



DETECÇÃO DE ÓXIDO NITROSO POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

DANIEL DA SILVA SANTOS; LETÍCIA ANDRADE SIMÕES LOPES; LEONARDO MOTA; MARCELO GOMES DA SILVA

RESUMO

O Brasil encontra-se entre os maiores emissores de gases de efeito estufa (GEE) do mundo. Dados recentes do portal FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) mostram que o Brasil ocupa a terceira posição nas emissões de CO₂ equivalente devido à agricultura e ao uso da terra. Uma das causas dessas emissões é a aplicação descontrolada de fertilizantes nitrogenados como a ureia, por exemplo. Essas emissões excessivas alteram o ciclo natural do nitrogênio, aumentando as emissões de GEE. Além disso, o manejo e o tempo de uso do solo também podem influenciar nessas emissões. Diante desse cenário, a proposta deste trabalho foi a de montar e alinhar um sistema fotoacústico e testar a sua eficiência na detecção de partes por bilhão (ppb) do GEE óxido nitroso (N₂O). Os principais componentes da montagem experimental para a espectroscopia fotoacústica são um *laser* de cascata quântica, fonte de excitação, uma célula fotoacústica diferencial, detector fotoacústico, um amplificador de sinal *Lock-in* e um computador para aquisição dos dados. Resultados preliminares de calibração mostram que a metodologia proposta neste trabalho foi capaz de detectar o gás de interesse (N₂O) em nível de traço, sendo o limite inferior de detecção 130 ppb. Além disso, é possível afirmar que não houve interferência de outras moléculas absorvedoras, por exemplo, a água. Esse resultado evidencia a importância e eficácia de estudos que utilizem essa técnica para detecção de GEE. Portanto, a espectroscopia fotoacústica mostrou-se suficientemente seletiva, rápida e eficaz para detecção e monitoramento do gás de interesse (N₂O).

Palavras-chave: Efeito estufa; Gases; Poluição ambiental; Técnicas de detecção; Solo.

1 INTRODUÇÃO

O agronegócio é um dos setores mais importantes para a economia mundial. A cada ano a demanda por alimentos aumenta devido ao crescimento populacional, que chegou a 8 bilhões de pessoas em 2022. Com esse aumento, os principais produtores agrícolas do mundo buscam formas de potencializar a produção de alimentos, principalmente utilizando fertilizantes sintéticos (GIORDANO et al., 2021; KHARBACH; CHFADI, 2021). Entretanto, o uso descontrolado desse tipo de fertilizante pode provocar um aumento na emissão de gases de efeito estufa (GEE) como o óxido nitroso (N₂O), o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), e a amônia (NH₃), que também é prejudicial ao meio ambiente (BYRNE et al., 2020). Um relatório publicado recentemente pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change* - ONU) mostra um aumento significativo das emissões de GEE. Segundo o relatório, as emissões de CO₂, CH₄ e N₂O nunca foram tão altas. O IPCC também cita o aumento da temperatura média global, que estaria próximo de alcançar o limite de 1,5 °C

definido pelo acordo de Paris (ALLEN et al., 2019; ZHAI et al., 2021).

Neste cenário, o Brasil encontra-se entre os maiores produtores agrícolas do mundo. Segundo dados do ministério da economia com análise da confederação brasileira de agricultura e pecuária, as exportações do agronegócio alcançaram cerca de 10,5 bilhões de dólares, um aumento de mais de 50% em relação ao ano de 2021 (CNA, 2022). Como consequência, o país também é um grande consumidor de fertilizantes. Dados disponibilizados pelo portal FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) mostram o Brasil entre os maiores emissores do mundo de CO₂ equivalente proveniente dos processos agrícolas e uso da terra.

Os fertilizantes nitrogenados são capazes de introduzir o nitrogênio necessário no solo de maneira artificial. Entre esses fertilizantes destaca-se a ureia, fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura mundial. A ureia foi isolada em 1773 por Hillaire Rouelle e sintetizada em 1828 por Friedrich Wöhle. É composta por 48% de nitrogênio e é fonte primária desse nutriente no processo de fertilização. Para que o nitrogênio disponível na ureia seja assimilado pelas plantas, é necessário que ocorra o processo de hidrólise. A hidrólise é intermediada pela enzima urease, que em um meio aquoso, atua como catalisador convertendo a ureia em amônia e carbamato. O carbamato decai rapidamente formando mais uma molécula de amônia e dióxido de carbono (ALMEIDA et al., 2008; WITTE, 2011).

