



Caracterização de Alguns Ânions Presentes nos Aerossóis da Atmosfera do Atlântico Norte

Félix Rodrigues¹ - Paulo Fialho¹ - Casimiro Pio² - Adelaide Lobo³

¹Secção de Química e Física da Atmosfera, Universidade dos Açores, PT-9701-851 Angra do Heroísmo

²Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, PT-3810-193 Aveiro

³Secção de Química, Universidade dos Açores, PT-9701-851 Angra do Heroísmo

Introdução

Os aerossóis têm géneses e composições muito diferenciadas. Estes têm origem nas emissões naturais (por exemplo o *spray* marinho e as emissões vulcânicas) ou antropogénicas (por exemplo os processos de combustão). A caracterização física e química dos aerossóis, é importante para compreender a relação entre: a sua origem; os mecanismos de transporte difusivo das massas de ar atmosférico; os processos de nucleação associados à formação de nuvens; e os mecanismos de transformação química. O Arquipélago dos Açores, situado numa zona remota (longe das emissões poluentes do continente Europeu e Americano e com emissões locais desprezáveis), é o local ideal para a caracterização física e química das massas de ar que o atravessam. A sua atmosfera "limpa", permite o estudo do transporte a longas distâncias de poluentes entre os continentes europeu e americano.

Neste contexto a massa de aerossol (previamente amostrada em frações fina — diâmetros inferiores a 0,95 µm — e grosseira — diâmetros entre 0,95 µm e 10 µm) foi analisada, por cromatografia líquida de troca iónica, para determinar o seu teor em ânions cloreto, nitrato e sulfato.

Procedimento Experimental

A preparação da amostra a analisar é feita por dissolução de uma parcela do filtro de quartzo, $A_{\text{amostrada}}$ previamente amostrado, com uma quantidade mínima de água ultra pura (resistividade 18,2 MΩ/cm) e filtrada, $V_{\text{analisado}}$.

Os filtros utilizados na amostragem são previamente tratados e descontaminados. Durante o processo de amostragem, uma parte destes filtros fica protegida para que possa funcionar como branco, permitindo desse modo corrigir os valores das concentrações de contaminações associadas ao filtro e seu manuseamento.

O teor dos ânions Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻, é determinado por cromatografia líquida de troca iónica. Utiliza-se um cromatógrafo DIONEX, constituído por um detector condutimétrico, uma coluna de pré-separação (Ion Pack AGA4 de 4 mm), um supressor regenerador aniónico (ASRS-14 mm Dionex) e uma coluna de troca iónica (AS4A4 4 mm Dionex). Como eluente, usa-se uma solução aquosa de 1,8 mM Na₂CO₃/ 1,7 mM NaHCO₃, com um fluxo de 2,0 ml/min. A solução a analisar é injectada num loop de 200 µl com uma seringa de vidro esterilizada à qual é acoplado um filtro (Wattman 0,45 µm). Este sistema permite diferenciar os tempos de retenção na coluna para os três iões a analisar, conduzindo a cromatogramas como o da figura 1. A equação de trabalho desta técnica estabelece uma relação linear entre a área de cada pico e a concentração do respectivo ião:

$$\text{Área} = a + b [\text{ião}] \quad (1)$$

Os parâmetros de calibração obtidos para cada ião, bem como a gama de validade da mesma, são os apresentados na tabela I.

As concentrações analisadas são posteriormente introduzidas na equação de trabalho (2) para determinar o teor dos iões no aerossol amostrado.

$$[\text{ião}] = [\text{ião}]_{\text{amostrado}} \times \frac{V_{\text{amostrada}} \times A_{\text{amostrada}}}{V_{\text{analisado}} \times A_{\text{analisada}}} \quad (2)$$

V é o volume de ar amostrado e de solução analisada, A , a área do filtro amostrado e analisado, $[\text{ião}]$ é o teor de ião encontrado na amostra total e na área analisada em mg/m^3 .

Figura 1 - Cromatograma de uma mistura padrão. Os picos representam pela ordem crescente de aparecimento os ânions: F, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻. Os desvios traduzem o afastamento entre o cromatograma experimental e o modelo ajustado.

