

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA ANÁLISE DE ISÓTOPOS DE CARBONO EM AMOSTRAS DE AR DA AMAZÔNIA

Raiane A Lopes Neves¹, Luciana V Gatti^{1,2}, Stephane P Crispim¹, Maísa M Ribeiro¹, Luciano Marani¹, Caio S C Correa^{1,2}

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/CCST/LaGEE

²Universidade de São Paulo/IPEN

raiane.lopesneves@gmail.com,lvgatii@gmail.com,stephane.crispim@gmail.com,mamello@gmail.com,lmarani@gmail.com,cacorrea@gmail.com

1. Introdução

As concentrações dos três principais Gases de Efeito Estufa (GEE) na atmosfera, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) aumentaram significativamente desde 1750, sendo esta a principal causa das mudanças climáticas. Este pronunciado aumento das concentrações de GEE é causado por emissões antrópicas, especialmente com a utilização de combustíveis fósseis, como fonte de energia e da mudança no uso da terra. O principal GEE antropogênico é o CO₂ (DOMINGUES, 2012) e as emissões atuais deste gás são o dobro de 30 anos atrás. O quanto a concentração de CO₂ aumentará depende do balanço de carbono na biosfera terrestre, que é uma das variáveis climáticas mais mal previstas.

As secas severas na Amazônia em 2005, 2010 e 2015/2016 causaram a perda generalizada de carbono da biosfera terrestre. Esta perda, quase o dobro das emissões anuais de CO₂ de combustíveis fósseis na União Europeia, sugere uma grande sensibilidade do balanço de carbono da Amazônia. Ainda não é possível afirmar se a Amazônia é fonte ou sumidouro de carbono (GATTI *et al.*, 2014; MOURA, 2010).

Em 2010, um programa de medidas utilizando aeronaves de pequeno porte em quatro localidades da Amazônia nas regiões de Santarém, Porto Velho, Alta Floresta e Tabatinga (2010 a 2012) e Tefé (a partir de 2013) coletaram amostras de ar em voos que ocorriam duas vezes por mês, registrando as mudanças nos níveis de CO₂ ao longo de toda a bacia. Isto permitiu uma estimativa do balanço de carbono da bacia amazônica durante a seca de 2010, mostrando que absorção de carbono pela vegetação diminuiu em anos de seca como em 2010 (DOMINGUES, 2012).

Duas recentes descobertas, descritas a seguir, oferecem perspectivas interessantes para um possível progresso no entendimento do equilíbrio de carbono na floresta Amazônica. O uso de isótopos estáveis (¹³C, ¹⁷O, ¹⁸O) em CO₂ atmosférico é a base deste estudo: (1) A descoberta de que o δ¹³C de CO₂ observado na atmosfera é uma medida quantitativa para o uso eficiente

da água pela vegetação ao longo de milhões de quilômetros quadrados, integrando a resposta à seca pelas plantas. (2) A possibilidade de medir com precisão as proporções relativas de ^{18}O / ^{16}O e ^{17}O / ^{16}O no CO_2 , chamados $\Delta^{17}\text{O}$ (SUITS *et al.*, 2005). Ambas as medidas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{17}\text{O}$ são escassas na Bacia Amazônica. Assim, pretende-se desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de isótopos de CO_2 e fornecer as primeiras medições de alta precisão de $\delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{17}\text{O}$ a partir de frascos amostrados sobre a Bacia Amazônica.

Palavras chave: Isótopos de carbono, Mudança Climática, Amazônia.