Parte da amônia resultante do processo de hidrólise é perdida por meio da volatilização, que é o principal fator que diminui a eficácia da ureia aplicada no solo. A perda de amônia é variável, podendo chegar a altos valores e depende de fatores como temperatura e condições do solo. Entretanto, alguns compostos químicos misturados à ureia atuam como inibidores de urease reduzindo as perdas por volatilização (TASCA et al., 2011).

Mazzetto et al. (2020) publicou um uma revisão sobre as emissões de N₂O e NH₃ no Brasil, provenientes da utilização de fertilizantes convencionais sem ureia e de fertilizantes a base de ureia. Segundo as análises, fertilizantes convencionais sem ureia emitem menos do que fertilizantes a base de ureia. O autor também concluiu que utilização de inibidores de urease em fertilizantes a base de ureia pode reduzir em até 23% o total de emissões de N₂O. Entretanto o autor destacou a limitação do método utilizado para quantificar as emissões de N₂O e volatilização de NH₃ no Brasil. Essa abordagem é baseada no trabalho de Bouwman (1996) sobre a emissão direta de N₂O em solos agrícolas. A estimativa das emissões é feita utilizando o mesmo fator de emissão, independente do tipo de solo, manejo, tempo de uso da terra e tipo de fertilizante aplicado.

A proposta do presente trabalho é a de montar, alinhar e caracterizar, em termos de sensibilidade e seletividade, um sistema fotoacústico para detectar N₂O.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

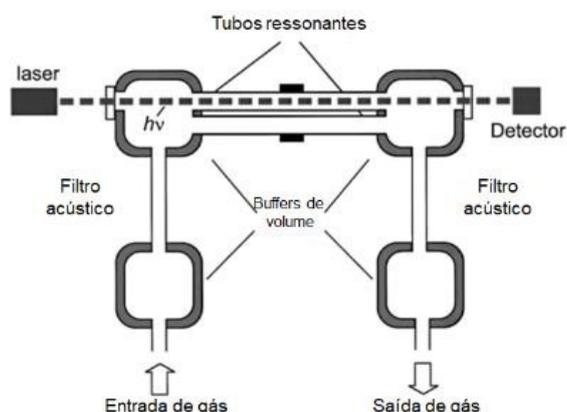
A espectroscopia fotoacústica é uma técnica utilizada para caracterização térmica de materiais, podendo também ser utilizada na determinação de traços de gases em amostras gasosas multicomponentes. O efeito fotoacústico foi inicialmente estudado por Alexander Graham Bell, John Tyndall e Wilhelm Röntgen por volta de 1880, que observaram a produção de ondassonoras ao incidir radiação solar sobre um material (KREUZER, 1971).

O sinal fotoacústico é produzido a partir a incidência de radiação pulsada sobre um material. A energia absorvida pelo material é liberada por meio de processos não-radioativos, produzindo calor. Para amostras gasosas, a radiação pulsada é absorvida pelas moléculas, excitando-as para maiores energias roto-vibracionais. Ao decaírem energeticamente por colisões, as moléculas aumentam a temperatura e a pressão local de forma periódica (mesma frequência dos pulsos), produzindo ondas mecânicas (som) detectáveis por um microfone (SIGRIST, 1994).

Para análise de traços gasosos, foi utilizada uma célula fotoacústica diferencial (CFD) que amplifica de forma natural o som (sinal fotoacústico) por meio de dois tubos ressonantes (Fig. 1). O sinal fotoacústico é detectado por microfones instalados em cada ressonador, e a diferença entre os sinais resulta em um sinal elétrico em voltagem que é amplificado pelo *lock-in* (*Stanford Research* modelo SR830). Esse tipo de configuração diminui os ruídos e o sinal de fundo da CFD (MIKLÓS et al., 2001).

