

# MONITORIZAÇÃO DE CARBONO NEGRO NO ARQUIPÉLAGO DOS AÇORES

## MONITORING OF BLACK CARBON (BC) IN THE AZORES ARCHIPELAGO

Barata F.<sup>a</sup>, Fialho P.<sup>a</sup>, Pio C.<sup>b</sup>, Afonso J.<sup>b</sup> and Oliveira T.<sup>b</sup>, Henriques D.<sup>c</sup>, Carvalho F.<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Universidade dos Açores, PT970-851 Terra Chã, Portugal

<sup>b</sup>Universidade de Aveiro, PT3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>c</sup>Instituto de Meteorologia–Delegação Regional dos Açores, PT9500-321 Ponta Delgada, Portugal

### Resumo

A presença do aerossol Carbono Negro tem sido analisada em dois locais do Arquipélago dos Açores. Um pretende reflectir as condições na troposfera livre da região do Atlântico Norte (PICO-NARE – 38.471° N, 27.404° W, 2225m de altitude), o outro as condições da fronteira marítima na mesma região (CLIMAAT-TERCEIRA-NARE - 38.691° N, 27.354° W, 50 m de altitude) (INTERREG IIIB - Projecto CLIMAAT – MAC 2.3/A3).

No PICO-NARE utilizou-se um Etalómetro em amostragem contínua (usualmente amostragem no período de 24 horas) e análise, em intervalos de 5 minutos, do equivalente de concentração de massa de Carbono Negro. No CLIMAAT-TERCEIRA-NARE instalou-se um Etalómetro nas mesmas condições e também um Colector de Partículas de Grande Caudal para amostragem de aerossóis em períodos contínuos de 7 dias, amostras que posteriormente foram enviadas para análise da concentração de massa de Carbono Negro por técnica Termo-Óptica, na Universidade de Aveiro.

Os resultados médios mensais obtidos, para o período de Julho de 2001 a Janeiro de 2004, de equivalentes de concentração de massa de Carbono Negro, foram de:  $85.85 \pm 33.83$  ng/m<sup>3</sup> (max: 201.20 ng/m<sup>3</sup>, min: 41.57 ng/m<sup>3</sup>) para CLIMAAT-TERCEIRA-NARE e  $37.48 \pm 18.99$  ng/m<sup>3</sup> (max: 84.94 ng/m<sup>3</sup>, min: 12.65 ng/m<sup>3</sup>) para PICO-NARE. Para a concentração de massa de carbono negro, no CLIMAAT-TERCEIRA-NARE, obteve-se a média mensal de  $49.01 \pm 27.77$  ng/m<sup>3</sup> (max: 130.75 ng/m<sup>3</sup>, min: 1.55 ng/m<sup>3</sup>).

### Summary

Atmospheric aerosol were collected and analysed at two different sites in Azores. One of the sites reflects essentially the free troposphere (PICO-NARE – 38.471° N, 27.404°

W, 2225 elevation) conditions of the North Atlantic Region while the other represents the maritime boundary layer of the same region (TERCEIRA-NARE - 38.691° N, 27.354° W, 50 m elevation).

At PICO-NARE site we used an Aethalometer to continually sample the aerosol (approximately 24h samples) and analysed, in intervals of five minutes, the equivalent BC concentration mass. At the TERCEIRA-NARE site we installed also an Aethalometer to get the same information and also one High volume system to collect aerosol samples for a continuous period of seven days that latter was analysed by one thermal-optical technique at the Aveiro University for the mass of Black Carbon.

The month average results obtained in the period from July 2001 to January 2004 were: for the BC equivalent mass concentrations  $85.85 \pm 33.83$  ng/m<sup>3</sup> (max: 201.20 ng/m<sup>3</sup>, min: 41.57 ng/m<sup>3</sup>) at TERCEIRA-NARE and  $37.48 \pm 18.99$  ng/m<sup>3</sup> (max: 84.94 ng/m<sup>3</sup>, min: 12.65 ng/m<sup>3</sup>) at PICO-NARE; for the BC mass concentration at TERCEIRA-NARE  $49.01 \pm 27.77$  ng/m<sup>3</sup> (max: 130.75 ng/m<sup>3</sup>, min: 1.55 ng/m<sup>3</sup>).

### Introdução

Os aerossóis consistem em partículas liquidas ou sólidas em suspensão num meio gasoso (Reist, 1993), provenientes de uma fonte de emissão natural ou antropogénica de partículas ou da própria conversão de gases em partículas no seio de um meio gasoso (Seinfeld, 1998).

