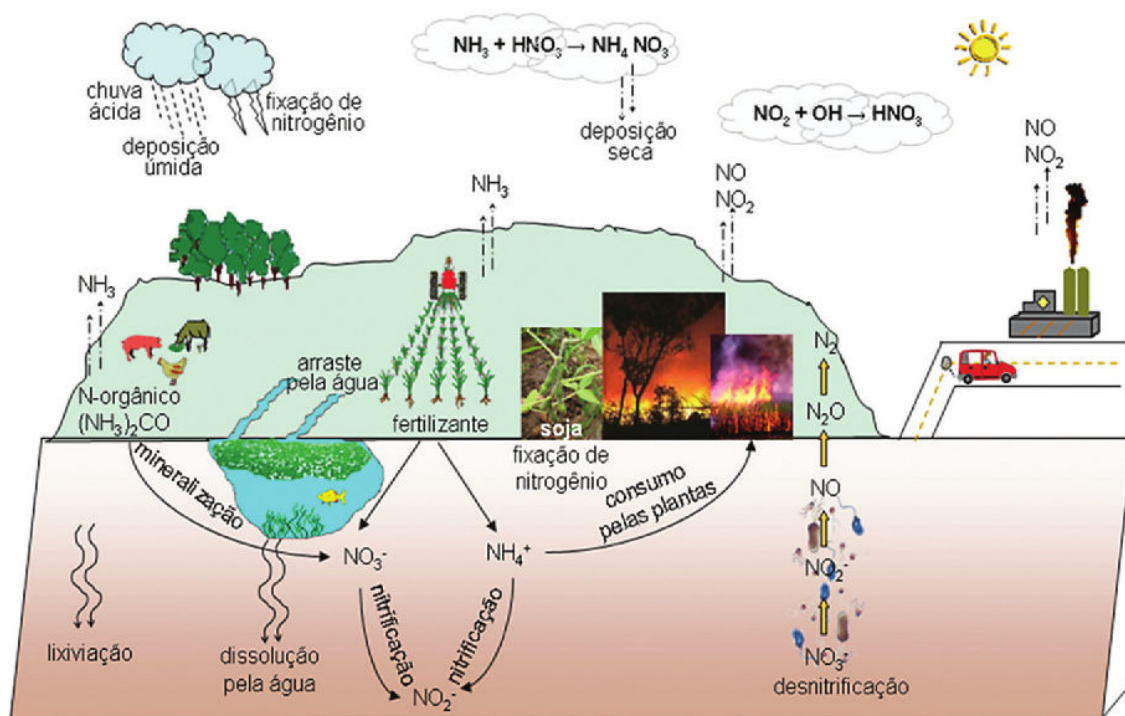


Figura 1.1 – Esquema do ciclo do biogeoquímico do nitrogênio com as suas principais rotas de emissões, transporte, transformações e mudanças de fase dos compostos de nitrogênio no ambiente (Cardoso et al, 2008).

O nitrogênio na forma de nitrogênio gasoso (N_2) encontra-se em grande quantidade na natureza, principalmente na atmosfera (cerca de 78 % da composição gasosa da atmosfera é constituída por N_2). Entretanto, mesmo presente em abundância, somente alguns organismos conseguem assimilá-lo desta forma. Como exemplo destes tipos de organismos pode citar bactérias fixadoras, que vivem em simbiose com raízes de algumas plantas, fornecendo a estas plantas o nitrogênio e recebendo em troca alguns nutrientes. Quando

estes microrganismos fixadores morrem eles liberam nitrogênio para o solo sob a forma de amônia (NH_3). A ação de bactérias nitrificantes transforma a NH_3 em nitritos (NO_2^-) e nitratos (NO_3^-), sendo o NO_3^- a forma de nitrogênio mais aproveitada pelas plantas e conseqüentemente pelos outros níveis tróficos subsequentes. O nitrogênio é devolvido para a atmosfera através da ação de bactérias denitrificantes, transformando o NO_3^- presente no solo novamente em N_2 , que volta para a atmosfera, fechando o ciclo natural do nitrogênio.