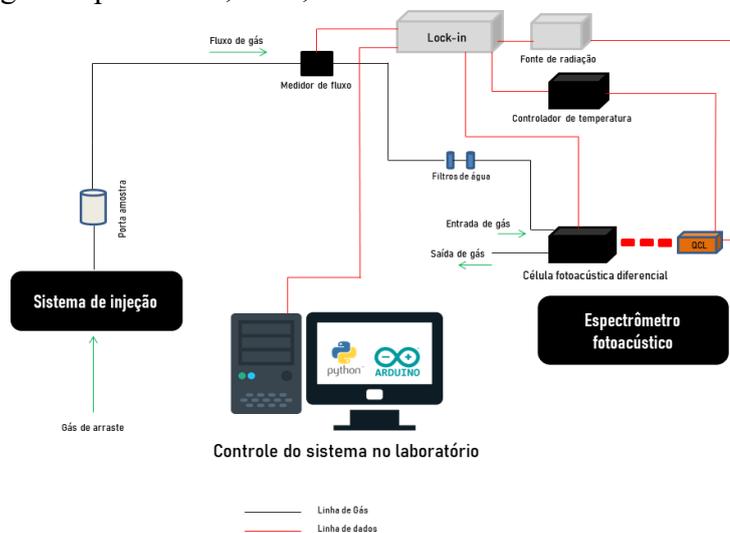
A fonte de radiação que será utilizada no espectrômetro fotoacústico é o *laser* de cascata quântica (*LCQ Alpes laser*). Esse tipo de *laser* permite variar o comprimento de onda da radiação a partir da mudança de temperatura, que altera a largura dos poços quânticos e consequentemente a separação energética entre minibandas presentes na banda de condução onde ocorrem as transições quânticas responsáveis pela radiação (FAIST et al., 1994). Com esse tipo de *laser*, é possível detectar e identificar moléculas em uma faixa espectral maior e, assim, obter um desempenho melhor do que em lasers convencionais, por exemplo, o laser de diodo (KOSTEREV et al., 2008; CURL et al., 2010).

Figura 1 - Esquema da célula fotoacústica diferencial com ressonadores cilíndricos para amostras gasosas. A célula é composta por microfones, entrada e saída de gás e buffers (MIKLÓS et al., 2001).



A figura 2 representa a montagem experimental que foi utilizada.

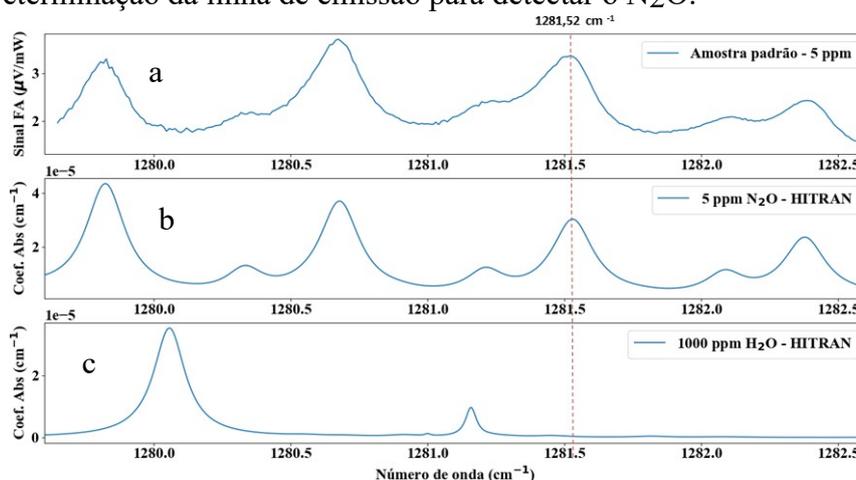
Figura 2 - Esquema representativo do espectrômetro fotoacústico. Os três principais componentes da montagem experimento, laser, célula fotoacústica e *lock-in*.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 apresenta a determinação do espectro de absorção do N₂O sem a interferência de outras moléculas absorvedoras, como por exemplo, a água. A figura 4a é uma medida experimental de uma concentração de 5 ppm de N₂O. Os demais espectros (Fig. 4b e 4c) são teóricos obtidos a partir do banco de dados HITRAN. Comparando o dado experimental obtido pela espectroscopia fotoacústica com o teórico, percebe-se uma ótima concordância para o espectro de N₂O, a diferença presente é devido ao perfil de linha do laser. A linha vermelha tracejada indica o pico de absorção do N₂O escolhido para caracterizar o sistema em termos da determinação do limite inferior de detecção e sensibilidade. Essa linha de absorção foi escolhida por ela está livre da interfere da absorção da água.

