

## SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE BAIXO CUSTO PARA MONITORAMENTO DE NITROGÊNIO REATIVO NA ATMOSFERA

### Resumo

Após a intensificação das atividades antrópica no século passado, as concentrações de formas de nitrogênio reativo (Nr) na atmosfera têm aumentado drasticamente [1]. O aumento desses elementos na atmosfera pode trazer impactos para os ecossistemas, para a saúde e para o clima. Ainda, a deposição atmosférica de Nr pode aumentar a concentração de nitrogênio em solos, rios e lagos e, conseqüentemente, acelerar o processo de eutrofização nos sistemas terrestres e aquáticos [2]. O Sistema de Amostragem por Denuder é uma modificação do sistema DELTA (DENuder for Long-Term Atmospheric), desenhado para a amostragem de espécies gasosas e aerossóis [3]. Este trabalho apresenta as adaptações feitas no sistema DELTA e, também, a quantificação da concentração do Nr, das seguintes espécies,  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NH}_4^+$  na atmosfera no estado de São Paulo. O DELTA é composto de tubos de vidro (denuderes) e membranas (filtros) tratados quimicamente com soluções adsorvedoras. É constituído por seqüência de dois denuderes de 15cm revestidos com solução de hidróxido de sódio 1,0% e glicerol 1,0% em metanol para captura de  $\text{HNO}_3$ ; dois denuderes de 10cm revestidos com solução de ácido cítrico 5,0% em metanol para captura do  $\text{NH}_3$ ; um filtro de fibra de celulose impregnado com hidróxido de sódio 5,0% e glicerol 10,0% em metanol para captura de  $\text{NO}_3^-$ , e um filtro com solução de ácido cítrico 13,0% em metanol para captura de  $\text{NH}_4^+$  (sistema de amostragem). Na parte posterior aos filtros, é inserido um medidor de volume de gás, um rotâmetro e bomba de pistão que permitem bombear fluxos de ar entre 0,3 e 0,4  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (sistema de bombeamento). A seqüência de denuderes e filtros são acondicionados em um tubo de PVC, o qual é acoplado em um poste fixado próximo ao abrigo a cerca de 1,50m do nível do chão. Neste sistema (figura 1) a bomba é alimentada com baterias acopladas a painéis solares. O período de coleta é de 15 dias. Nessa configuração, o sistema amostra entre 12 e 17 $\text{m}^3$  de ar por mês. As espécies  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  são posteriormente extraídas no laboratório com água deionizada, e as espécies  $\text{NO}_3^-$  são extraídas com uma solução de peróxido de hidrogênio 0,05%. Depois, toda quantificação das concentrações é feita por cromatografia líquida de íons e os dados obtidos são tratados no StatGraphics. Realizou-se um programa de amostragem em locais com diferentes coberturas do solo (urbanas, rurais e florestais), entre julho/2015 a julho/2017. Os sítios de amostragem são: Cunha (CN); Cachoeira Paulista (CP); São José dos Campos (SJ); São Paulo (SP); Ribeirão Preto (RP); Assis (AS). O sistema DELTA mostrou-se eficiente na coleta de amostras de espécies reativa de nitrogênio (Nr) na atmosfera. Verificou-se que a concentração de N- $\text{NH}_3$  (gasoso) foi a forma dominante de Nr na atmosfera em todos os sítios de amostragem (~50%, Tabela 1). E seu maior valor médio foi encontrado em SP ( $1,58 \pm 0,73 \mu\text{gNm}^{-3}$ ) e o menor valor médio em CP ( $0,26 \pm 0,26 \mu\text{gNm}^{-3}$ ). O N- $\text{NH}_4^+$  particulado é a segunda forma mais comum de Nr na atmosfera do estado de São Paulo. Os valores variaram de traço a 2,43  $\mu\text{gN m}^{-3}$  encontrados nos locais de amostragem SJ e SP, respectivamente. As outras formas de Nr na atmosfera,  $\text{HNO}_3$  gasoso e  $\text{NO}_3^-$  em partículas, representam cerca de 10% do total de Nr. O sistema DELTA adaptado mostrou-se eficiente na coleta de informações sobre a concentração de Nr na atmosfera, pois os valores obtidos para cada sítio quando comparados entre si, apresentam coerência em função da localização e característica de cada sítio. Os maiores valores médios para o Nr foram observados em SP, maior centro urbano, seguido por SJ e RP (centros urbanos médios) com emissões veiculares significativas além de contribuições industriais e agro-industriais (queima de biomassa), CP e AS apresentam contribuições biogênicas e queima de biomassa e CN além da biogênica também a marinha.

