

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200009>

Processos diurnos e noturnos de remoção de NO₂ e NH₃ atmosféricos na região de Araraquara-SP

Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO₂ and NH₃ in Araraquara's region – SP

Cássia Ugucione; Erika Pereira Felix; Gisele Olímpio da Rocha; Arnaldo Alves Cardoso

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP
- Brasil

RESUMO

Os óxidos de nitrogênio e a amônia são os mais importantes compostos gasosos nitrogenados emitidos para a atmosfera e possuem grande interesse ambiental. Na atmosfera, esses compostos podem sofrer diversas reações resultando em mudanças nas propriedades químicas e físicas da atmosfera. Atividades humanas, principalmente relacionadas com produção de alimentos, energia e uso de fertilizantes têm aumentado as emissões dessas espécies nitrogenadas para o ambiente, causando distúrbios no seu ciclo natural. Com o objetivo de avaliar as variações dos níveis de concentração e inferir sobre os processos de remoção de compostos de nitrogênio da atmosfera na região de Araraquara, foram feitas determinações em paralelo de amônia (NH₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂). Os resultados de concentração mostraram a estreita correlação entre esses compostos na atmosfera, que sugerem diferentes processos de remoção em diferentes épocas do ano.

Palavras-chave: Ciclo do nitrogênio; amônia; dióxido de nitrogênio

ABSTRACT

Nitrogen oxides and ammonia are important nitrogen compounds which are emitted to the atmosphere. They are very important substances in the environment. In the atmosphere, these substances may undergo diverse reactions that result in changes of chemical and physical atmosphere's property. Atmospheric removal mechanisms of nitrogen substances may occur either dry deposition or wet deposition. Human activity such as food production, energy and fertilizer have increased the nitrogen emissions to environment, causing disturbances in the natural nitrogen cycle. Parallel determinations of ammonia (NH_3) and nitrogen dioxide (NO_2) were made to assess variations of concentration and to infer about removal processes these nitrogen compounds of Araraquara's atmosphere. Results showed the narrow relationship between these substances in the studied atmosphere. This relationship between ammonia and nitrogen dioxide suggested different removal processes at different periods during the year.

Keywords: Nitrogen cycle; ammonia; nitrogen dioxide

Introdução

A limitada disponibilidade de nitrogênio como nutriente faz com que este elemento tenha um importante papel nos processos de crescimento e reprodução de organismos. Apesar da atmosfera da Terra ser composta por cerca de 75% de gás nitrogênio, este nitrogênio não está disponível para a maioria das espécies vivas, pois o gás N_2 é muito pouco reativo. Considera-se que, de todo o nitrogênio presente na superfície da Terra, menos de 2% está na forma disponível (ligado a C, H e O). A fixação do nitrogênio gasoso pode ocorrer naturalmente através de fenômenos atmosféricos ionizantes, resultantes de radiação cósmica e queda de meteoros e raios, que proporcionam instantaneamente a alta energia necessária para que o nitrogênio reaja com o oxigênio e o hidrogênio atmosférico. Entretanto, a principal rota de fixação natural ocorre através de processos microbiológicos que envolvem principalmente bactérias associadas com plantas leguminosas^{11,4}.

Atualmente, existem incertezas em relação à quantidade de algumas espécies nitrogenadas que compõem o ciclo do nitrogênio, devido principalmente a intervenção do homem. Isto ocorreu mais intensamente a partir do início do século XX, quando o desenvolvimento do processo Haber–Bosch permitiu a fixação de nitrogênio atmosférico principalmente para a produção de fertilizantes. Porém, também tem se intensificado perturbações no ciclo do nitrogênio provenientes de processos não intencionais que promovem reações secundárias em processos de geração de alimentos e energia, o que favorece um aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio e amônia para a atmosfera. A quantidade de nitrogênio fixada por esses dois meios excede em aproximadamente 10% àquela fixada pelos ecossistemas antes do aparecimento da agricultura moderna^{11,4,15}.

Entre as espécies fixadas, os óxidos de nitrogênio ($\text{NO} + \text{NO}_2$) e a amônia (NH_3) são os mais importantes compostos nitrogenados emitidos tanto por fontes naturais como antropogênicas⁸. Os processos de remoção desses compostos da atmosfera ocorrem via reações químicas fotocatalisadas,

com formação de ácidos ou material particulado e por processos de deposições seca e úmida³, quando os compostos finalmente se incorporam ao solo e a corpos de água, ficando disponíveis para os vegetais.

