



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/11.20.13.21-PRP

**DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS
QUÍMICAS DA ATMOSFERA EM DIFERENTES
AMBIENTES NO ESTADO DE SÃO PAULO: ESTUDO
DA DEPOSIÇÃO DE ESPÉCIES REATIVAS DE
NITROGÊNIO**

Maria Cristina Forti
Roberta Lee Maciviero Alcaide

Relatório Parcial de pesquisa Pro-
jeto FAPESP 2012/06416-1

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F945N2>>

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)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/11.20.13.21-PRP

**DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS
QUÍMICAS DA ATMOSFERA EM DIFERENTES
AMBIENTES NO ESTADO DE SÃO PAULO: ESTUDO
DA DEPOSIÇÃO DE ESPÉCIES REATIVAS DE
NITROGÊNIO**

Maria Cristina Forti
Roberta Lee Maciviero Alcaide

Relatório Parcial de pesquisa Pro-
jeto FAPESP 2012/06416-1

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F945N2>>

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 variação da quantidade de nitrogênio reativo presente nos diferentes ambientes terrestres está intimamente ligada às mudanças ambientais, à contaminação de ecossistemas aquáticos e terrestres e à perda de biodiversidade. O entendimento sobre a acumulação de nitrogênio reativo no ambiente depara-se ainda com grandes lacunas e questões como “quanto o aumento da deposição de nitrogênio reativo pode interferir no funcionamento de diferentes ecossistemas” ou “como ocorre a interação e o acoplamento do ciclo do nitrogênio com os outros ciclos tais como o do C, S e P” ainda precisam de resposta. Desta forma a questão científica que se apresenta refere-se à quantificação da concentração e da deposição de espécies químicas de nitrogênio reativo nas formas, inorgânica e orgânica, presentes na atmosfera de algumas regiões do Estado de São Paulo. Esta pesquisa buscará determinar, a partir das medidas de concentração de diferentes espécies químicas, a deposição atmosférica das mesmas, em alguns locais com diferentes ambientes no estado de São Paulo viabilizando a utilização de um sistema de amostragem de baixo custo e com possibilidade de replicar o modelo estabelecido para outras regiões, estendendo-se assim a área de observação. Serão determinadas as 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^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} presentes na atmosfera. Com os resultados desta pesquisa, espera-se que possamos contribuir com informações para avaliar a vulnerabilidade regional a eventuais mudanças na deposição de espécies reativas de nitrogênio, decorrentes de sua acumulação e deposição; identificar as possíveis mudanças nos padrões de deposição (caso ocorram) sobre os serviços dos ecossistemas bem como contribuir para o entendimento da conexão entre o componente atmosférico do ciclo do nitrogênio e os ciclos do C e do S, e como essas alterações podem interferir no clima.

Atmosphere chemical characteristics determination of different environments in the São Paulo State: a reactive nitrogen species deposition study

ABSTRACT

Variations in the quantity of reactive nitrogen present in various terrestrial environments are closely linked to environmental changes, aquatic and terrestrial ecosystems contamination and biodiversity loss. The knowledge concerning the reactive nitrogen accumulation in the environment presents major gaps and issues such as "how much the increase in reactive nitrogen deposition can interfere on ecosystems functioning" or "how nitrogen cycle interactions and coupling with other cycles such as the C, S and P occurs" emerges. In this way the scientific question that is raised and that we intend to answer with this project is concerned to the concentration and deposition determination of reactive nitrogen chemical species in its inorganic and organic forms, into the atmosphere of some regions of the State of São Paulo. In this research we will seek the determination of atmospheric deposition acquired from diverse chemical species concentration measurements in various sites with different environment characteristics in the State of São Paulo entitling the use of a low-cost sampling system and opening the possibility of replicate the established model for other regions and therefore, to extend the observation area. The chemicals of interest for this research are NH_3 , HNO_3 , SO_2 , HCl measured on the aqueous extract of atmospheric gaseous phase and NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} measured on the aqueous extract of the atmospheric particulate phase. We expect to contribute with information that allowed to evaluate the regional vulnerability to changes and possible alteration in the reactive nitrogen species deposition as a consequence of its accumulation and deposition; identify the possible deposition patterns changes (if any) on ecosystem services as well as to provide information that may contribute to the understanding of the atmospheric component of the nitrogen cycle and C and S cycles connection as these changes may affect the climate.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 – Protótipo do coletor wet-only vista lateral (sem as pernas de sustentação): a) tampado e b) tampa aberta.....	6
Figura 2 - Esquema da montagem do SAAD na sequência: denuderes 1 e 2 revestidos com ácido para amostragem dos gases das bases fortes, denuderes 3 e 4 revestidos com base para captura dos gases de ácido fortes, filtro impregnado com ácido para amostragem de aerossóis de bases fortes e filtro impregnado com base para amostragem de aerossóis de ácidos fortes.....	8
Figura 3 Mini capela adquirida para ficar dedicada ao sistema de secagem dos denuders.....	9
Figura 4 – Detalhes do sistema de secagem cujo circuito é composto por bomba, dois filtros impregnados com solução básica e ácida, respectivamente sílica gel laranja para retenção de umidade e “manifold” onde são acoplados 10 denuders para secagem simultânea.	9
Figura 5 – Detalhes do “manifold” construído especificamente para secagem dos denuders.....	10
Figura 6 - Estojo para proteger durante o transporte e acoplar os denuderes e filtros (Anexo 3) : a) fechado e b) aberto.	11
Figura 7 – Circuito de bombeamento do SAAD: Medidor de volume (1), bateria (2) com a microbomba (3) acoplada na parte superior e rotâmetro (4).....	12
Figura 8 – Sistema SAAD montado em suporte construído especificamente para essa finalidade e abrigo para o sistema de bombeamento, bateria e controlador da placa solar (instalada sobre o abrigo).....	13
Figura 9 - Esquema do circuito da montagem do AmDic: Inlet (porta filtros no interior), bomba de vácuo e medidor de volume.	16
Figura 10 – Detalhe do Inlet (a) e do porta filtros (b) (Projetos no Anexo 4).....	17
Figura 11 – Sistema AmDic Montado no INPE.....	17
Figura 12 – Diagramas Box-and-Wiskers para os volumes (a) ($V - m^{-3}$), material particulado (b) ($MPI - \mu g m^{-3}$) e para os fluxos (c) ($F L \cdot min^{-1}$) onde: VR1: com rotâmetro e filtro de policarbonato, VR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, V1: sem rotâmetro e filtro de policarbonato, V2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro; MPIR1: com rotâmetro e filtro de policarbonato, MPIR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, MPI1: sem rotâmetro e filtro de policarbonato, MPI2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro; FR1: com rotâmetro e filtro de policarbonato, FR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, F1: sem rotâmetro e filtro de policarbonato e F2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro.....	20
Figura 13 – Variação da concentração ($\mu mol \cdot mg^{-1}$) dos diferentes íons em diferentes frações de tempos de extração através de sonicação em água tipo II.	22