O carbono negro consiste na fracção de aerossol carbonado, insolúvel em solventes polares e não polares, estável numa atmosfera de oxigénio puro até temperaturas de 350°C, tendo o espectro de linhas de *Raman* característico de uma estrutura em anel de grafite, mas numa desordenada forma

microcristalina, e sendo opticamente absorvente do espectro visível (Hansen, 2000).

A presença de Carbono Negro tem sido analisada em dois locais do Arquipélago dos Açores. Um pretende reflectir as condições na troposfera livre da região do Atlântico Norte (PICO -NARE - 38,471° N, 27,404° W, 2225 m de altitude), o outro, as condições da fronteira marítima na mesma região (CLIMAAT-TERCEIRA-NARE - 38.691° N, 27.354° W, 50 m de altitude).

No PICO-NARE utilizou-se um Etalómetro em amostragem contínua (usualmente amostragem no período de 24 horas) e análise, em intervalos de 5 minutos, do equivalente de concentração de massa de Carbono Negro.

No CLIMAAT-TERCEIRA-NARE instalou-se um Etalómetro nas mesmas condições e também um Colector de Partículas de Grande Caudal para amostragem de aerossóis para períodos contínuos de 7 dias, que posteriormente foram enviados para análise da massa de Carbono Negro por técnica Termo-Óptica, na Universidade de Aveiro.

## Método Experimental

### Colector de Partículas

Consiste num motor de sucção vertical de escovas, com um sistema de controle do caudal de ar e contagem do tempo de amostragem, ao qual se associa um sistema de filtragem de partículas (Rodrigues, 1999).

O sistema de filtragem consiste numa cabeça de pré-selecção PM10, que faz o corte da fracção de aerossol amostrado para diâmetros inferiores a 10 µm e um impactor de cascata de dois estágios, que permite a separação do aerossol numa fracção grosseira (PM10) e numa fracção fina (PM2,5).

### Etalómetro

Consiste num instrumento de medição, em tempo real, da absorção óptica causada pela presença de aerossóis numa amostra de ar. A técnica consiste na medida da atenuação, de um feixe de energia que atravessa um filtro de quartzo onde são retidas as partículas da amostra de ar colectada. Esta atenuação é medida em equivalentes de carbono negro, usualmente o principal responsável da absorvância registada.

A determinação dos valores de equivalentes de CN (g/m<sup>3</sup>), resulta da aplicação da equação (Hansen, 2000):

$$[CN] = \frac{1}{\sigma(\lambda)} \times \frac{ATN(t, \lambda) - ATN(t_0, \lambda)}{\Delta t} \times \frac{A}{F}$$

sendo

$$ATN(t, \lambda) = -\ln\left(\frac{I_{SA} - I_{SA0}}{I_{SR} - I_{SR0}}\right)$$

onde ATN representa a atenuação, I<sub>SA</sub> e I<sub>SR</sub> são as intensidades, respectivamente, da fonte monocromática após atravessar o filtro de quartzo na posição da amostra e da referência, I<sub>SA0</sub> e I<sub>SR0</sub> são as intensidades luminosas medidas, respectivamente, nos receptores da amostra e da referência quando a fonte emissora está desligada, t e t<sub>0</sub>, respectivamente, o tempo final e inicial entre duas leituras realizadas no intervalo t (min), F é o fluxo (m<sup>3</sup>/min) do caudal de ar que atravessa o filtro de quartzo no intervalo de tempo Δt, A é a área (m<sup>2</sup>) de amostragem atravessada pelo feixe de luz monocromática e σ, o coeficiente específico de atenuação das partículas de CN em m<sup>2</sup>/g.

### Análise Termo Óptica

Consiste num sistema de análise em que o aerossol é volatilizado num tubo de quartzo com um programa específico de temperaturas. Os produtos assim volatilizados são integralmente oxidados a CO<sub>2</sub>, que posteriormente, é analisado com um espectrofotómetro de infravermelhos não dispersivo (Pio *et al*, 1994). Esta análise foi efectuada no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

## Resultados

Obtiveram-se os seguintes resultados:

### Concentração Mássica

#### CLIMAAT-TERCEIRA-NARE

Partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a 2.5 µm:  
valor médio semanal: 20 ± 18 µg/m<sup>3</sup> STP;  
máximo: 86 µg/m<sup>3</sup> STP;  
mínimo: 2 µg/m<sup>3</sup> STP.

Partículas de diâmetro aerodinâmico compreendido entre 2.5 µm e 10 µm:  
valor médio semanal: 38 ± 21 µg/m<sup>3</sup> STP;  
máximo: 99 µg/m<sup>3</sup> STP;  
mínimo: 5.4 µg/m<sup>3</sup> STP.