**Palavras Chave:** DELTA, denuder, Nitrogênio, gases, particulado.

## Abstract

After the intensification of anthropic activities in the last century, concentrations of forms of reactive nitrogen (Nr) in the atmosphere have increased dramatically [1]. The increase of these elements in the atmosphere can impact ecosystems, health and climate. Furthermore, the atmospheric deposition of Nr can to increase nitrogen concentration in soils, rivers and lakes and, consequently, accelerate the process of eutrophication in terrestrial and aquatic systems [2]. The Denuder Sampling System is a modification of the DELTA system (DEnuder for Long-Term Atmospheric), designed for the sampling of gaseous species and aerosols [3]. This work shows the adaptations made in the DELTA system and also the quantification of the Nr concentration of the following species,  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NH}_4^+$  in the atmosphere in the state of São Paulo. DELTA is composed of glass tubes (denuderes) and membranes (filters) chemically treated with adsorbent solutions. It consists of a sequence of two 15 cm denudes coated with 1.0% sodium hydroxide solution and 1.0% glycerol in methanol to capture  $\text{HNO}_3$ ; two 10cm denudes coated with 5.0% citric acid solution in methanol to capture  $\text{NH}_3$ ; a cellulose fiber filter impregnated with 5.0% sodium hydroxide and 10.0% glycerol in methanol to capture  $\text{NO}_3^-$ , and a filter with 13.0% citric acid solution in methanol to capture  $\text{NH}_4^+$ . After the filters are installed a gas volume meter, a rotameter and a piston pump that air flows between 0.3 and 0.4  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (pumping system). The sequence of denudes and filters are enclosed in a PVC pipe, which is coupled to a post attached near the shelter about 1.50m above ground level. In this system (figure 1) the pump is supplied with batteries coupled to solar panels. The sampling is until 15 days. In this configuration, a volume of air between 12 and 17  $\text{m}^3$  per month is verified. The  $\text{NH}_3$  /  $\text{NH}_4^+$  species are further extracted in the laboratory with deionized water, and the  $\text{NO}_3^-$  species are extracted with a 0.05% hydrogen peroxide solution. Then, all quantification of the concentrations is done by liquid ion chromatography and the data obtained are treated in StatGraphics.

A sampling program was carried out at sites with different soil cover (urban, rural and forest) between July / 2015 and July / 2017. The sampling sites are: Cunha (CN); Cachoeira Paulista (CP); São José dos Campos (SJ); Sao Paulo (SP); Ribeirão Preto (RP); Assis (AS). The DELTA system was efficient in the collection of samples of reactive nitrogen species (Nr) in the atmosphere. The concentration of N- $\text{NH}_3$  (gaseous) was found to be the dominant form of Nr in the atmosphere at all sampling sites (~50%, Table 1). The highest mean value was found in SP ( $1.58 \pm 0.73 \mu\text{g}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and the lowest mean CP value ( $0.26 \pm 0.26 \mu\text{g}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$ ). N- $\text{NH}_4^+$  particulate is the second most common form of Nr in the atmosphere of the state of São Paulo. Values ranged from trace to  $2.43 \mu\text{g}\cdot\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$  found at the SJC and SP sampling sites, respectively. The other forms of Nr in the atmosphere, gaseous  $\text{HNO}_3$  and particulate  $\text{NO}_3^-$ , represent about 10% of the total Nr. The DELTA system proved to be efficient in collecting information about the Nr concentration in the atmosphere, since the values obtained for each site when compared to each other, are coherent according to the location and characteristic of each site. The highest mean values for Nr were observed in SP, the largest urban center, followed by SJ and RP (medium urban centers) with significant vehicular emissions in addition to industrial and agroindustrial contributions (biomass burning), CP and AS presents biogenic contributions and biomass burning and CN besides the biogenic and sea influence.

Keywords: DELTA, denuder, Nitrogen, gases, particulate.

## 1. INTRODUÇÃO

As formas disponíveis do nitrogênio no meio ambiente são geralmente combinações amoniacais, nítricas ou orgânicas que são metabolizadas visando a construção de biomassa. Em condições naturais o  $N_2$  atmosférico pode ser disponibilizado através de descargas elétricas na atmosfera ou por bactérias fixadoras de nitrogênio que utilizam enzimas para esse processo. O nitrogênio é fixado tanto na forma de nitrato como de amônia, entretanto a forma biodisponível para as plantas é o nitrato o qual é convertido em aminoácidos de onde, os animais que se alimentam de plantas, obtêm o nitrogênio necessário para produzir seu próprio aminoácido [4]. Desde que a espécie humana abandonou o nomadismo, ela vem modificando a quantidade de nitrogênio reativo utilizável, através da conversão de sistemas naturais em sistemas agrícolas ou pastagens, porém, durante o período pré-revolução industrial essa ação produziu apenas alterações locais e, com o emprego generalizado do processo de Haber-Bosch (produção industrial de adubo químico nitrogenado) uma mudança ocorreu nos padrões de uso do solo modificando significativamente a fixação biológica do nitrogênio em diferentes ecossistemas. Assim, a quantidade de nitrogênio reativo, nos diversos componentes do ciclo, tem sido alterada significativamente, em razão do cultivo de leguminosas, arroz e outras culturas que promovem a fixação de nitrogênio, da queima de combustíveis fósseis, do uso de fertilizantes produzidos por conversão do nitrogênio atmosférico em amônia e também de alguns processos industriais [5]. A falta de conhecimento amplo da dinâmica do ciclo do nitrogênio dificulta nossa capacidade para avaliar e projetar como a atividade humana está alterando este ciclo em escalas regional e global, uma vez que está fortemente relacionada ao funcionamento dos ecossistemas e sobre forte pressão devido às mudanças ambientais globais atuais. Medições empíricas de deposição ou processos de nitrogênio reativo são extremamente escassos na América Latina, e os dados que alimentam os modelos globais e regionais de circulação não têm informações desta região. O nitrogênio reativo é o único grande nutriente presente na atmosfera tanto na forma gasosa como em partículas, cuja especiação é regulada por emissões primárias e reações secundárias. O excesso de nitrogênio nos ecossistemas pode mudar o equilíbrio e as taxas nos processos do nitrogênio, incluindo nitrificação, desnitrificação e redução dissimilatória de nitrato à amônia (RDNA) e alterar as emissões de  $N_2O$  e  $NH_3$  de ecossistemas aquáticos e terrestres. O Sistema de amostragem atmosférica por denuder foi construído com base no sistema desenvolvido no Centro de Ecologia e Hidrologia em Edimburgo, que tem como base o método inicialmente proposto por Ferm [6], que