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 – Valores das concentrações de ânions e cátions no extrato aquoso dos denuderes (μM), o volume de extração (mL) e o volume amostrado (m^3) para a amostragem realizada entre 23/05 e 6/06 de 2003 no INPE. Nomenclatura dos denuderes de acordo com o esquema da figura 2. Nos denuderes apenas o NH_4^+ é dosado, pois os outros cátions não têm fase gasosa.....	14
Tabela 2 - Valores das concentrações das espécies de interesse ($\mu\text{M}\cdot\text{m}^{-3}$) na fase gasosa/particulada e a eficiência (%) dos denuderes para a amostragem realizada de 22/05 até 06/06/2013 no INPE.....	15
Tabela 3 – Estatísticas dos resultados dos testes de coletas onde os volumes (m^{-3}) são VR1: rotâmetro e filtro de policarbonato, VR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, V1:sem rotâmetro e filtro de policarbonato, V2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro; o material particulado inalável (MPI em $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$) são: MPIR1: filtro de policarbonato com rotâmetro, MPIR2: filtro GF/F de fibra de vidro com rotâmetro, MPI1: filtro de policarbonato e sem rotâmetro e MPI2: filtro de GF/F de fibra de vidro sem rotâmetro; os fluxos ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) são: FR1:com rotâmetro e filtro de policarbonato, FR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, F1: sem rotâmetro e filtro de policarbonato e F2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro.....	18
Tabela 4 – Estatísticas para as concentrações dos diferentes íons, em $\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}$, para os diferentes intervalos de tempo (minutos) de extração	21

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. Objetivo.....	1
2. Introdução.....	2
3. Atividades Desenvolvidas	3
3.1 Sistema de Amostragem Atmosférica com Denuder (SAAD)	3
3.2 Amostrador dicotômico de material particulado inalável (AmDic).....	4
3.3 Coletores de chuva tipo wet-only.	5
4. Resultados das atividades	7
4.1 Resultados das atividades	7
4.2 Resultados das atividades	16
5. Resultados das atividades	23
6. Participação em reuniões.....	24
Referências	25

1. Objetivo

Este relatório tem como objetivo descrever as atividades exercidas durante a execução do projeto “Determinação das características químicas da atmosfera em diferentes ambientes no Estado de São Paulo: estudo da deposição de espécies reativas de nitrogênio”, Processo Fapesp 2012/06416-1, sob a coordenação da Dra. Maria Cristina Forti desenvolvidas no ano de 2012-2013 no LAPBio-LAQUATEC, com a participação dos seguintes colaboradores:

Jean B Ometto (pesquisador INPE) – Ciclos biogeoquímicos.

Plinio Alvalá (pesquisador INPE) – Gases de efeito estufa.

Roberta Lee Maciviero Alcaide (bolsista PCI-INPE) – Ciclos biogeoquímicos.

José Carlos dos Santos (Técnico Eletrônica INPE) – Instrumentação científica.

José Roberto Chagas – Técnico Eletrônica INPE) - Instrumentação científica

Stéphane Palma Crispim Bolsista FAPESP-TT

Colaboradores de outras instituições:

Christine Bourotte (EACH/USP)

Valdir de Cicco (SMA-SP/IF)

Mauricio Ranzini (SMA-SP/IF)

Ademir Paceli Barbassa (UFSCar – CCET)

Silvia Souza (SMA-SP/IBot)

2. Introdução

Em função da constatação de que a quantidade de nitrogênio reativo, nos diversos componentes de seu ciclo, tem sido significativamente alterada, majoritariamente, em razão do cultivo de leguminosas, arroz e outras culturas que promovem a fixação de nitrogênio, além da queima de combustíveis fósseis, do uso de fertilizantes produzidos por conversão do nitrogênio atmosférico em amônia e também de alguns processos industriais (Townsend e Howarth, 2010) este projeto de pesquisa foi proposto com o objetivo de determinar, a partir das medidas de concentração de diferentes espécies químicas (espécies reativas de nitrogênio, bem como o SO_2 , os cátions maiores e formas elementares do carbono e nitrogênio), a deposição atmosférica das mesmas, em alguns locais com diferentes ambientes atmosféricos no estado de São Paulo, viabilizando a utilização de um sistema de amostragem de baixo custo e com possibilidade de replicar o modelo estabelecido para outras regiões estendo-se assim, a área de observação.

Para atingir esses objetivos propôs-se cumprir as seguintes metas:

- Montar, calibrar, validar e utilizar um sistema de amostragem de espécies químicas gasosas e particuladas com base em tubos de difusão (denuder) sem complexidade técnica para o operador de campo e de baixo custo (Sutton, 2001).
- Determinar as 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.
- Determinar as concentrações de cátions (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), ânions (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) maiores e nitrogênio total no particulado inalável na atmosfera dos locais escolhidos;
- Determinar as concentrações de NH_3 , HNO_3 , SO_2 , HCl na fase gasosa na atmosfera dos locais escolhidos;

- Calcular a deposição das diferentes espécies químicas em escala regional através do uso de modelo conceitual;
- Identificar fontes das diferentes espécies estudadas através de modelos estatísticos;
- Desenvolver um sistema de logística para viabilizar estudos observacionais que possam ser aplicados em escala nacional.

3. Atividades Desenvolvidas

Até o presente as atividades desenvolvidas no projeto foram relativas à aquisição dos equipamentos e as diferentes partes dos sistemas, para a montagem, testes e calibração dos equipamentos de amostragem tanto de aerossóis como de gases e água de chuva. As maiores dificuldades foram relativas aos fornecedores tanto dos materiais como da mão de obra especializada. No que concerne aos materiais houve tanto atrasos nas entregas bem como no fornecimento de materiais inadequados os quais, apesar de terem sido substituídos a contento, contribuíram significativamente para atrasar a montagem dos sistemas de amostragem.

3.1 Sistema de Amostragem Atmosférica com Denuder (SAAD)

A construção, montagem, calibração e validação do SAAD que é um sistema de amostragem de espécies químicas gasosas e particuladas com base em tubos de difusão (denuder) sem complexidade técnica para o operador de campo e de baixo custo (Tang e Sutton, 2007) é uma das metas sensíveis do projeto já que sem o SAAD não é possível determinar as concentrações de espécies reativas de nitrogênio (nas fases gasosa e particulada) na atmosfera e assim, sua distribuição espacial e deposição.