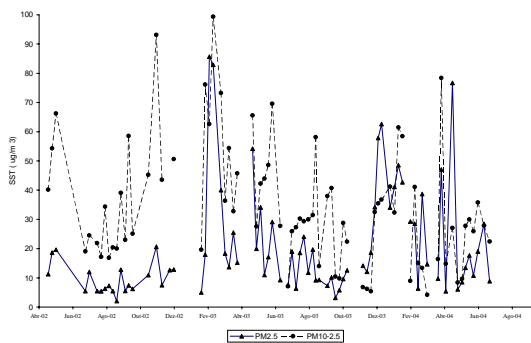


Fig 1 – Concentração mássica no CLIMAAT-TERCEIRA-NARE

### Equivalentes de Carbono Negro

CLIMAAT-TERCEIRA-NARE  
FRONTEIRA MARÍTIMA (FM)  
valor médio mensal:  $85.85 \pm 33.83 \text{ ng/m}^3$ ;  
máximo :201.20  $\text{ng/m}^3$ ;  
mínimo: 41.57  $\text{ng/m}^3$ .

PICO-NARE  
TROPOSFERA LIVRE (TL):  
valor médio mensal:  $37.48 \pm 18.99 \text{ µg/m}^3$ ;  
máximo: 84.94  $\text{µg/m}^3$ ;  
mínimo: 12.65  $\text{µg/m}^3$ .

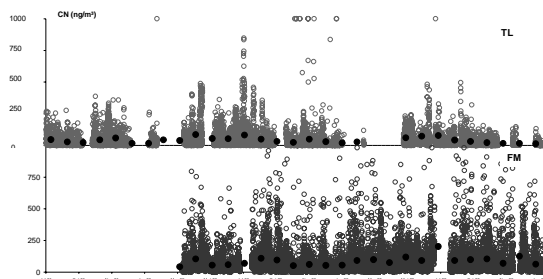


Fig 2 – Níveis de Carbono Negro no PICO-NARE e CLIMAAT-TERCEIRA-NARE.

### Análise Termo-óptica

A concentração de carbono negro determinada por análise termo óptica é frequentemente inferior aos níveis obtidos por etalómetro para os períodos de amostragem mútuos. Para a concentração de massa de carbono negro, no CLIMAAT-TERCEIRA-NARE, obteve-se a média mensal de  $49.01 \pm 27.77 \text{ ng/m}^3$  (max:  $130.75 \text{ ng/m}^3$ , min:  $1.55 \text{ ng/m}^3$ ).

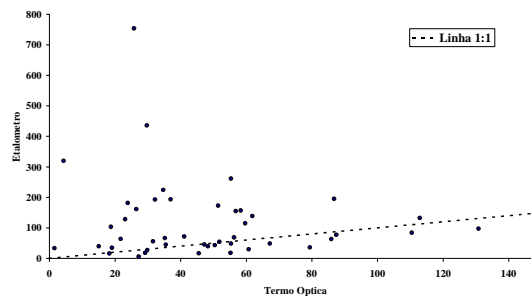


Fig 3 – Comparação dos valores médios mensais obtidos pelas técnicas de análise Etalómetro e Termo-Óptica no CLIMAAT-TERCEIRA-NARE

### Futuras Linhas de Trabalho

O trabalho apresentado, em forma de poster, pretendeu dar a conhecer a monitorização de Carbono Negro que está a ser efectuada no Arquipélago dos Açores, tal como alguns dos seus resultados primários.

As futuras linhas de trabalho serão:

- continuação da análise do aerossol por concentração mássica, sistema termo-óptico e etalómetro;
- avaliação das metodologias de análise;
- avaliação de padrões de comportamento anuais de concentrações;
- avaliação das concentrações por origens das massas de ar.

### Referências Bibliográficas

- Hansen, A.D.A., 2000, The Aethalometer, Magee Scientific, Manual.
- Pio, A.C., Castro, L.M., Ramos, M.O. 1994, Differentiated Determination of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosol Particles by a Thermal-Optical Method, Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Report EUR 15609/2 EN, 706-711, Edited by G. Angeletti and G. Restelli.
- Rodrigues, A., Fialho, P., Lobo, A., Pio, C., Cerqueira, M., 1999, "Background Levels of Atmospheric Particle Matter Over the Northeast Atlantic Ocean", in "Chemistry and Radiation Changes in the Ozone Layer", Ed. Christos S.Zerefos, Ivar S.A. Isaksen e Ioannis Ziomas, Nato Science Series, Mathematical and Physical Sciences, 557C, 139-142.

•Seinfeld, J.H., Spyros, N.P.,**1998**, Atmospheric Chemistry and Physics – from Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, Inc.

•Reist, P. C., **1993**, Aerosol Science and Technology, 2nd Edition. McGrawHill.