A amônia 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^{14,12,1}. Na atmosfera, a amônia tem um tempo de residência entre uma e duas semanas^{18,7} e seus processos químicos de remoção mais comuns ocorrem através de reações com espécies ácidas ou oxidação com formação de óxidos de nitrogênio. Pode ser considerada um contaminante atmosférico desde que seja emitida em quantidades suficientes para produzir concentrações locais mais elevadas que a concentração ambiental. Apesar de não se conhecer efeitos sobre a saúde humana resultantes das concentrações de amônia usualmente encontradas na atmosfera, sua quantificação é indispensável para o entendimento sobre diferentes processos químicos atmosféricos, especialmente por se tratar de um agente capaz de neutralizar gases ácidos, como por exemplo, ácidos sulfúrico e nítrico^{5,19,10}.

Queima de combustíveis fósseis, biomassa e emissões microbiológicas, são as principais fontes envolvidas na produção de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂). Nos aglomerados urbanos, o dióxido de nitrogênio (NO₂) é reconhecido como um dos principais poluentes atmosféricos. As reações com a participação do NO₂ e outros compostos presentes na atmosfera são inúmeras e têm se mostrado cada vez mais complexas. O NO₂ está envolvido na produção e regulação de ozônio (O₃), na formação do "smog" fotoquímico, na produção de ácidos nitroso e nítrico (HNO₂, HNO₃), trióxido de nitrogênio (NO₃), pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅), nitrato de peroxiacetila (PAN) e outros compostos orgânicos nitrados, além de ser um dos principais contribuintes para a formação de chuvas ácidas^{13,20}.

O monitoramento de espécies químicas de importância ambiental, como o NO₂ e a NH₃ é uma prática que tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido a necessidade de controlar a poluição atmosférica sobre cidades e regiões próximas. Além do conhecimento dos níveis de concentração desses gases na atmosfera, bem como o mapeamento de suas fontes, é necessário entender os seus principais processos de remoção e a relação existente entre eles. O conhecimento mais complexo das reações químicas e do transporte envolvendo compostos de nitrogênio é um passo essencial para o entendimento e controle dos efeitos das atividades humanas sobre o meio ambiente¹³. Já é bem conhecido o envolvimento de compostos de nitrogênio em reações governadas por mecanismos fotoquímicos, como é o caso do processo de produção do ozônio e de compostos orgânicos voláteis catalisados por NO₂. Porém, um aspecto relativamente recente na química atmosférica datando de 1970, está relacionado com as transformações químicas que ocorrem no período noturno, envolvendo compostos de nitrogênio⁶. Essas reações acontecem tanto em regiões industrializadas quanto em áreas remotas, o que torna indispensável uma melhor compreensão das possíveis relações existentes entre esses compostos. Neste trabalho, procurou-se avaliar os níveis de concentração e inferir sobre os principais processos de remoção envolvendo amônia e dióxido de nitrogênio, na atmosfera da região de Araraquara (SP).

As amostragens de dióxido de nitrogênio e amônia foram feitas em paralelo, utilizando colunas de C-18 impregnadas com trietanolamina e filtros impregnados com ácido oxálico, respectivamente.

Parte experimental

Materiais e Reagentes Utilizados

Preparo da coluna de C-18 e dos filtros impregnados e procedimento de amostragens

A solução impregnante usada na coleta do dióxido de nitrogênio foi preparada dissolvendo 11 mL de TEA, 3,6 mL de etilenoglicol, 25 mL de acetona e diluindo a 100 mL com água. Esta solução foi utilizada para impregnar uma coluna de C-18 usada na amostragem. O reagente de Griess-Saltzman¹⁶ para determinação colorimétrica de NO₂, foi preparado dissolvendo 5,0 g de ácido sulfanílico em solução contendo 600 mL de água, 140 mL de ácido acético glacial, 20 mg de N-(1-naftil)-etilenodiamina e diluindo para 1000 mL com água. O procedimento de preparo das colunas C-18 e amostragem de dióxido de nitrogênio seguem os descrito por Ugucione et al²¹. Lavou-se o interior da coluna C-18 com 5 mL de metanol 5% (v/v), sendo o excesso desta solução retirado passando ar limpo através da coluna durante cerca de 30 segundos. Finalmente, um volume de 5 mL da solução absorvente de TEA foi introduzido vagarosamente pela coluna C-18 e o excesso drenado com auxílio de ar limpo.