Essa meta está totalmente alcançada já que foram construídos e testados os sete SAAD's propostos. As fotos do sistema e os resultados dos testes são apresentados no item 3 deste relatório. Devido aos atrasos mencionados, a

instalação dos SAAD's somente será efetuada em agosto de 2013, portanto no próximo mês.

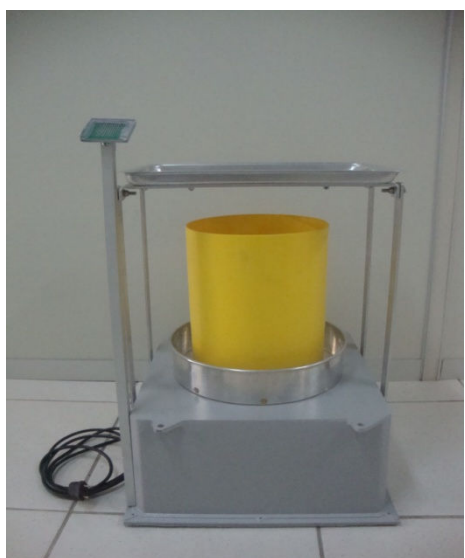
3.2 Amostrador dicotômico de material particulado inalável (AmDic).

O objetivo da utilização simultânea desse sistema com o SAAD é para complementar o espectro de tamanho de partículas. Nominalmente o SAAD amostra partículas com diâmetro aerodinâmico abaixo de c.a. 4 mm e o AmDic separa o material particulado inalável (MPI) nas frações grossa (diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 mm) e fina (diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 mm) e normalmente, são medidas de 24 horas. Este último é o mais utilizado em estudos de impactos na saúde humana, porém uma das metas é comparar os resultados obtidos por ambos os sistemas o que dará maior robustez às conclusões. Esse sistema é de baixo custo e não está disponível no mercado, assim precisa ser construído (Hopke et al .1997). Os quatro sistemas propostos no projeto foram montados e testados. Embora esse sistema já venha sendo utilizado há algum tempo, entendemos que, dada a diversidade de fornecedores das diferentes partes e sendo as respostas nem sempre similares submetemos então nosso sistema a um teste relativo à estabilidade de fluxos além de testes utilizando diferentes substratos (para gravimetria) de coletas e diferentes tempos de extração. Imagens do sistema bem como os resultados dos testes são apresentados no item 3 deste relatório.

3.3 Coletores de chuva tipo wet-only.

A construção de um coletor de chuva tipo wet-only foi colocada como um desafio tecnológico a ser vencido isso por que pretendemos que nossos dados possam ser inseridos no sistema de observação global da atmosfera (GAW-Global Atmospheric Watch) da Organização Meteorológica mundial para tal, temos a opção de adquirir o coletor certificado (Anexo1) pela NADP (National Atmospheric Deposition Programm) dos Estados Unidos (GAW-Manual, 2004), que são utilizados na rede mundial ou então buscar um amostrador de menor custo. O coletor de menor custo irá permitir a manutenção de algumas estações (considerando a extensão territorial brasileira) bem como apoiar iniciativas na América Latina. Buscamos construir um coletor cujo custo estivesse aproximadamente entre 25% e 40% do valor do coletor NADP isto é entre U\$1000,00 e U\$1500,00 dólares americanos. Contatamos um técnico, antes da submissão do projeto e ele orçou a confecção do coletor, incluindo o material, em R\$980,00 cada um (à época cerca de U\$500,00 dólares americanos), entretanto no momento da contratação do serviço ele alegou indisponibilidade. Foi procurado outro técnico que aceitou o desafio e confeccionou um protótipo (Figura 1a e b) o qual, embora esteja funcionando precisa solucionar os seguintes problemas:

- O sensor para abrir e fechar a tampa ficou no mesmo nível da boca do recipiente de coleta e assim seria uma fonte de contaminação;
- A tampa, ao abrir, ficava no mesmo nível da boca do recipiente de coleta o que acarretaria o carreamento do material seco depositado sobre a tampa para dentro do recipiente de coleta contaminando a amostra;
- A distância entre a tampa e a boca do recipiente de coleta era muito grande o que, em períodos mais secos permitiria a entrada de poeira no recipiente coletor por efeito do vento.



a



b

Figura 1 – Protótipo do coletor wet-only vista lateral (sem as pernas de sustentação): a) tampado e b) tampa aberta.

O primeiro problema poderia ser sanado facilmente apenas modificando a posição do sensor, porém os outros dois não, já que os braços que prendem a tampa foram construídos em um ângulo tal que não permitiu que a tampa se posicionasse, após a abertura, em um nível inferior à boca do recipiente coletor, pois o movimento foi barrado pelo próprio recipiente coletor. Porém este segundo técnico, devido a problemas pessoais, precisou abandonar o projeto e não poderá construir os outros três coletores que faltam. O projeto então foi levado a uma empresa especializada em equipamentos científicos que se propôs a concluir e aperfeiçoar o projeto original cujo orçamento ficou em R\$3.100,00 (três mil e cem reais) cada coletor conforme proposta inserida no Anexo II.

Para viabilizar os estudos de deposição úmida das espécies químicas de interesses, na região do vale do Paraíba, e assim cumprir uma das metas do projeto, é necessário amostradores de chuva do tipo wet-only, o pedido de recursos inicialmente submetido mostrou-se insuficiente assim, estamos solicitando através de um termo aditivo recursos para que uma empresa

construa três coletores e, com os recursos já disponíveis no projeto, concluir o protótipo iniciado.

4. Resultados das atividades

Nesta sessão apresentamos os resultados dos trabalhos realizados até o momento dividindo-os em três itens de acordo com o sistema de amostragem requerido.

4.1 Resultados das atividades

Na figura 2 apresenta-se o esquema da montagem do SAAD e na sequência das figuras 3 até 8 apresentam-se as imagens relativas à preparação dos denuderes e do sistema SAAD montado. Foram construídos, montados e testados 7 (sete) sistemas os quais ainda não foram instalados, por que estamos testando a integração de cada parte no todo e a robustez de seu funcionamento, pois como mencionado anteriormente, prevê-se sua instalação nos diferentes pontos até o final de agosto.