O nitrogênio reativo (N_r) não pode ser confundido com o N_2 , que é inerte e também o principal componente da atmosfera. Quando em concentrações inadequadas, o N_r é responsável por causar efeitos negativos para o meio ambiente, tais como eutrofização nos sistemas aquáticos e terrestres, acidificação em diferentes escalas geográficas, consumo do ozônio estratosférico, contaminação de águas, além do grande potencial para afetar a biodiversidade das florestas (Allen, 2011). As principais espécies do N_r encontram-se na forma de gases como NO , NO_2 , N_2O e NH_3 ou espécies solúveis em água como NH_4^+ e NO_3^- , podendo causar o desequilíbrio bioquímico não somente no local onde foi produzido, mas também através da deposição em longas distâncias do local de emissão. A formação, emissão ou transporte não intencional de compostos de N_r que afetam o ciclo biogeoquímico do nitrogênio pode ocorrer principalmente pela lixiviação pela água de chuva do N_r contido em fertilizantes, pela ação de microrganismos no solo, transformando parte do fertilizante aplicado em gases; pela produção de N_r por bactérias existentes em raízes de leguminosas que transforma o N_2 em N_r , pela formação de gases nitrogenados como produto da combustão de combustível (Cardoso et al, 2006). Sendo assim, nos últimos séculos, o ciclo do nitrogênio vem sofrendo diversas modificações, causadas principalmente por influências antropogênicas, como por exemplo, o aumento da fixação do nitrogênio atmosférico para a produção de fertilizantes agrícolas, aumento da emissão de gases de nitrogênio ocasionado pela combustão de biomassa, combustíveis fósseis e algumas práticas agropecuárias, como as criações de gado, que produz uma grande quantidade de excrementos (Allen, 2011).

A ausência de programas brasileiros de estudos de longo prazo faz com que inexistam estimativas confiáveis sobre os valores dessas deposições tanto em escala local como regional. Embora os estudos sobre de aerossóis/gases existam em grande número, os mesmos ainda são insuficientes para fornecer na dimensão da contribuição antrópica efetiva para as entradas de N_r para os diferentes ecossistemas ou mesmo responder a questões sobre a magnitude das modificações no ciclo do nitrogênio e sua relação com as mudanças ambientais. Justifica-se assim a necessidade da realização de estudos que levem ao entendimento sobre os processos de acumulação/perda de N_r no ambiente, os quais também demonstrem como a variação da deposição de N_r pode interferir no funcionamento de diferentes ecossistemas e como isso pode se relacionar com as mudanças ambientais e utilização do solo.

Para responder essas questões, é importante que seja estabelecido uma rede de estudos de N_r em um grande espaço geográfico como o território brasileiro. Para tal, é preciso viabilizar sistemas de amostragem e medidas que melhor se adequem à realidade nacional, isto é, que sejam de baixo custo e de fácil operação. Um sistema que atende estas especificações foi o desenvolvido pelo Centro de Ecologia e Hidrologia (CEH – Edimburgo/ Reino Unido) denominado **DELTA** (*DEnuder for Long-Term Atmospheric sampling*), sendo adotado pelo DEFRA (*Department for Environment Food and Rural Affairs* <http://uk-air.defra.gov.uk>) e também por diversos países Europeus dentro do programa EMEP (*Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe* <http://www.emep.int/>) para realizar observações de longo prazo dessas espécies. A adoção desse sistema viabilizará estudos de longo prazo e grande extensão geográfica, além de permitir a comparação entre os resultados. Por estas características, o sistema de amostragem **DELTA** foi escolhido para ser adaptado para as necessidades das pesquisas sobre estudo de N_r em desenvolvimento no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC). A adaptação do sistema **DELTA** foi denominada como Sistema de Amostragem de Aerossóis por Denuder (**SAAD**).

2 SISTEMA SAAD

O sistema **SAAD** (Sistema de Amostragem de Aerossóis por Denuder) é um novo sistema de difusão de denuders, de baixo custo, desenvolvido a partir do sistema de amostragem DELTA, desenvolvido por Sutton et al (2001) para a amostragem de espécies NH_3 e NH_4^+ , gases ácidos ($HNO_3, HONO, HCl, SO_2$) e aerossóis ($NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, Cl^-$).

Assim como o **DELTA**, o **SAAD** foi desenvolvido com base no conceito de que quando um fluxo laminar de gás atravessa um tubo de difusão (*denuder*), revestido interiormente com um ácido, as espécies alcalinas (em fase gasosa) são capturadas pelas paredes do tubo, sendo posteriormente extraídas no laboratório para quantificação das espécies químicas. No caso de um *denuder* com revestimento alcalino, os ácidos na fase gasosa é que serão capturados. O particulado em suspensão, por sua vez, atravessa o *denuder* e é capturado em um filtro de celulose colocado na saída do sistema de amostragem. A separação entre as fases gasosa e particulada do aerossol ocorre porque os gases se difundem mais rapidamente nas paredes do *denuder* do que as partículas.

O sistema **SAAD** é configurado para amostragens mensais, mas pode também ser utilizado em períodos mais longos ou mais curtos do que este, dependendo da concentração das espécies de interesse no ambiente (1uma semana a 3 meses).