utilizou um tubo de vidro para montar um denuder no qual, por difusão, as espécies gasosas de interesse, ao atravessá-lo são adsorvidos em seu revestimento interno as quais são, posteriormente, extraídas e analisadas. Essa captura ocorre também para a forma particulada, pois são utilizados dois filtros revestidos com a mesma solução dos denuders, porém em concentrações diferentes. Esse sistema foi aperfeiçoado resultando no sistema “DENuder for Long Term Atmospheric sampling – DELTA” [3], [6].

Considerando a questão científica apresentada e as lacunas apontadas, este estudo foi realizado para determinar a composição química da atmosfera particularmente no que diz respeito às espécies reativas de nitrogênio, consolidando a logística e a utilização de um sistema de amostragem atmosférica de baixo custo [3] e com possibilidade de replicar o modelo estabelecido para outras regiões estendendo-se assim, a área de observação.

## 2. OBJETIVO

Este projeto foi proposto com o objetivo de determinar a concentração de diferentes espécies reativas de nitrogênio, em alguns locais com diferentes ambientes atmosféricos no estado de São Paulo, utilização de um sistema de amostragem de baixo custo adaptado daquele desenvolvido para o Reino Unido [7] e com a possibilidade de replicar este modelo para outras regiões visando a extensão da área geográfica de observação, possibilitando determinar a deposição dessas espécies no ambiente.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Sítios de amostragem.

O Sistema de Amostragem por Denuder é uma modificação do sistema DELTA (DENuder for Long-Term Atmospheric), desenhado para a amostragem de espécies gasosas  $NH_3$  e  $NH_4^+$ , gases ácidos ( $HNO_3$ ,  $HONO$ ,  $HCl$ ,  $SO_2$ ) e aerossóis ( $NO_3^-$ ,  $NO_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ).

Neste trabalho, apresenta-se a eficiência do sistema de baixo custo utilizado para a quantificação do nitrogênio reativo ( $HNO_3$ ;  $NH_3$ ;  $NO_3^-$ ;  $NH_4^+$ ) da atmosfera no estado de São Paulo.

As amostras válidas foram obtidas entre julho de 2015 a julho de 2017 e os sítios amostrados foram: Cunha – Parque Estadual da Serra do Mar/IF (CN); Cachoeira Paulista – INPE (CP); São José dos Campos – INPE (SJ); São Paulo – Instituto de Botânica (BT); Assis – Floresta Estadual de Assis/IF (AS) e USP - Ribeirão Preto (RP), como mostra a figura 1.

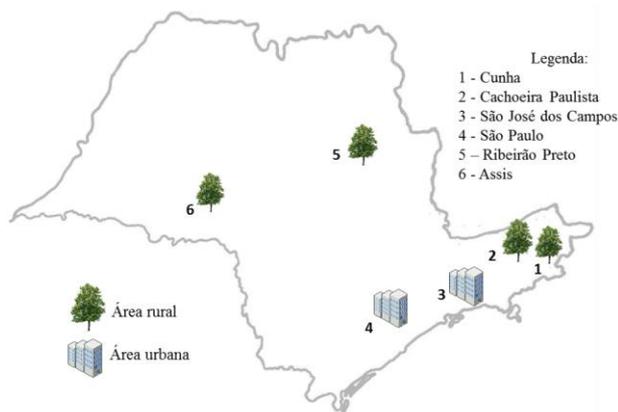
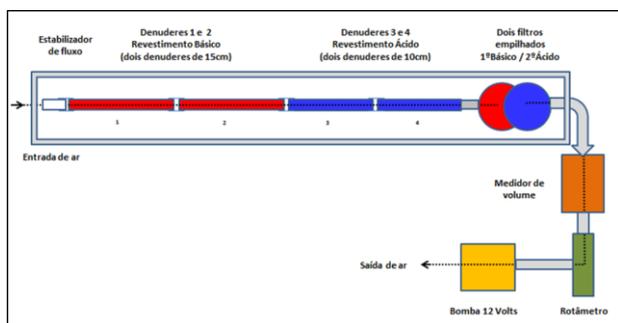


Figura 1. Localização dos sítios no estado de SP.