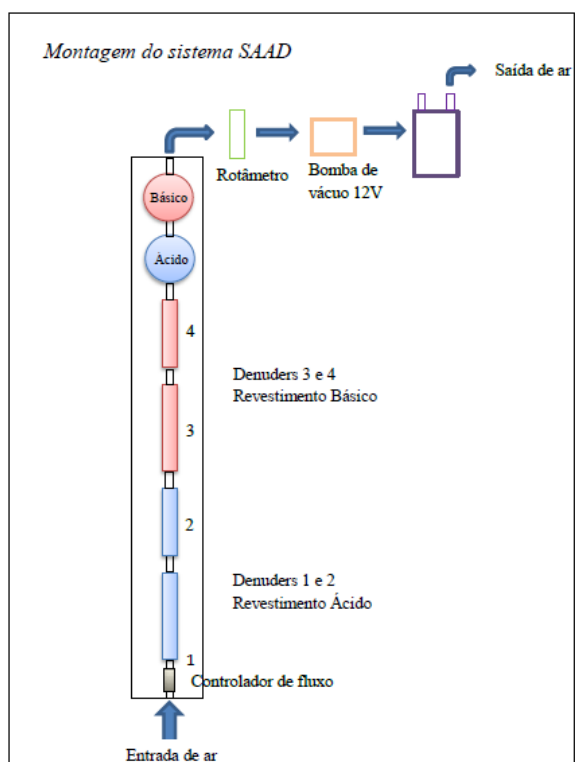


Figura 2 - Esquema da montagem do SAAD na seqüência: denuderes 1 e 2 revestidos com ácido para amostragem dos gases das bases fortes, denuderes 3 e 4 revestidos com base para captura dos gases de ácidos fortes, filtro impregnado com ácido para amostragem de aerossóis de bases fortes e filtro impregnado com base para amostragem de aerossóis de ácidos fortes.

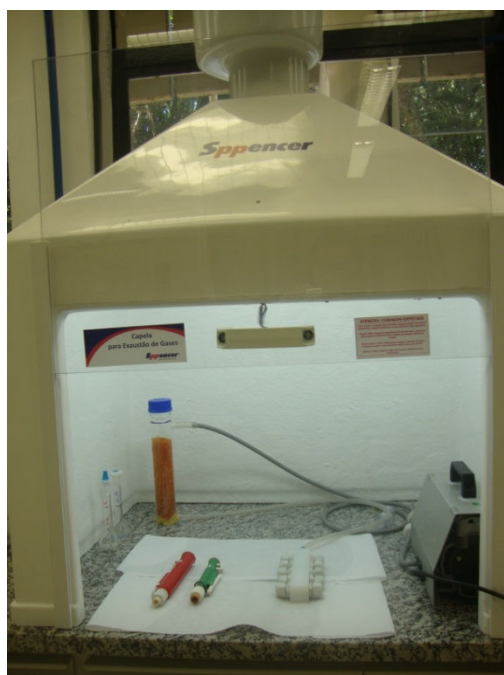


Figura 3 Mini capela adquirida para ficar dedicada ao sistema de secagem dos denuders



Figura 4 – Detalhes do sistema de secagem cujo circuito é composto por bomba, dois filtros impregnados com solução básica e ácida, respectivamente sílica gel laranja para retenção de umidade e “manifold” onde são acoplados 10 denuders para secagem simultânea.

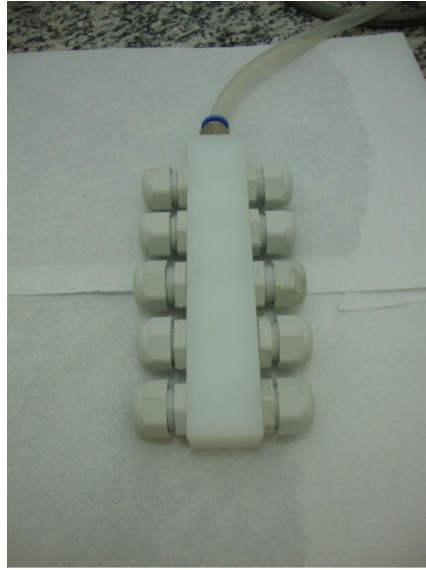
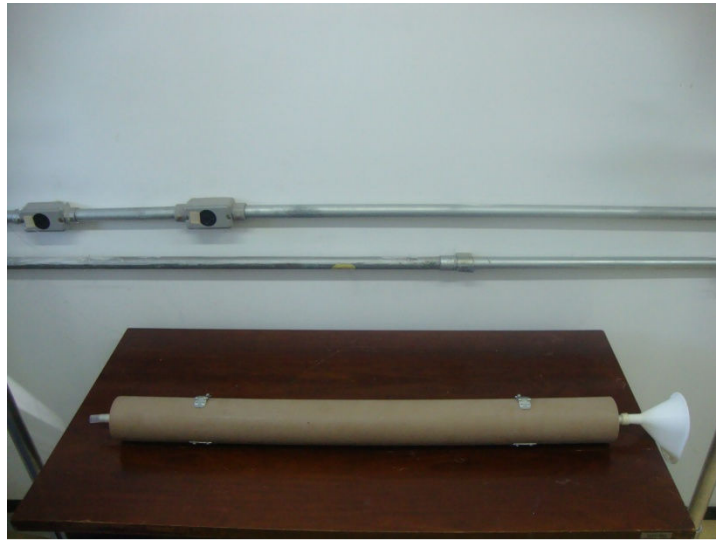


Figura 5 – Detalhes do “manifold” construído especificamente para secagem dos denuders.



(a)



(b)

Figura 6 - Estojo para proteger durante o transporte e acoplar os denuderes e filtros :
a) fechado e b) aberto.

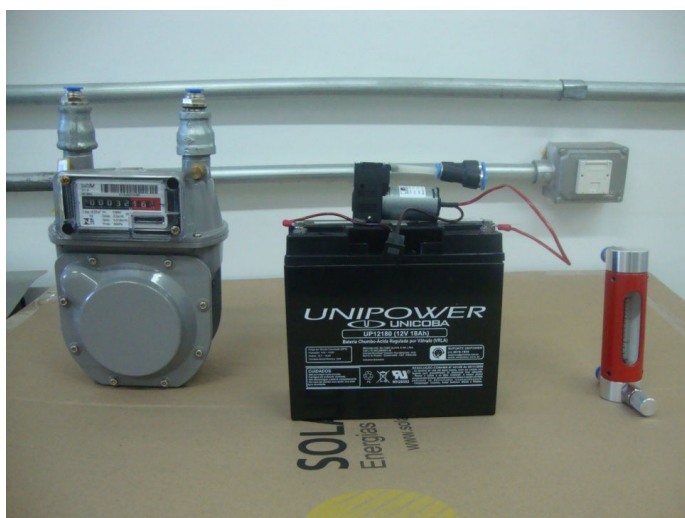


Figura 7 – Circuito de bombeamento do SAAD: Medidor de volume (1), bateria (2) com a microbomba (3) acoplada na parte superior e rotâmetro (4).



Figura 8 – Sistema SAAD montado em suporte construído especificamente para essa finalidade e abrigo para o sistema de bombeamento, bateria e controlador da placa solar (instalada sobre o abrigo).