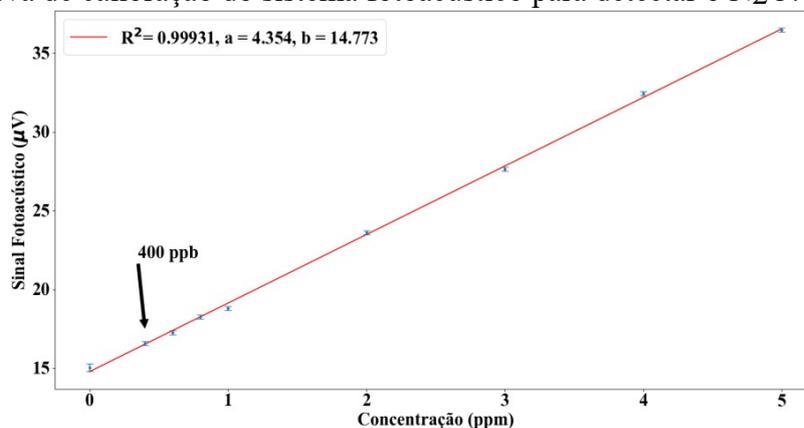
Figura 3 – Determinação da linha de emissão para detectar o N₂O.



A figura 4 representa uma curva de calibração que pode ser utilizada para converter o sinal fotoacústico em concentração. Essa conversão é possível, pois existe uma relação linear ($R^2 = 0,99931$) entre essas duas grandezas. O coeficiente angular da reta foi de aproximadamente 4,354 μV/ppm.

Para a calibração, foi utilizada uma amostra padrão de 5 ppm de N₂O em nitrogênio. Concentrações inferiores foram produzidas diluindo a amostra em fluxo a amostra padrão, utilizando controladores de vazão, com ar sintético. O limite inferior de detecção foi considerado o menor ponto onde não há coincidência entre as barras de erro verticais, nesse caso aproximadamente 130 ppb.

Figura 4 – Curva de calibração do sistema fotoacústico para detectar o N₂O.



4 CONCLUSÃO

Foi possível concluir que a montagem experimental proposta utilizando a espectroscopia fotoacústica foi eficaz na detecção da molécula de interesse (N₂O) a nível de traço, sendo o limite inferior de detecção 130 ppb, evidenciando a importância e viabilidade de sua aplicação.

REFERÊNCIAS

ALLEN, M.; ANTWI-AGYEI, P.; ARAGON-DURAND, F.; BABIKER, M.; BERTOLDI, P.; BIND, M.; BROWN, S.; BUCKERIDGE, M.; CAMILLONI, I.; CARTWRIGHT, A. et al. technical summary: Global warming of 1.5° c. an ipcc special report on the impacts of global warming of 1.5° c above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2019.

ALMEIDA, V. V. de; BONAFÉ, E. G.; STEVANATO, F. B.; EVELÁZIO, N.; SOUZA, J. E. L. V.de; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Catalisando a hidrólise da uréia em urina. Química nova na escola, v. 28, p. 42–46, 2008. Citado na página 1.

ANDRADE, C. de; VALENTIM, J.; WADT, P. Recomendação de calagem e adubação para pastagens no acre. Embrapa Acre-Circular Técnica (INFOTECA-E), Rio Branco: Embrapa Acre, 2002., 2002.

BOUWMAN, A. Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils. Nutrient cycling in agroecosystems, Springer, v. 46, n. 1, p. 53–70, 1996. Citado na página 2. BYRNE, M. P.; TOBIN, J. T.; FORRESTAL, P. J.; DANAHER, M.; NKWONTA, C. G.; RICHARDS, K.; CUMMINS, E.; HOGAN, S. A.; O'CALLAGHAN, T. F. Urease and nitrification inhibitors—as mitigation tools for greenhouse gas emissions in sustainable dairy systems: a review. Sustainability, MDPI, v. 12, n. 15, p. 6018, 2020.