### 3.2 Composição do sistema.

O sistema de amostragem é constituído por tubo de estabilização de fluxo de teflon de 2,8 cm (não revestido) na entrada do sistema para estabilizar o fluxo tornando-o laminar ao atravessar através do sistema. Esse sistema é composto por dois denuderes de 15 cm com revestimento de caráter básico para a captura de  $\text{HNO}_3$ , dois denuderes de 10 cm com revestimento de caráter ácido para a captura do  $\text{NH}_3$ , e um sistema com dois filtros empilhados para captura de particulados: o primeiro impregnado com  $\text{NaOH}$  para a captura de  $\text{NO}_3^-$  e o segundo com ácido cítrico para a captura de  $\text{NH}_4^+$ , ambas as soluções são preparadas em metanol e no momento do uso. Todos os componentes são conectados com borracha de silicone. Após os filtros, o sistema de bombeamento é composto por uma bomba de pistão que permite bombear com um fluxo 0,3 a 0,4  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , e um medidor de volume que registra o volume de ar [7]. O período de coleta é de cerca de 15 dias, quando deverá ser amostrado entre 12 e 17  $\text{m}^3$  de ar por mês. Na figura 2 mostra-se o esquema do sistema de amostragem DELTA em uso.



Fonte: Meneghetti, et al.

Figura 2. Esquema de montagem do DELTA.

Na figura 3 apresenta-se a configuração completa do sistema de amostragem e do sistema de bombeamento instalado nos sítios de observação.

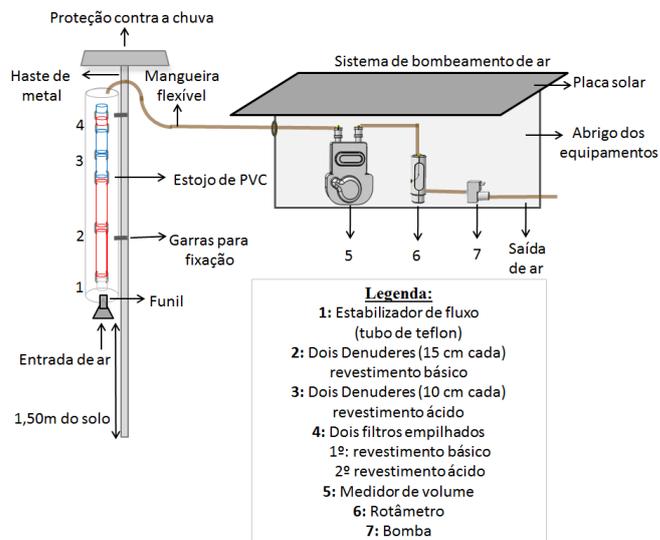


Figura 3. Esquema de montagem do sistema de amostragem DELTA.

Quando se trata da alimentação do sistema através de painel solar, o sistema deve possuir o painel solar e seu controlador de carga, uma bateria e a micro bomba. Como a bateria utilizada neste projeto é de 12 V, e a micro bomba é de 6V, houve a necessidade de introduzir um circuito regulador de tensão antes de alimentar a bomba no sistema, para que não ocorressem variações no fluxo. O fluxograma é apresentado na figura 4.

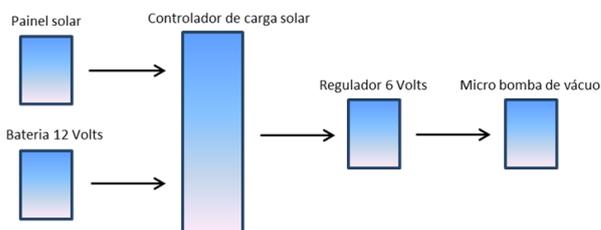


Figura 4. Fluxograma de alimentação do sistema de bombeamento.

Na figura 5 é mostrada uma fotografia do sistema de amostragem instalado no INPE (SJC).



Autor: Palandi, J.A.L

Figura 5. Sistema de amostragem instalado no INPE (SJ).

### 3.3 Procedimento de preparação dos denuderes e filtros de caráter ácido:

O procedimento para preparação dos denuderes e filtros consiste na pré-limpeza de todos os materiais que serão utilizados, em tratamentos químicos tanto dos denuderes como dos materiais utilizados para revestimento dos filtros, preparação de brancos, materiais para as análises e descontaminação.

Para o revestimento de caráter ácido, necessário para capturar  $\text{NH}_3(\text{g})$  e  $\text{NH}_4(\text{particulado})$ , primeiramente é necessário uma pré-limpeza dos denuderes de 10 cm para remover todo e qualquer contaminante que possa estar no material que será revestido posteriormente. O principal componente que passará por este procedimento são os tubos de borossilicato com seu interior quimicamente tratado com Ácido Fluorídrico ou jateado, (procedimento necessário para que ocorra maior aderência do revestimento no tubo). Os tubos utilizados são mergulhados na solução desengordurante de Hidróxido de Sódio 0,1% (m/v) por 24 horas, em seguida, lavados em água destilada e desionizada e secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas. A impregnação dos denuderes consiste em colocar a solução de Ácido Cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 5% (m/v) em Metanol preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro com tampa para minimizar a evaporação do metanol e conectando o denuder em um pipetador de enchimento tipo pi-pump e suga-se a solução manualmente para que seja revestido interiormente os tubos de vidro (denuder). Aguarda-se o tempo de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas e esvazia-se suavemente a solução de

dentro do tubo. Conecta-se no sistema de secagem (figura 6), acoplado a bomba de vácuo e seca-se por 5 a 7 minutos.

Em todos os procedimentos, desde a pré-limpeza até o revestimento é necessário incluir conjuntos para a realização do branco laboratorial, no qual se quantifica as espécies químicas sem passarem pelo período de exposição da coleta, correspondente a aproximadamente 10% da quantidade total de conjuntos preparados.