O **SAAD** (Figura 2) é constituído por uma sequencia de *denuders* para amostragem de gases e um porta filtros de dois estágios, contendo filtros para amostragem de aerossóis, acoplados a um rotâmetro (com capacidade de até $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), uma bomba de vácuo (que permite fluxos entre $0,3$ e $0,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), e um medidor de volume de gás com alta sensibilidade. A baixa taxa de amostragem permite a utilização de pequenos denuders de vidro (10 – 15 cm de comprimento, comprimento ideal para alcançar até 99 % de eficiência na capturados gases de interesse).

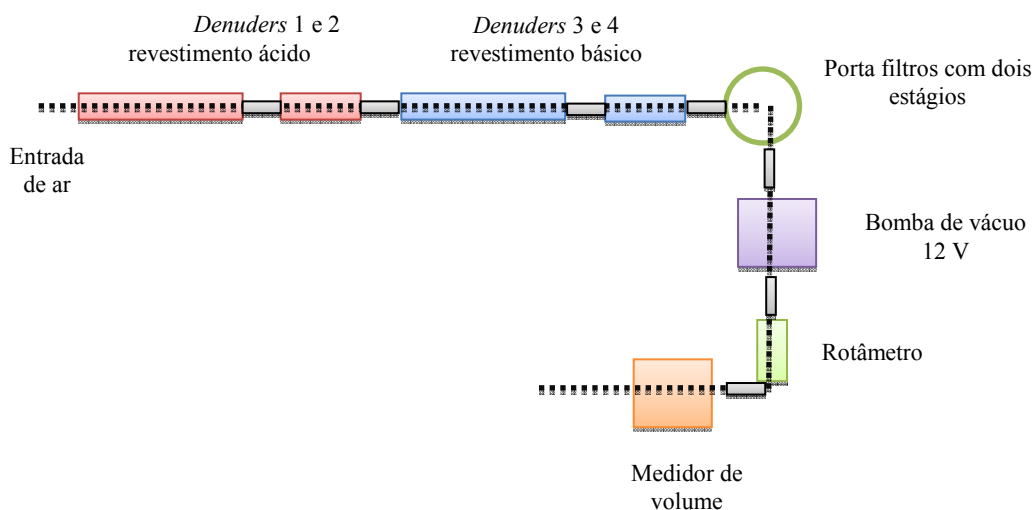


Figura 2.1 - Esquema da sequência de dispositivos utilizado no sistema SAAD (adaptado de Sutton et al., 2001).

A montagem dos equipamentos do sistema SAAD é mostrada na Figura 3a. Os equipamentos instalados no campo deverão ficar dentro de um abrigo, fixado no chão, Figura 3b, enquanto que a sequência de *denuders* e filtros deverão ser acondicionados no interior de um tubo de PVC, Figura 3c, o qual será acoplado em um poste fixado próximo ao abrigo, Figura 5a (o nível da entrada de ar deverá estar a cerca de 1,50 m do nível do chão). A bomba deverá ser alimentada com baterias acopladas a painéis solares. Essa nova configuração permitirá que os colaboradores não entrem em contato direto com o sistema de *denuders*, ou seja, a sequência de filtros e *denuders* para cada amostragem serão devidamente acondicionados no tubo de PVC, serão enviados pelo correio aos colaboradores que os instalarão no campo e, após o período de amostragem os enviarão ao INPE para realização das análises químicas.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2 – Protótipo do Sistema de Amostragem Atmosférico por *Denuder* (SAAD): (a) Sistema SAAD completo; (b) Detalhe dos equipamentos no abrigo: da esquerda para a direita, controlador de carga do painel solar, bomba de vácuo em cima da bateria, medidor de volume e rotâmetro. (c) Tubo de PVC com a sequencia de denuders e filtros.

3 REFERÊNCIAS

EPA, United States Environmental Protection Agency. Method 9060 – Total Organic Carbon. Disponível em: < <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-9060.pdf> >. Acesso em: 25 jul 2011.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Coletas, Preparação e análises de amostras de água. São José dos Campos: INPE, 2012.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Manual de Procedimentos do Analisador de Carbono Total TOC -V_{CPN}. São José dos Campos: INPE, 2012.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Protocolo de segurança do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC. São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1, 37 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.24-MAN). Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ5PL>>. Acesso em: 16 dez. 2011.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC. São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1, 52 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.48-NTC). Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ7P2>>. Acesso em: 16 dez. 2011.

SHIMADZU, PC – Controlled Total Organic Carbon Analyser - TOC – VCPH/CPN & TOC – Control V Software. Manual do Usuário. 394p. Shimadzu Corporation – Analytical & Measuring Instruments Division, Kyoto, Japan, 2003.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 4500-N Nitrogen, pages 4-99-110 and 4-124-127.