CNA. Boletim do Comércio Exterior do Agronegócio. [S.l.]: Confederação Brasileira de Agricultura e Pecuária,, 2022. Citado na página 1. COTTERELL, M. I.; KNIGHT, J. W.; REID, J. P.; ORR-EWING, A. J. Accurate measurement of the optical properties of single aerosol particles using cavity ring-down spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry A, ACS Publications, v. 126, n. 17, p. 2619– 2631, 2022.

CURL, R. F.; CAPASSO, F.; GMACHL, C.; KOSTEREV, A. A.; MCMANUS, B.; LEWICKI, R.; PUSHARSKY, M.; WYSOCKI, G.; TITTEL, F. K. Quantum cascade lasers in chemical physics. Chemical Physics Letters, Elsevier, v. 487, n. 1-3, p. 1–18, 2010.

FAIST, J.; CAPASSO, F.; SIVCO, D. L.; SIRTORI, C.; HUTCHINSON, A. L.; CHO, A. Y. Quantum cascade laser. Science, American Association for the Advancement of Science, v. 264, n. 5158, p. 553–556, 1994.

GIORDANO, M.; PETROPOULOS, S. A.; ROUPHAEL, Y. The fate of nitrogen from soil to plants: Influence of agricultural practices in modern agriculture. Agriculture, v. 11, n. 10, 2021. ISSN 2077-0472. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2077-0472/11/10/944>>.

KHARBACH, M.; CHFADI, T. General trends in fertilizer use in the world. Arabian Journal

of Geosciences, Springer, v. 14, n. 23, p. 1–8, 2021.

KOSTEREV, A.; WYSOCKI, G.; BAKHIRKIN, Y.; SO, S.; LEWICKI, R.; FRASER, M.; TITTEL, F.; CURL, R. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis. *Applied Physics B*, Springer, v. 90, n. 2, p. 165–176, 2008.

KREUZER, L. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 42, n. 7, p. 2934–2943, 1971.

MAITHANI, S.; PRADHAN, M. Cavity ring-down spectroscopy and its applications to environmental, chemical and biomedical systems. *Journal of Chemical Sciences*, Springer, v. 132, n. 1, p. 1–19, 2020.

MAZZETTO, A. M.; STYLES, D.; GIBBONS, J.; ARNDT, C.; MISSELBROOK, T.; CHADWICK, D. Region-specific emission factors for brazil increase the estimate of nitrous oxide emissions from nitrogen fertiliser application by 21%. *Atmospheric Environment*, Elsevier, v. 230, p. 117506, 2020.

MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of scientific instruments*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 1937–1955, 2001.

RUSER, R.; FLESSA, H.; RUSSOW, R.; SCHMIDT, G.; BUEGGER, F.; MUNCH, J. Emission of n₂o, n₂ and co₂ from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting. *Soil Biology and Biochemistry*, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 263–274, 2006.

SIGRIST, M.; BARTLOME, R.; MARINOV, D.; REY, J.; VOGLER, D.; WÄCHTER, H. Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes. *Applied Physics B*, Springer, v. 90, n. 2, p. 289–300, 2008.

SIGRIST, M. W. *Air monitoring by spectroscopic techniques*. [S.l.]: Wiley, 1994. Citado na página 4. TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, SciELO Brasil, v. 35, p. 493–502, 2011.

WHEELER, M. D.; NEWMAN, S. M.; ORR-EWING, A. J.; ASHFOLD, M. N. Cavity ring-down spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 94, n. 3, p. 337–351, 1998.

WITTE, C.-P. Urea metabolism in plants. *Plant Science*, Elsevier, v. 180, n. 3, p. 431–438, 2011.

ZHAI, P.; PIRANI, A.; CONNORS, S.; PÉAN, C.; BERGER, S.; CAUD, N.; CHEN, Y.; GOLDFARB, L.; GOMIS, M.; HUANG, M. et al. IPCC 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [S.l.]: Cambridge University Press, 2021.

HITRAN. *high-resolution transmission molecular absorption database*. Acesso em: Março 2023.