Para a impregnação dos filtros para captura da fase particulada, distribui-se de forma apropriada os filtros de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro (diâmetro médio do poro  $\sim 11$  micrometros) em placas de petri descontaminadas. Reveste-se o filtro com exatamente 60  $\mu\text{L}$  da solução de Ácido Cítrico 13% (m/v) em metanol preparada, iniciando-se do centro para as bordas do filtro e esperam-se alguns segundos até que o filtro fique visivelmente todo recoberto. As placas de petri com os filtros são colocadas dentro do dessecador conectando a bomba de vácuo para realizar a secagem. Os filtros secarão visivelmente após 5 minutos.

### 3.4 Procedimento de preparação dos denuderes e filtros de caráter básico:

Para o revestimento de caráter básico para a amostragem da fase gasosa das espécies:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HONO}$  inicialmente é feita a pré-limpeza dos denuderes de 15cm com Solução desengordurante de Ácido Nítrico 1M (v/v) em água, deixando os tubos que serão utilizados mergulhados na solução desengordurante por 24 horas. Enxagua-se os tubos com água destilada e água purificada e deixa-se secando na estufa a  $100^\circ\text{C}$ , durante 12 horas.

Para o revestimento dos denuderes, colocar a solução de Hidróxido de sódio 1% (m/v) e glicerina 1% (m/v) em metanol preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro com tampa para minimizar a evaporação do metanol, conecta-se o denuder em um pipetador de enchimento tipo pi-pump e suga-se a solução manualmente para que seja revestido interiormente os tubos de vidro (denuder). Aguarda-se 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas e esvazia-se suavemente a solução de dentro do tubo. Conecta-se no sistema de secagem (figura 6), ligando a bomba e secando por 5 a 7 minutos.

O glicerol (glicerina) é adicionado ao revestimento para aumentar a aderência e reduzir a volatilização do revestimento.

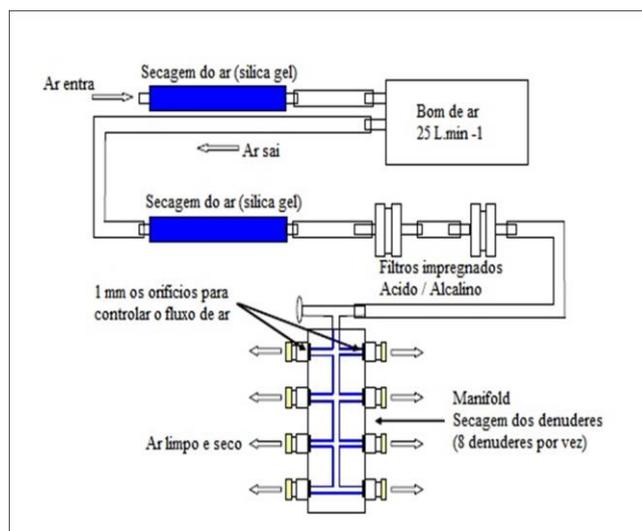
Revestimento dos filtros para captura da fase particulada: Distribui-se de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas. Reveste-se o filtro com exatamente 60  $\mu\text{L}$  da solução de Hidróxido de sódio 5% (m/v) e glicerina 10% (m/v) em metanol preparada, iniciando-se do centro para as bordas do filtro e espera-se alguns segundos até que o filtro fique

visivelmente todo recoberto. Coloca-se as placas de petri com os filtros dentro do dessecador e conecta-se a bomba de vácuo, para realizar a secagem. Os filtros secarão visivelmente após 5 minutos.

O sistema de secagem é constituído por bomba (vazão de 20 a 25 l.min<sup>-1</sup>), filtros de linhas de caráter ácido e alcalino para remover a amônia e os gases ácidos / aerossóis do ar que secará os denuderes, e dois compartimentos com sílica gel responsáveis por retirar toda umidade presente, sendo que um instalado na entrada do ar antes de passar pela bomba e outro na saída da bomba. O esquema da sequência da montagem do sistema de secagem é apresentado na figura 6 e, na figura 7 apresenta-se uma foto do sistema montado para secagem de denuderes no laboratório.

A partir deste sistema de amostragem, cujo par de denuderes (1 e 2) são revestidos com hidróxido de sódio (NaOH), na solução extratora de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0,05% (v/v), são analisados NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que irão representar as concentrações atmosféricas de HNO<sub>3</sub> + HONO. No par de denuderes (3 e 4) revestidos com Ácido Cítrico, em sua solução extratora (H<sub>2</sub>O ultrapura), é determinado o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que representa a concentração atmosférica do NH<sub>3</sub>.

No primeiro filtro, recoberto com NaOH, cuja solução extratora é H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 0,05% (v/v), são determinados NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que está na fase particulada. O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na fase particulada é convertido, neste filtro, em NH<sub>3</sub>(g) que é capturado no segundo filtro que está revestido com Ácido Cítrico. Neste filtro a solução extratora é H<sub>2</sub>O ultrapura e nela analisado o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> que irá corresponder à fase particulada desta espécie. É importante que a montagem do sistema seja efetuada nessa ordem garantindo a eficiência da captura.



Fonte: SUTTON (2007).

Figura 6. Sistema de secagem dos denuderes.