Foi realizada uma campanha de amostragem no INPE/São José dos Campos entre os dias 23 de maio e 6 de junho de 2003 para testar a eficiência do recobrimento dos denuderes e dos filtros bem como para verificar se os reagentes e filtros utilizados estavam com o grau de pureza necessário. Na tabela 1a e b apresentam-se os resultados das análises de ânions e cátions, respectivamente no extrato aquoso dos denuderes, bem como os volumes de extração e amostrado, que são os dados necessários para calcular a eficiência.

Tabela 1 – Valores das concentrações de ânions e cátions no extrato aquoso dos denuderes (μM), o volume de extração (mL) e o volume amostrado (m^3) para a amostragem realizada entre 23/05 e 6/06 de 2003 no INPE. Nomenclatura dos denuderes de acordo com o esquema da figura 2. Nos denuderes apenas o NH_4^+ é dosado, pois os outros cátions não têm fase gasosa.

Coleta 22/05 até 06/06/2013	Denuder1	Denuder2	Filtro ácido
(μM)			
Volume Amostrado $16,65 \text{ m}^3$			
Na^+	-	-	38,46
NH_4^+	296,4	81,40	146,4
K^+			11,97
Ca^{2+}	-	-	52,09
Mg^{2+}	-	-	17,03
Vext (ml)	-	-	5,00
Branco cátions	Bco-Denuder1	Bco-Denuder2	Bco-Filtro ácido
Na^+	-	-	0,00
NH_4^+	0,00	0,00	2,205
K^+	-	-	2,766
Ca^{2+}	-	-	24,91
Mg^{2+}	-	-	7,368
Vext (ml)	5,00	5,00	4,00
	Denuder 3	Denuder4	Filtro base
Cl^-	32,77	25,06	55,95
NO_3^-	28,43	7,554	39,64
SO_4^{2-}	155,7	44,63	23,82
Vext	5,00	4,00	5,00
Branco ânions	Bco-Denuder 3	Bco-Denuder4	Bco-Filtro base
Cl^-	15,56	16,71	17,42
NO_3^-	7,239	10,87	-
SO_4^{2-}	2,628	5,496	0,4160
Vext	5,00	4,00	5,00

A quantidade de gases (particulado) capturada no denuder (C_g) é dada pela expressão 1, onde C_i é a concentração amostrada, C_b é a concentração do branco e v é o volume da solução extratora:

$$C_g = (C_i - C_b) * v \quad (1)$$

A concentração do gás i na atmosfera (G_i) é dada por:

$$G_i = \frac{C_i}{V} \quad (2) \quad \text{onde, } V \text{ é o volume lido no medidor de gás.}$$

O cálculo da eficiência de amostragem do denuder é dado pela expressão 2:

$$G_{i(\text{gas corrigido})} = G_{i(\text{denuder1})} * \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{G_{i(\text{denuder2})}}{G_{i(\text{denuder1})}} \right)} \right] \quad (2)$$

Na tabela 2 apresentam-se os resultados relativos aos valores das concentrações das espécies e a eficiência dos denuders para a amostragem realizada. Nessa tabela as espécies estão indicadas como espécie gasosa/aquosa isto porque a espécies químicas de interesse presentes na fase gasosa/particulada, quando da extração, o que entre em solução é o seu íon da fase aquosa.

Tabela 2 - Valores das concentrações das espécies de interesse ($\mu\text{M.m}^{-3}$) na fase gasosa/particulada e a eficiência (%) dos denuderes para a amostragem realizada de 22/05 até 06/06/2013 no INPE.

Espécie	Concentração		Eficiência denuder %
	Fase gasosa	Fase particulada ($\mu\text{M.m}^{-3}$)	
Na ⁺		11,5	
NH ₃ /NH ₄ ⁺	114,1	43,3	78,0
K ⁺		2,76	
Ca ²⁺		8,16	
Mg ²⁺		2,90	
HCl/Cl ⁻	8,445	15,3	61,2
NO _x /NO ₃ ⁻	6,364	11,9	100
SO ₂ /SO ₄ ²⁻	57,79	7,15	79,6

É preciso salientar que, por se tratar de uma única amostra não é possível efetuar uma análise estatística da eficiência dos denuderes e tampouco do fracionamento entre as fases sólida e gasosa dos aerossóis. Esses resultados indicam que os trabalhos estão sendo realizados de forma correta. Ainda será necessário avaliar melhor os brancos de todo material empregado para a identificação de falhas e para melhoria do sistema.

4.2 Resultados das atividades

Na figura 9 apresenta-se o esquema da montagem do AmDic e na sequencia das figuras 10 até 11 detalhes do AmDic. Nesse sistema é preciso manter o fluxo entre 15 e 30 L.min⁻¹ para garantir que o diâmetro aerodinâmico de corte seja inferior a 10 µm (Gaw- Manual 2003) e assim seja amostrado prioritariamente o material particulado inalável ou MPI. Devido à grande amplitude térmica registrada em nossa região foi acoplado um rotâmetro ao AmDic para verificar se sua inserção no circuito favoreceria a estabilidade de fluxo e forneceria um amplitude de variação menor. Por esta razão foram efetuados testes com e sem rotâmetro no circuito comparando-se então tanto os fluxos como os volumes amostrados durante um período de 24 h. Além disso, foram realizadas amostragens de MPI utilizando-se dois tipos de substrato: policarbonado com 0,4 µm de diâmetro de poro e fibra de vidro GF/F para comparar as concentrações em massa do MPI. Essas coletas foram realizadas em períodos médios de 24 horas entre os dias 12 de março e 6 de junho de 2013. Os resultados desses testes são apresentados na tabela 3.