A solução absorvente usada na impregnação dos filtros de amostragem de amônia, foi preparada segundo procedimento descrito por Allen et al². Dissolveu-se 50 g de ácido oxálico e 20 mL de glicerol em água, sendo o volume completado para 1000 mL com água. A reação colorimétrica de Berthelot¹⁷ foi utilizada para determinação de amônia. O primeiro reagente foi preparado com 25 g de hidróxido de sódio e 14 mL de hipoclorito de sódio (15% de cloro disponível) dissolvidos em água e o volume completado até 500 mL. O segundo reagente foi preparado pela adição de 60 g de salicilato de sódio e 0,1 g de nitroprussiato de sódio em 500 mL de água.

Filtros de celulose Whatman n.41, de 55 mm de diâmetro, foram inicialmente tratados para eliminar possíveis traços de interferentes, e para isto foram colocados em frascos de plástico contendo água desionizada, ficando imersos por dois dias. Durante este período, a água foi trocada várias vezes ao dia. Em seguida, ficaram submersos em solução impregnante de ácido oxálico por aproximadamente 4 h. Posteriormente, foram lavados com água desionizada e colocados novamente na solução impregnante por uma noite. Após este procedimento, os filtros úmidos foram secos no dessecador, envoltos em papel de filtro contendo ácido oxálico e armazenados em geladeira até o momento da amostragem.

As medidas de absorbância foram feitas em um espectrofotômetro HITACHI U-2000, com cubetas de vidro de 10 mm. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, e água desionizada foi usada no preparo das soluções.

Resultados e discussão

As amostras foram coletadas no Instituto de Química (UNESP), que está localizado no limite oeste

do perímetro urbano, da cidade de Araraquara (SP). A cidade é de médio porte, com cerca de 180 000 habitantes e está distante de grandes centros urbanos. A [figura 1](#) apresenta o perfil das concentrações de dióxido de nitrogênio e amônia, durante os dias 04 e 05 de setembro de 2001, referentes ao final do inverno, caracterizado por ser um período seco e com poucas nuvens.

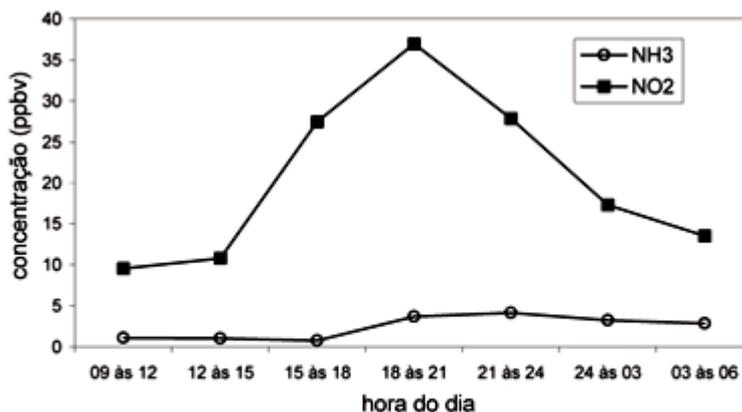


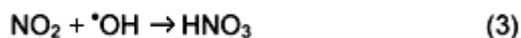
FIGURA 1 -Variação da concentração de NO₂ e NH₃ diurna e noturna no dia 04/09/01 e 05/09/01 na cidade de Araraquara-SP.

Níveis de concentrações do dióxido de nitrogênio atmosférico

Na [figura 1](#), observa-se que as concentrações de dióxido de nitrogênio são menores no período de maior insolação (9 às 15h), fato que pode ser explicado pelo modelo usual de reações fotoquímicas envolvendo compostos de nitrogênio, como o que resulta na formação de ozônio²⁰:

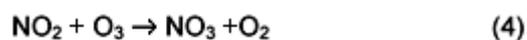


Além disso, durante o dia, o ácido nítrico que é um importante componente da deposição ácida, é formado como produto de reações fotoquímicas envolvendo dióxido de nitrogênio e radical hidroxil:

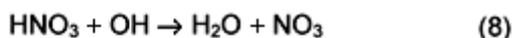


No início da noite (18 às 21 h), as concentrações de dióxido de nitrogênio atingem valores máximos, devido à contínua emissão direta de dióxido de nitrogênio e minimização dos processos de remoção via reações fotoquímicas.