Fonte: Crispim S.P. (2013).

Figura 6: Sistema de secagem de denuderes montado na capela (1. Compartimentos com sílica gel laranja; 2. Bomba; 3. Filtros de linhas caráter ácido e alcalino e 4. Manifold para conectar os denuderes).

### 3.5 Extração das espécies de interesse para análises químicas

Neste item são apresentados os procedimentos para extração das espécies adsorvidas nos denuderes de vidro e nos filtros em função do tipo de recobrimento.

#### a. Procedimento para extração do material caráter ácido:

- Denuder: o sistema é desmontado e as extremidades fechadas. Os dois denuderes de caráter ácido são colocados em uma estante de tubo de ensaio e adicionados 3 ml de água purificada em ambos os tubos tampando novamente certificando-se que não há vazamentos. É feita uma suavemente agitação durante cerca de 30 minutos, e após esse tempo, toda amostra é transferida para dois frascos de polietileno identificados. Repete-se esta etapa novamente com mais 3 ml de água purificada juntando as duas alíquotas no mesmo frasco, totalizando 6 ml de solução. Depois de finalizado o processo de extração, acondiciona-se a 4°C até serem analisadas.

- Filtro: o filtro é retirado do suporte e colocado em um frasco de polietileno identificado e adicionado 4 ml de água purificada. Tapa-se o frasco, deixando-o em repouso por 1 h e 15 minutos com suaves agitações a cada 10 minutos aproximadamente, após esse tempo,

retira-se o filtro do frasco acondicionando a 4°C até serem analisados.

b. Procedimento para extração do material caráter básico.

- Denuder: o sistema é desmontado e as extremidades fechadas. Os dois denuderes de caráter básico são colocados em uma estante de tubo de ensaio e adicionado 5 ml de solução de Peróxido de Hidrogênio a 0,05%, tampando e certificando-se que não há vazamentos. Agita-se os denuderes suavemente por cerca de 30 minutos e logo após transfere-se toda amostra para dois frascos de polietileno identificados, acondicionando a 4°C até serem analisadas.

- Filtro: Retira-se o filtro do suporte, colocando em um pote de polietileno identificado, adicionando 5 ml de solução de Peróxido de Hidrogênio 0,05%. Tampa-se o frasco e deixa-se em repouso por 1h e 15 minutos com suaves agitações a cada 10 minutos aproximadamente. Logo após, o filtro é retirado de dentro do frasco e acondicionado a 4°C até serem analisados.

### 3.6 Análises químicas e instrumentação

Para determinar as concentrações das espécies de interesse utilizou-se Cromatografia a Líquido de Íons. As análises foram realizadas no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do CCST/INPE utilizando o equipamento Metrohm 850 Professional IC com módulo de Extensão 872, Amostrador 858 Professional Sample e Software Magic Net versão 2.4 para aquisição de dados. Os padrões utilizados para construir as curvas de calibração, para cada espécie de interesse, são preparados a partir de soluções padrão (1000mg/L) rastreáveis ao NIST. As curvas padrão são validadas com amostras do programa de Intercalibração Internacional (<http://www.qasac-america.org/>) cujo objetivo é assegurar a qualidade analítica dos laboratórios participantes das redes de monitoramento ligadas à Organização Meteorológica Mundial (WMO), do qual o laboratório é participante.

Análise de Ânions (denuderes e filtro de caráter básico): por Cromatografia Líquida de Íons, coluna cromatográfica Metrosep A Supp 5 250/4.0, com supressão química.

Análise de NH<sub>3</sub>(g) e NH<sub>4</sub> (particulado): (denuderes e filtro de caráter ácido): por Cromatografia Líquida de Íons, coluna cromatográfica Metrosep C 6 - 250/4.0.

### 3.7 Cálculo das concentrações

Apresentam-se nesta seção os diferentes métodos de cálculo para determinação das concentrações das espécies de interesse na atmosfera do local amostrado.

a. Cálculo das concentrações das espécies na fase gasosa:

A quantidade de gás capturado no denuder (C<sub>g</sub>) é dada pela expressão (1), onde C<sub>i</sub> é a concentração amostrada, C<sub>b</sub> é a concentração do branco e V é o volume da solução extratora:

$$C_g = (C_i - C_b) \cdot v_{ext} \quad (1)$$

Concentração do gás de interesse, na atmosfera (G<sub>i</sub>) é dada pela equação (2):

$$G_i = C_g / V_l \quad (2)$$

Onde:

V<sub>l</sub> = volume de ar lido no medidor de gás.