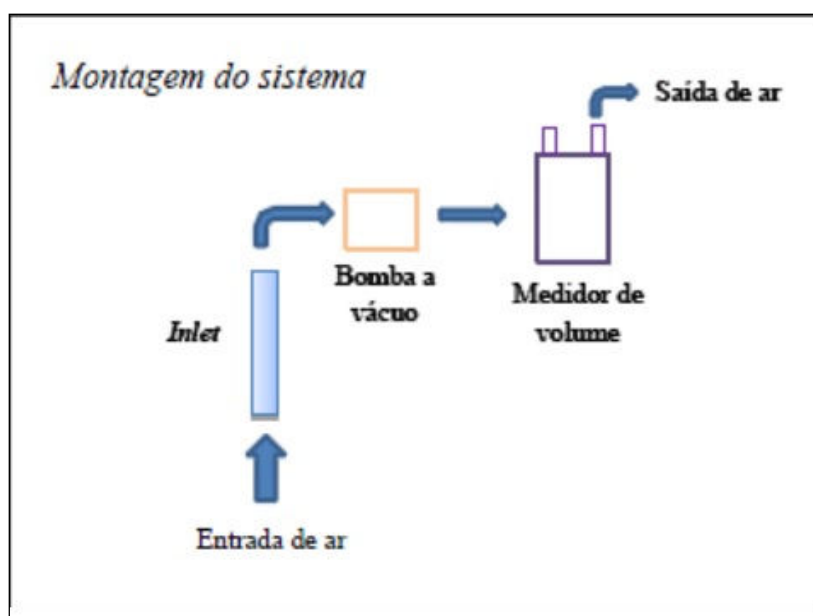
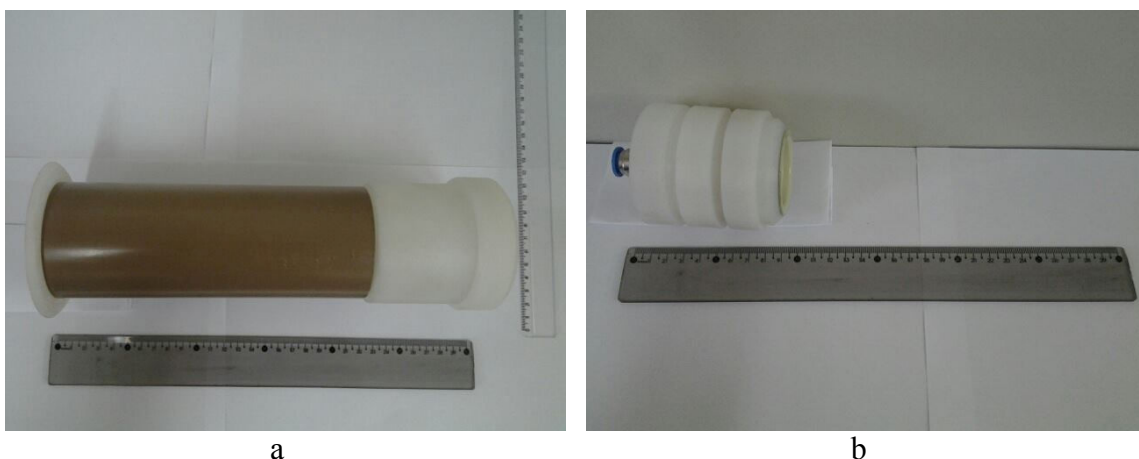


Figura 9 - Esquema do circuito da montagem do AmDic: Inlet (porta filtros no interior), bomba de vácuo e medidor de volume.



a b
Figura 10 – Detalhe do Inlet (a) e do porta filtros (b) (Projetos no Anexo 4)



Figura 11 – Sistema AmDic Montado no INPE.

Na tabela 3 são apresentados os resultados dos testes de coletas com e sem rotômetro das medidas gravimétricas utilizando-se diferentes substratos comparando-se os valores médios entre os volumes amostrados com rotômetro e filtro de policarbonato (VR1), com rotômetro e filtro GF/F de fibra de vidro (VR2), sem rotômetro e filtro de policarbonato (V1) e sem rotômetro e filtro de

GF/F de fibra de vidro (V2), além disso, apresentam-se também (a) as comparações entre o MPI medidos com rotâmetro e filtro de policarbonato (MPIR1), com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro (MPIR2), sem rotâmetro e filtro de policarbonato (MPI1) e sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro (MPI2) e (b) as comparações entre os fluxos medidos com rotâmetro e filtro de policarbonato (FR1), com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro (FR2), sem rotâmetro e filtro de policarbonato (F1) e sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro (F2). Na tabela 3 os valores com a mesma letra para cada conjunto do parâmetro comparado apresentam diferenças estatisticamente significativas com 95% de confiança.

Tabela 3 – Estatísticas dos resultados dos testes de coletas onde os volumes (m^{-3}) são VR1: rotâmetro e filtro de policarbonato, VR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, V1: sem rotâmetro e filtro de policarbonato, V2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro; o material particulado inalável (MPI em $\mu.g.m^{-3}$) são: MPIR1: filtro de policarbonato com rotâmetro, MPIR2: filtro GF/F de fibra de vidro com rotâmetro, MPI1: filtro de policarbonato e sem rotâmetro e MPI2: filtro de GF/F de fibra de vidro sem rotâmetro; os fluxos ($L.min^{-1}$) são: FR1: com rotâmetro e filtro de policarbonato, FR2: com rotâmetro e filtro GF/F de fibra de vidro, F1: sem rotâmetro e filtro de policarbonato e F2: sem rotâmetro e filtro de GF/F de fibra de vidro.

N=6		Media	DP	Minimum	Maximum
VR1	m^{-3}	18,5 ^{a,b}	4,32	12,9	22,9
VR2		20,2 ^{c,d}	2,11	17,9	23,8
V1		29,6 ^{a,c}	4,87	25,2	38,4
V2		30,4 ^{b,d}	1,80	28,3	33,3
MPIR1	$\mu.g.m^{-3}$	8,12 ^a	3,42	4,71	13,3
MPIR2		32,8 ^{a,b,c}	7,04	22,4	39,9
MPI1		6,57 ^{b,d}	3,31	2,1	11,9
MPI2		16,4 ^{c,d}	6,39	6,74	22,5
FLR1	$L.min^{-1}$	11,9 ^{a,b}	2,69	8,36	15,0
FLR2		13,5 ^{c,d}	1,64	11,4	15,1
FL1		20,0 ^{a,c}	1,85	17,5	22,8
FL2		21,4 ^{b,d}	1,27	20,0	23,2

Valores do mesmo grupo com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas com 95% de confiança

Desses resultados verifica que a maior quantidade de material amostrada é sobre o substrato de fibra de vidro sendo este então indicado quando é necessária uma massa maior de material para análise, além disso, por ser um

material inerte ele é apropriado para múltiplas análises químicas, porém não ara caracterização morfológica.

Na figura 12 são apresentados os diagramas Box-and-Wiskers para o MPI, fluxo (F) e volume (V), utilizando-se os mesmos símbolos empregados na tabela 3, onde são mostradas as diferenças estatísticas entre eles. Conclui-se que existem diferenças estatisticamente significativas com e sem rotâmetro e essa diferença ocorre por que este acrescenta uma carga extra ao circuito. Com relação ao circuito com rotâmetro verificou-se que embora o fluxo apresente um valor médio dentro do intervalo necessário para garantir o diâmetro de corte seu valor mínimo é inferior ao mínimo requerido para tal. Como sem o rotâmetro os valores estão dentro do intervalo necessário para garantir o diâmetro de corte sem ultrapassar o valor máximo necessário, concluí-se que, nessa situação o rotâmetro é dispensável.