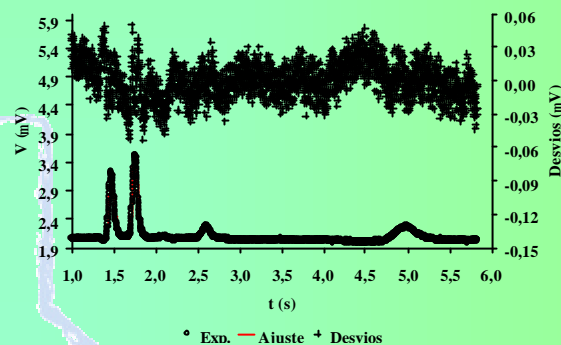


Tabela I - Parâmetros de calibração para análise dos ânions.

Aniões	Calibrante	a mV.s	b mV.s.dm ³ /mg	Validade	s mg/dm ³
Cl ⁻	NaCl	-0,010 ± 0,010	0,0180 ± 0,0004	0 a 50	0,8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	0,010 ± 0,005	0,0062 ± 0,0005	0 a 20	1,2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	-0,010 ± 0,009	0,0157 ± 0,0010	0 a 20	0,8

Tabela II - Teor em cloretos, nitratos e sulfatos nos aerossóis amostrados entre 27 de Abril e 7 de Maio de 1999, nas frações fina e grosseira.

Dia Juliano	Fração Fina			Fração Grosseira		
	[Cl ⁻] ± 0,10 (mg/m ³)	[NO ₃ ⁻] ± 0,13 (mg/m ³)	[SO ₄ ²⁻] ± 0,15 (mg/m ³)	[Cl ⁻] ± 0,12 (mg/m ³)	[NO ₃ ⁻] ± 0,13 (mg/m ³)	[SO ₄ ²⁻] ± 0,08 (mg/m ³)
111 a 113	3,26	0,00	0,00	22,52	2,35	8,09
113 a 115	0,31	0,00	2,50	30,67	2,24	8,91
115 a 117	0,93	0,04	3,53	18,25	0,06	3,39
117 a 119	2,00	0,05	3,75	7,29	0,90	3,42
119 a 121	0,99	0,02	4,90	10,30	1,18	4,20
121 a 123	0,19	0,05	1,01	11,76	1,17	4,48
123 a 125	0,69	0,02	1,72	24,76	2,30	11,23
125 a 127	1,20	0,00	1,34	20,55	1,46	5,98

Tabela III - Contribuições percentuais das várias grandezas envolvidas na estimativa do teor dos ânions cloreto, nitrato e sulfato nas frações fina e grosseiras dos aerossóis amostrados.

Fração	Tipo	Aniões	SÁrea/S	S _á /S	S _v /S	S _{amostrada} /S	S _{analisada} /S	S _{vamostrada} /S	S _{v analisada} /S
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Fração Fina	Branco	Cl ⁻	1	84	2	2	0	11	0
		NO ₃ ⁻	12	82	4	0	0	2	0
		SO ₄ ²⁻	4	91	3	0	0	2	0
	Amostra	Cl ⁻	1	61	5	4	0	29	0
		NO ₃ ⁻	8	85	5	0	0	2	0
		SO ₄ ²⁻	0	5	54	6	0	35	0
Fração Grosseira	Branco	Cl ⁻	0	3	6	29	29	33	0
		NO ₃ ⁻	19	43	17	7	7	7	0
		SO ₄ ²⁻	4	31	22	14	14	15	0
	Amostra	Cl ⁻	8	4	5	27	27	29	0
		NO ₃ ⁻	4	10	39	15	15	17	0
		SO ₄ ²⁻	2	22	26	16	16	18	0

Referências

- Lodge, J.P.; 1988. *Methods of Air Sampling and Analysis*. 3ª ed., Lewis Publishers, Inc. Boca Raton.

Agradecimentos

- Agradece-se o financiamento concedido ao projecto pela Fundação para a Ciência e Tecnologia e pelo Governo Regional dos Açores.