Concentração total do gás de interesse na atmosfera é então dada pela expressão (3), abaixo:

$$G_t = G_i(\text{denuder1}) + G_i(\text{denuder2}) \quad (3)$$

O cálculo de eficiência do sistema é efetuado a partir das determinações nos dois denuderes, comparando-se a concentração em cada um através da equação (4):

$$\text{Eficiência \% } E_f = (1 - (C_{gD2}/C_{gD1})) \cdot 100 \quad (4)$$

Para correção da captura é recomendado aceitar valores com E<sub>f</sub> > 90%, aqueles com 90% > E<sub>f</sub> > 80% corrigir em 6%, com 80% > E<sub>f</sub> > 75% corrigir em 11%; 75% > E<sub>f</sub> > 70% corrigir em 17%, 70% > E<sub>f</sub> < 60% aplica-se a soma das concentrações E<sub>f</sub> < 60% desprezar os valores (dependendo do caso, utilizar os valores de D2).

b. Cálculo da concentração das espécies de interesse na fase particulada:

As mesmas expressões anteriores são utilizadas para calcular as concentrações das espécies na fase particulada. As concentrações calculadas para fase particulada devem ser corrigidas para captura incompleta do gás reativo (amônio, cloreto, nitrato e sulfato) pelo denuder duplo, determinada através da equação (5):

$$G_i(\text{gas corrig.}) = G_i(D1) \cdot [1 / (1 - G_i(D2)/G_i(D1))] \quad (5)$$

## 4. RESULTADOS

O sistema DELTA mostrou-se eficiente na coleta de dados de concentração de Nr na atmosfera. Os resultados obtidos até o momento demonstram-se satisfatórios, no entanto ao decorrer das instalações foram realizados diversos testes de durabilidade dos equipamentos e ajustes de fluxos de coleta de acordo com o sítio instalado. Porém, é necessário manter uma manutenção periódica nos equipamentos em campo para

que não ocorra a interrupção de uma coleta ocasionando sua perda.

Na tabela 1 apresenta-se a média da eficiência dos denuderes relacionado ao Nr. O sítio em CP apresentou a menor eficiência, pois durante o período de ajuste o operador não podia estar presente diariamente.

TABELA 1. Média da eficiência dos denuderes para Nr.

Média da eficiência dos denuderes para Nr					
AS	SP	CN	CP	SJC	RP
85%	87%	79%	47%	94%	98%

Para o período estudado, a concentração de N-NH<sub>3</sub> (gasoso) foi a forma dominante de Nr na atmosfera em todos os sítios de amostragem (Tabela 2). E seu maior valor médio foi encontrado no sítio de SP (1,58 ± 0,73 µgN m<sup>-3</sup>) e o menor valor médio em CP (0,26 ± 0,26 µgN m<sup>-3</sup>). A NH<sub>3</sub> é emitida para a atmosfera por diversas fontes, incluindo volatilização de resíduos animais e fertilizantes sintéticos, queima de biomassa, perda natural pela vegetação, excrementos humanos, processos industriais e emissões decorrentes da combustão de combustíveis fósseis [8],[9],[10].

A segunda forma mais comum de Nr na atmosfera do estado de São Paulo é o N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> particulado, este é um íon de origem secundária, da conversão gás-partícula proveniente da oxidação da amônia (NH<sub>3</sub>) em amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), acumulando-se na atmosfera. Os valores variaram de traço (~0,00) a 2,43 µgN.m<sup>-3</sup> encontrados nos sítios de amostragem de SJC e SP, respectivamente. As outras formas de Nr na atmosfera, o HNO<sub>3</sub> gasoso e o NO<sub>3</sub> em partículas, representam apenas cerca de 10% do total de Nr, estes provem da queima de biomassa e de combustível fóssil derivado da conversão de gases de nitrogênio (ex. NH<sub>3</sub>).

TABELA 2: Resumo das concentrações de Nr nos sítios de amostragem (µgN.m<sup>-3</sup>). Os dados apresentados para HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> são médias aritméticas, valores mínimos e máximos obtidos.

	AS	CN	CP	RP	SJ	SP	
µgN.m <sup>-3</sup>							
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Média	0.10	0.04	0.07	0.10	0.30	0.41
	Min	0.01	0.02	0.00	0.03	0.20	0.03
	Max	0.20	0.07	0.19	0.24	0.41	0.93
<b>NH<sub>3</sub></b>	Média	0.67	0.33	0.26	0.93	0.90	1.58
	Min	0.01	0.10	0.04	0.22	0.49	0.48
	Max	1.19	1.01	0.96	2.74	1.31	3.34
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Média	0.10	0.06	0.03	0.14	0.17	0.46

Min	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.00	
Max	0.26	0.19	0.06	0.29	0.48	0.99	
Média	0.34	0.20	0.19	0.34	0.31	1.05	
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Min	0.05	0.03	0.02	0.07	0.00	0.10
	Max	0.77	0.30	0.46	1.08	0.57	2.43
<b>Nr</b>	Soma	1.21	0.63	0.55	1.51	1.68	3.50

## 5. CONCLUSÕES

O sistema DELTA mostrou-se eficiente na coleta de dados sobre a concentração de Nr na atmosfera, pois os valores obtidos para cada sítio quando comparados entre si, apresentam coerência em função da localização e característica de cada sítio.

O estudo apresentou que os maiores valores médios para o Nr foram observados no sítio de amostragem de SP, que pode estar relacionado ao grande tráfego, emissões industriais de NH<sub>3</sub> e ações antrópicas. Os sítios de SJ e RP (centros urbanos médios) apresentam emissões veiculares significativas bem como de contribuições industriais e agro-industriais, além da queima de biomassa. Os sítios de CP e AS que são caracteristicamente rurais, apresentam contribuições biogênicas (oriundas de florestas regionais e locais) bem como queima de biomassa, entretanto no sítio CN além da fonte biogênica também a marinha tem contribuição significativa uma vez que CN encontra-se a apenas cerca de 12 km da costa. A configuração do sistema DELTA aqui apresentada e os equipamentos utilizados para sua montagem atenderam as expectativas esperadas de funcionamento, fornecendo resultados satisfatórios para todos os sítios onde foi instalado e, permitiu estudar as variações de Nr características da atmosfera do Estado de São Paulo, em sua forma gasosa e particulada, contribuindo para estudos relacionados ao monitoramento da qualidade do ar.