Em seqüência (21 às 6h), as concentrações de dióxido de nitrogênio decrescem bruscamente possivelmente pelo aparecimento de outro processo de remoção, que leva a formação do pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅)⁶, através da reação em equilíbrio entre NO₃ e NO₂ (5). O N₂O₅ tem um importante papel na química da troposfera, pois sofre hidrólise em fase gasosa ou líquida formando HNO₃(6).



O HNO_3 em fase gasosa, pode participar outras reações na atmosfera via reações indicadas nas equações (8) e (9):



Na prática, essas reações são muito lentas e têm um papel pouco importante na baixa troposfera. Entretanto, na alta troposfera o HNO_3 pode existir em equilíbrio com o dióxido de nitrogênio, se as massas de ar são isoladas de precipitações por longos períodos de tempo²⁰.

Níveis de concentrações da amônia atmosférica

Em relação as concentrações de amônia no mesmo período ([figura 1](#)), nota-se que permanecem baixas durante o dia, possivelmente porque este composto é consumido pelos produtos das reações (2) e (3). No início da noite, crescem até atingir um patamar, o que sugere que os processos de remoção da amônia são minimizados nesse período, durante a época considerada (final do inverno, com umidade baixa). Nestas condições, a reação (6) deve estar sendo desfavorecida, não ocorrendo portanto a formação do HNO_3 , que é o principal composto envolvido no processo de remoção da amônia.

Um segundo estudo foi feito com objetivo de comparar as variações diárias de amônia em períodos secos e úmidos. As amostragens foram feitas no mesmo local, no verão, caracterizado por dias de sol, com nuvens e alta umidade. As concentrações de amônia no inverno e verão estão representadas na [Figura 2](#). As concentrações de amônia decrescem no período noturno no verão, apontando para o consumo deste gás. Isso acontece provavelmente porque a reação (6) é favorecida durante épocas de alta umidade. Havendo uma concentração maior de ácido nítrico na atmosfera, as reações de neutralização com a amônia são favorecidas, o que explica o consumo desta espécie^{6,20}.



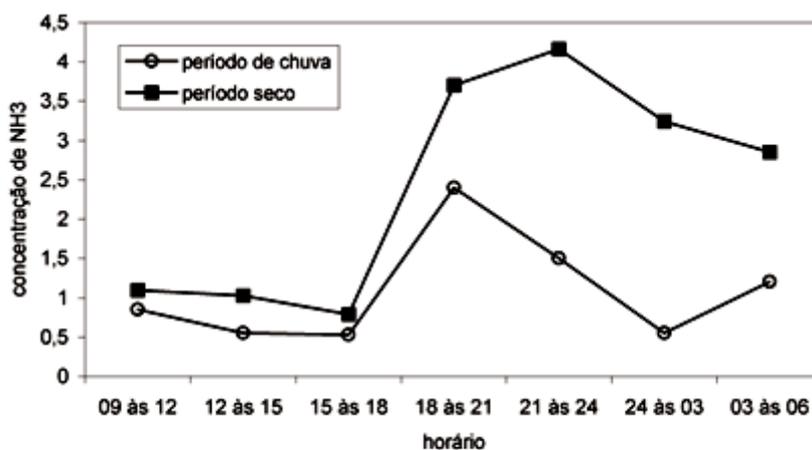


FIGURA 02 -Variação diária da concentração de amônia durante período úmido(31/01 e01/02 de 2001)e seco(04 e 05 /09 de 2001) na região de Araraquara.

Conclusão

Com o estudo paralelo do perfil de concentrações de dióxido de nitrogênio e amônia em épocas seca e úmida, foi possível inferir sobre as possíveis relações existentes entre esses dois gases na atmosfera. A maior formação de ácido nítrico em épocas úmidas decorrente da hidrólise de N_2O_5 , este proveniente de reações tipicamente noturnas entre NO_2 e NO_3 , sugerem inicialmente uma atmosfera mais ácida, que é neutralizada pelos processos de remoção de amônia mais intensos no período noturno nesta época. Neste modelo, o papel da amônia é de atuar como um tampão da atmosfera, pois quando ocorre maior formação de ácido nítrico, a amônia neutraliza parte do ácido formado. Este mecanismo certamente é dependente das fontes de emissão destes compostos e um acréscimo de qualquer um deles, pode trazer conseqüências às propriedades químicas da atmosfera local.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro e pelas bolsas concedidas.