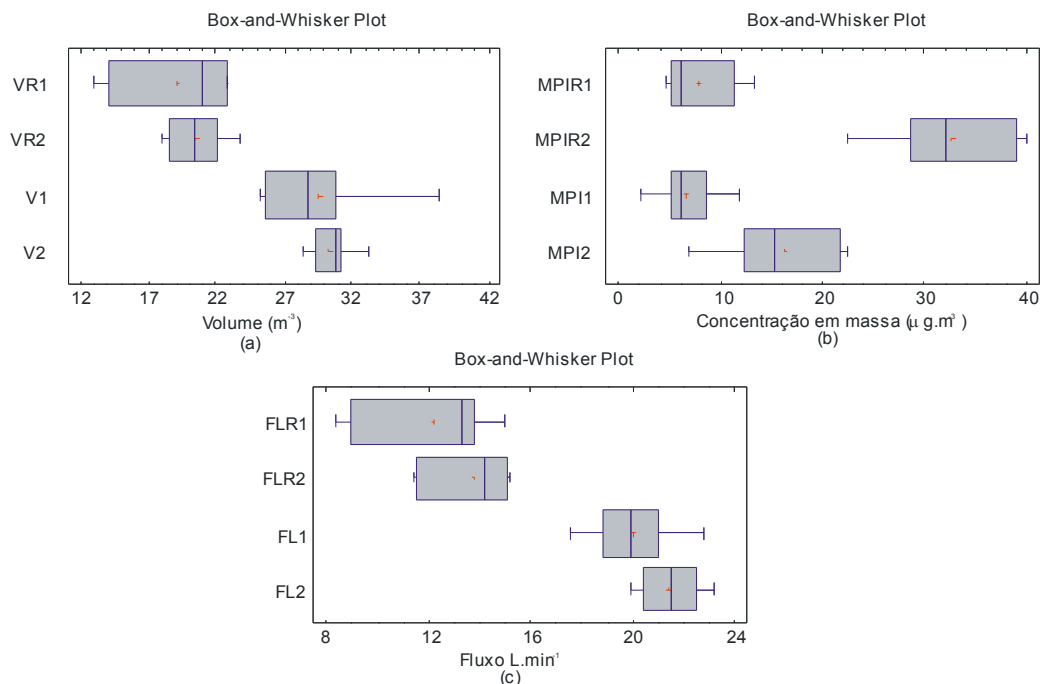


Figura 12 – Diagramas Box-and-Wiskers para os volumes (a) ($V - m^{-3}$), material particulado (b) (MPI - $\mu.g.m^{-3}$) e para os fluxos (c) ($F L.min^{-1}$) onde: VR1: com rotômetro e filtro de policarbonato, VR2: com rotômetro e filtro GF/F de fibra de vidro, V1: sem rotômetro e filtro de policarbonato, V2: sem rotômetro e filtro de GF/F de fibra de vidro; MPIR1: com rotômetro e filtro de policarbonato, MPIR2: com rotômetro e filtro GF/F de fibra de vidro, MPI1: sem rotômetro e filtro de policarbonato, MPI2: sem rotômetro e filtro de GF/F de fibra de vidro; FR1: com rotômetro e filtro de policarbonato, FR2: com rotômetro e filtro GF/F de fibra de vidro, F1: sem rotômetro e filtro de policarbonato e F2: sem rotômetro e filtro de GF/F de fibra de vidro.

Foi efetuado também um teste de tempo de extração através de banho de ultrassom. Para tal foram coletadas semanalmente entre dezembro de 2012 e janeiro de 2013, oito amostras de MPI em períodos de 24 h sobre substrato de policarbonato com diâmetro de poros de $0,4 \mu m$. Essas amostras foram imersas em 30 ml de água DI tipo II e levadas a sonicação por 30 minutos, após esse tempo todo o extrato foi filtrado em filtros de celulose com $0,22 mm$. Em seguida esse mesmo substrato foi novamente mergulhado em 30 ml de água DI tipo II e novamente sonicado por 30 minutos; esse procedimento foi repetido até completar três horas de extração fracionada. Os íons maiores foram dosados nesses extratos utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de íons e as estatísticas para esse teste são mostradas na tabela 4 e gráfico

dos valores das concentrações em função da fração do tempo de extração são apresentados na figura 13.

Tabela 4 – Estatísticas para as concentrações dos diferentes íons, em $\mu\text{mol.mg}^{-1}$, para os diferentes intervalos de tempo (minutos) de extração

<i>TEMPO min</i>	30	60	90	120	150	180
Na^+			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	0,142 ^{ab}	1,07 ^{ac}	0,821 ^d	0,643	0,525	0,089 ^{cd}
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,103	1,18	0,237	0,457	0,419	0,139
<i>INTERVALO</i>	0,299	3,04	0,735	1,42	1,29	0,371
K^+			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	0,476 ^{abc}	1,63 ^{ade}	1,55 ^{bf}	0,939 ^{dg}	1,16 ^{ch}	0,213 ^{efgh}
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,396	1,19	0,514	0,468	0,690	0,335
<i>INTERVALO</i>	1,25	3,20	1,48	1,19	1,94	0,866
Mg^{2+}			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	0,000 ^a	0,063 ^{ab}	0,014	0,000 ^b	0,000 ^b	0,014
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,000	0,123	0,035	0,000	0,000	0,040
<i>INTERVALO</i>	0,000	0,356	0,100	0,000	0,000	0,113
Ca^{2+}			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	0,891 ^{abc}	1,00 ^{def}	0,677 ^g	0,471 ^{adh}	0,385 ^{bc}	0,038 ^{efgh}
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,439	0,557	0,256	0,304	0,267	0,072
<i>INTERVALO</i>	1,35	1,45	0,844	0,951	0,879	0,173
NH_4^+			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	0,920 ^{abc}	1,20 ^{def}	0,941 ^{gh}	0,401 ^{adg}	0,060 ^{beg}	0,225 ^{efh}
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,471	0,586	0,386	0,288	0,125	0,206
<i>INTERVALO</i>	1,50	1,56	1,13	0,808	0,362	0,571
Cl^-			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	0,809	1,03	0,989	1,04	0,956	0,839
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,397	0,738	0,355	0,598	0,574	0,421
<i>INTERVALO</i>	1,18	2,19	1,09	1,59	1,75	1,12
NO_3^-			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	1,11 ^{ab}	3,61 ^{acd}	2,71 ^{bef}	0,850 ^{cc}	-	0,272 ^{df}
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,840	2,13	1,38	0,763	-	0,181
<i>INTERVALO</i>	2,66	6,45	4,26	2,34	-	0,463
SO_4^{2-}			$\mu\text{mol.mg}^{-1}$			
<i>MÉDIA</i>	1,38 ^{abc}	2,87 ^{adef}	2,34 ^{ghi}	0,714 ^{dg}	0,185 ^{beh}	0,000 ^{cfi}
<i>DESVIO PADRÃO</i>	0,895	2,26	1,20	0,668	0,142	0,000
<i>INTERVALO</i>	2,23	6,19	3,64	2,08	0,440	0,000