## 6. REFERÊNCIAS

- GALLOWAY J.N., TOWNSEND A.R., ERISMAN J.W., BEKUNDA M., CAI Z., FRENEY J.R., MARTINELLI L.A., SEITZINGER S.P., SUTTON M.A. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. Science. 2008 May 16;320(5878):889-92. doi:10.1126/science.1136674.
- ABER, J. D. and others 2003. Is Nitrogen Deposition Altering the Nitrogen Status of Northeastern Forests? Bioscience 53:375-389,doi:10.1641/0006-3568(2003)053[0375:INDATN]2.0.CO;2.

3. SUTTON, M. A., Y. S. Tang, B. Miners, 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: 145-156, doi: 10.1023/a:1013138601753.
4. ODUM, E. P. (C.J. Tribe Trad.), 1988. *Ecologia*. Ed. Gaunabara Koogan S.A., 433 pp.
5. TOWNSEND, A. R.; Howarth, R., 2010: Fixing the Global Nitrogen Problem. *Scientific American*, 302(2): 64-71.
6. FERM, M. Method for determination of atmospheric ammonia. *Atm. Environ.* 13:1385 – 1393, 1979.
7. TANG, Y.S.; Simmons, I.; van Dijk, N.; Di Marco, C.; Nemitz, E.; Dämmgen, U.; Gilke, K.; Djuricic, V.; Vidic, S.; Gliha, Z.; Borovecki, D.; Mitosinkova, M.; Hanssen, J.E.; Uggerud, T.H.; Sanz, M.J.; Sanz, P.; JChorda, J.V.; Flechard, C.R.; Fauvel, Y.; Ferm, M.; Perrino, C.; Sutton, M.A. (2009). European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133:183–195.
8. FERM, M. Method for determination of atmospheric ammonia. *Atm. Environ.* 13:1385 – 1393, 1979.
9. Ferm, M e Svanberg, P-A. Cost efficient techniques for urban and background measurement of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. *Atmos. Environ.* 32(8):1377-1381, 1998.
10. SUTTON, M.A.; Tang, Y.S.; Miners, B.; Fowler, D. (2001). A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water Air and Soil Pollution: Focus*, 1:145-156. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013138601753#page-1>>
11. TANG, Y.S. e Poskitt, J. 2010. User Instructions for the CEH-ALPHA samplers. CEH, August, 2010, 4pp.
12. TANG, Y.S. e Simmons, I. 2009. DELTA System Components. CENTRE FOR ECOLOGY & HIDROLOGY. . Edimburgo. 10p.
13. TANG, Y.S. e Sutton, M.A., 2007. Operation Manual for the CEH DELTA System For sampling gaseous NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HONO, SO<sub>2</sub>, HCl and aerosol NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> Centre for Ecology & Hydrology Edinburgh Research Station Bush Estate Penicuik Midlothian EH26 0QB Scotland February. DELTA\_FullProtocol\_v2.doc CONFIDENTIAL.
14. TANG, Y.S.; Simmons, I.; van Dijk, N.; Di Marco, C.; Nemitz, E.; Dämmgen, U.; Gilke, K.; Djuricic, V.; Vidic, S.; Gliha, Z.; Borovecki, D.; Mitosinkova, M.; Hanssen, J.E.; Uggerud, T.H.; Sanz, M.J.; Sanz, P.; JChorda, J.V.; Flechard, C.R.; Fauvel, Y.; Ferm, M.; Perrino, C.; Sutton, M.A. (2009). European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133:183–195.]
15. FORTI, M. C.; CHAGAS, J. R.; CRISPIM, S. P.; MENEGHETTI, C. D. Sistema de amostragem atmosférica com base em denuderes: protocolo de montagem, instalação, amostragem, preparação e análise de denuderes e filtros. São José dos Campos: INPE, 2015. 50 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/06.23.17.53-MAN). Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JNCSRE>>.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pela bolsa PCI, a FAPESP 2012/06416-1 pelo financiamento total do desenvolvimento e construção do Sistema DELTA e pelo IAI Grant number: CRN3005 pela continuidade do projeto, agradecer também ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (INPE/CCST-LAPBio) para a realização do trabalho, e também às seguintes pessoas pelo apoio nos trabalhos de campo:

José Carlos dos Santos (Técnico Eletrônica INPE), Dr Mauricio Ranzini (SMA-SP/IF), Dra Silvia Souza (SMA-SP/IBot), Giselle da Silva Pedrosa (Bolsista IBT/ São Paulo) Dra Eliane Honda (SMA-SP/IF-Assis),

## XIX MIPG



João Batista Amaro dos Santos (técnico - SMA-SP/IF-Cunha)

Vanderlei Cesar Pereira (técnico - SMA-SP/IF-Cunha),

Dra Lúcia Campos (USP Ribeirão Preto/SP),

Dayane Cristina Oliveira dos Reis (USP Ribeirão Preto/SP),

Amanda Santos (estagiária CCST/INPE).