Referências bibliográficas

- 1 ALLEGRINI, I.; DE SANTIS, F. Measurement of atmospheric pollutants relevant to dry acid deposition. *Anal. Chem.*, v 21, p.237-255, 1989. [[Links](#)]
- 2 ALLEN, A.G.; RADOJEVIC, M.; HARRISON, R.M. Atmospheric especiation and wet deposition of alkyllead compounds. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, p.517-522, 1998. [[Links](#)]
- 3 ANEJA, P.V.; ROELLE, P.A.; GEORGE, C.M.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Atmos. Environ.*, v.35, p.1903-1911, 2001. [[Links](#)]

- 4 BAILEY, R. A.; CLARCK, H. M.; FERRIS, J. P.; KRAUSE, S.; STRONG, R. L. *Chemistry of the environment*. New York: Academic Press, 370p. [[Links](#)]
- 5 DAMM, C. J.; LUCAS, D.; SAWYER, R. F.; KOSHLAND, C. P. Excimer laser fragmentation fluorescence spectroscopy as a method for monitoring ammonium nitrate and ammonium sulfate particles. *Chemosphere*, v.42, p.655-661, 2001. [[Links](#)]
- 6 FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS Jr, J.N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego: Academic Press, 2000. 7,267p. [[Links](#)]
- 7 FREEDMAN, B. *Environmental ecology*. 2nd ed. Canadá: Academic Press., 1989. 13p. [[Links](#)]
- 8 GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. *Environ. Pollut.*, v.102, p.15-24, 1998. [[Links](#)]
- 9 GATWARD, J. ; COLLS, J. J. Nitrogen dioxide concentration in road vehicles. *Environ Technol.*, v.11, p.381-386, 1990. [[Links](#)]
- 10 GORDON, R. J.; BRYAN, R. J. Ammonium nitrate in airborne particles in Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.* v.7, 645-647, 1973. [[Links](#)]
- 11 HAMILTON, C. L. *Química y Ecosfera: Temas de ecología química e industrial*. Madrid: Selecciones de scientific american, 1976. 52p. [[Links](#)]
- 12 HUTCHINGS, N. J.; SOMMER, S. G.; ANDERSEN, J. M.; ASMA, N. W. A. H. A detailed ammonia emission inventory for Denmark. *Atmos. Environ.*, v.35, p.1959-1968, 2001. [[Links](#)]
- 13 LOGAN, J.A. Nitrogen oxides in the troposphere – global and regional budgets. *J. Geophys. Res. Atm.*, v.88, p.785-807, 1983. [[Links](#)]
- 14 NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). Subcommittee on ammonia. Ammonia (Washington, D. C.), 1979. [[Links](#)]
- 15 OLIVIER, J. G. J.; BOUWAN, A. F.; VAN DER HOEK, K. W., BERDOWSKI, J. J. M. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. *Environ. Pollut.*, v.102, p.135-148, 1998. [[Links](#)]
- 16 SALTZMAN, B.E. Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere, *Anal. Chem.*, v.26, p.1949-1955, 1954. [[Links](#)]
- 17 SEARLE, P. L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. *Analyst.*, v.109, p.549-568, 1984. [[Links](#)]
- 18 SEINFELD, J. H. *Contaminación atmosférica: fundamentos físicos e químicos*. Madrid: Instituto de estudios de administración local, 1978. 78p. [[Links](#)]
- 19 SHENDRIKAR, A. D.; LODGE, J. P. Microdetermination of ammonia by technique and its application to air pollution studies. *Atmos. Environ.*, v.9, p.431-435, 1975. [[Links](#)]
- 20 SINGH, H. B. Reactive nitrogen in the troposphere. *Environ.Sci.Technol.* v.21, p.320-326, 1987. [[Links](#)]

21 UGUCIONE, C.; CARDOSO, A. A.; GOMES NETO, J. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio Atmosférico com preconcentração em coluna de C-18. *Quim. Nova*, enviado para publicação. [[Links](#)]

Recebido em 30.11.2001

Aceito em 19.03.2002