Valores marcados com a mesma letra apresentam diferenças estatisticamente significativas com 95% de confiança

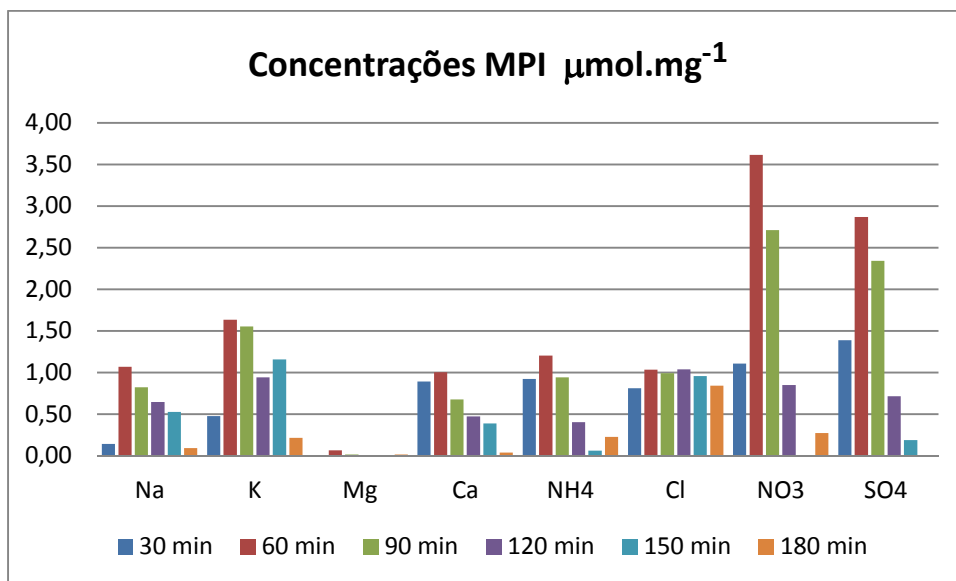


Figura 13 – Variação da concentração ($\mu\text{mol.mg}^{-1}$) dos diferentes íons em diferentes frações de tempos de extração através de sonicação em água tipo II.

Verifica-se que o pico da extração ocorre em uma hora para a maioria das espécies, porém, observou-se que até 150 min os valores de concentração ainda eram significativos. No caso do nitrato a solução de 150 minutos foi desprezada, pois ocorreu contaminação. A comparação entre as concentrações observa-se traço de concentração para alguns íons. Os baixos valores de extração de magnésio podem ser atribuídos às baixas concentrações das formas solúveis dessa espécie. Os valores de cloreto mantem-se estáveis ao longo do tempo, esse comportamento precisa ser verificado de forma mais detalhada. Pode-se concluir que a maior eficiência de extração ocorre com 150 minutos.

5. Resultados das atividades

Embora a instalação dos equipamentos no campo esteja atrasada e, com isso o cronograma proposto tenha ficado defasado, os maiores desafios que eram a montagem dos diferentes sistemas de amostragem, a integração das partes de cada sistema e o teste de funcionamento foi completada em sua maior parte. Os protocolos analíticos já estão estabelecidos e ainda vamos poder nos qualificar internacionalmente dando início a uma rede reconhecida pela comunidade internacional.

Prevê-se a instalação dos SAAD e dos AmDic até final de agosto, quanto às coletas de chuva dependemos de recursos extras, mas caso sejam aprovados já estamos acertados com o programa NADP para realizar a calibração do coletor construído no Brasil para certificá-lo tanto do para a eficiência da amostragem do volume como da qualidade da amostra coletada. Além disso, iniciamos uma intercalibração das nossas análises com as realizadas pelo laboratório Estadual de Estudos da Água da Universidade de Illinois que realiza as análises das amostras do NADP (National Atmospheric Deposition Programme) para a busca de uma certificação científica internacional.

6. Participação em reuniões

- 09-05 até 17-05 de 2013 - Reunião da Organização Meteorológica Mundial (WMO) Observação da Atmosfera Global (GAW) Grupo de Assessoramento Científico (SAG) para Química da Precipitação (PC) promovido pela WMO e visita ao laboratório Estadual de Estudos da Água da Universidade de Illinois (USA). O objetivo dessa viagem foi participar da reunião do Grupo de Assessoramento Científico para a química da precipitação (SAG) da Organização Meteorológica Mundial (WMO) contribuindo, com nosso conhecimento, no que tange às observações sobre a química da atmosfera, auxiliando nas recomendações e avaliações de programas globais, avaliação dos procedimentos correntes, monitorar as operações das redes e recomendar novos desenvolvimentos. Além disso, participei também das discussões para contribuir com o desenvolvimento de procedimentos e orientações no que se refere à obtenção de dados de qualidade e métodos de padronização de observações.
- A visita ao laboratório ao laboratório Estadual de Estudos da Água da Universidade de Illinois que realiza as análises das amostras do NADP (National Atmospheric Deposition Programme) foi para iniciar um programa de intercalibração entre nosso laboratório (CCST/LAPBio-INPE) e o deles e assim qualificar nossos resultados para participar da rede mundial de observação da atmosfera (GAW) colaborando com programas internacionais (Anexo V: cópia da palestra dada).
- Participação da 36ª RASBQ – 25 – 28 – maio de 2013.

Referências

- Gaw – Manual, 2004. World Meteorological Organization - Global Atmospheric Watch Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme: Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, No 160. <ftp://ftp.wmo.int/Documents/PublicWeb/arep/gaw/gaw160.pdf>.
- Gaw – Manual, 2003. World Meteorological Organization - Aerosol Measurement Procedures Guidelines and recommendations. No 153. http://www.wmo-gaw-sag-aerosol.org/files/gaw153_sagmeasure_guide_rep_final3nov03.pdf
- Hopke, P. K., Xie, Y., Raunema, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen, D., 1997. Characterization of the gent stacked filter unit PM10 sampler, *Aerosol Science and Technology*. 27: 726-735.
- Sutton M.A., Tang Y.S., Miners B. and D. Fowler, 2001. A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water, Air and Soil Pollution. Focus*, 1(5/6): 145-156.
- Townsend, A. R.; Howarth, R., 2010: Fixing the Global Nitrogen Problem. *Scientific American*, 302(2): 64-71.
- Tang, Y.S. and Sutton, M.A, 2007. Operation Manual for the CEH DELTA System For sampling gaseous NH₃, HNO₃, HONO, SO₂, HCl and aerosol NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ Centre for Ecology & Hydrology Edinburgh Research Station Bush Estate Penicuik Midlothian EH26 0QBScotland February 2007 DELTA_FullProtocol_v2.doc CONFIDENTIAL.