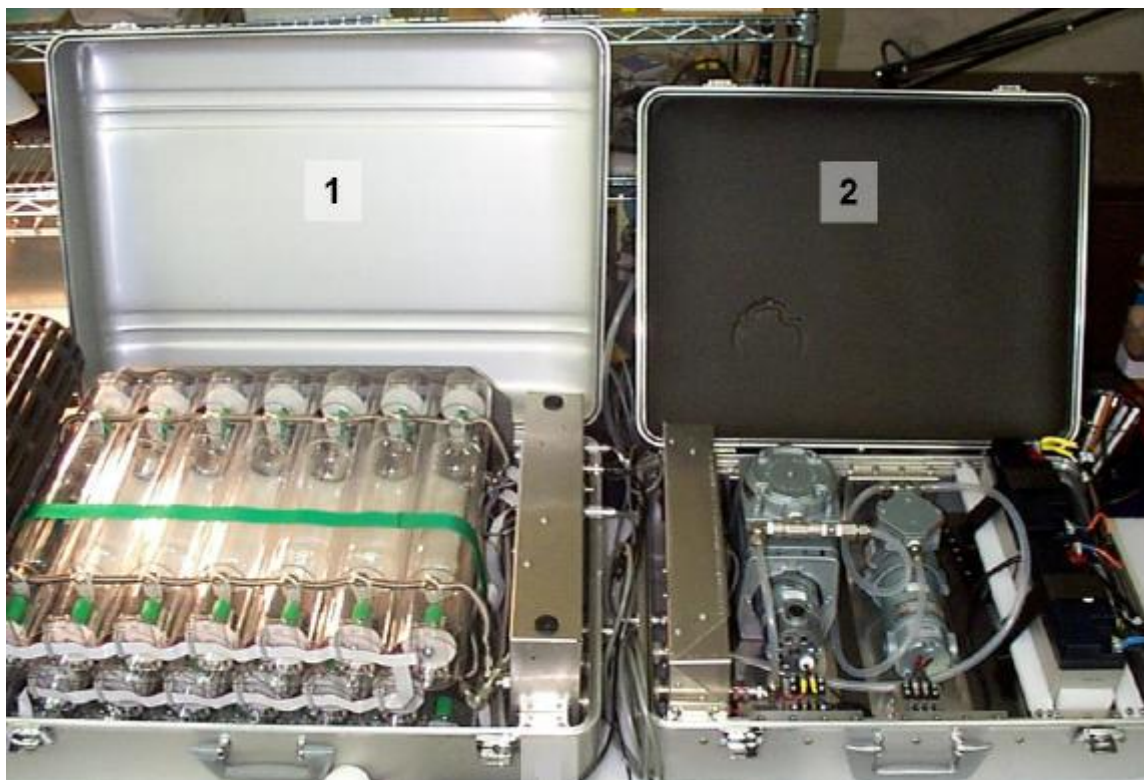
2. Metodologia

Aviões de pequeno porte de empresas presentes nos locais de amostragem foram utilizados para realizar a coleta das amostras. Na janela de mau tempo da aeronave foi instalado um tubo coletor, pelo qual o ar atmosférico é coletado. A trajetória da aeronave é pré-determinada, sendo cada amostra coletada em uma posição geograficamente fixa. O ar coletado é armazenado em uma unidade portátil (*Portable Flask Package* – PFP), sendo utilizadas duas versões: Versão II, com 17 frascos e Versão III, com 12 frascos. Utiliza-se ainda, uma unidade compressora para que o ar atmosférico seja pressurizado em 40 psi nos frascos de vidro da PFP. Nas Figuras 1 e 2 pode-se observar os sistemas de amostragem das versões II e III, bem como as unidades compressoras. A trajetória do avião é realizada em formato helicoidal descendente, como apresentado na Figura 3. Este artifício é utilizado para evitar a influência do gás emitido pelo motor do avião.

Ao chegar ao Laboratório de Análise de Gases de Efeito Estufa (LaGEE/INPE), as amostras de ar coletadas são analisadas no Equipamento *TILDAS-D CO₂ Analyzer*, a montagem do sistema de análise está apresentada na Figura 4. Utiliza-se Nitrogênio (N_2) gasoso para ‘limpar’ a câmara do equipamento, tentando retirar todo Dióxido de Carbono (CO_2) presente. Quando o equipamento está em *stand by* utiliza-se um fluxo de N_2 de 0.1 L/min, porém quando será realizada análise o fluxo passa a ser 1.0 L/min, sendo que o aumento do fluxo acontece 1 hora antes do início da análise, para que o equipamento possa estabilizar.

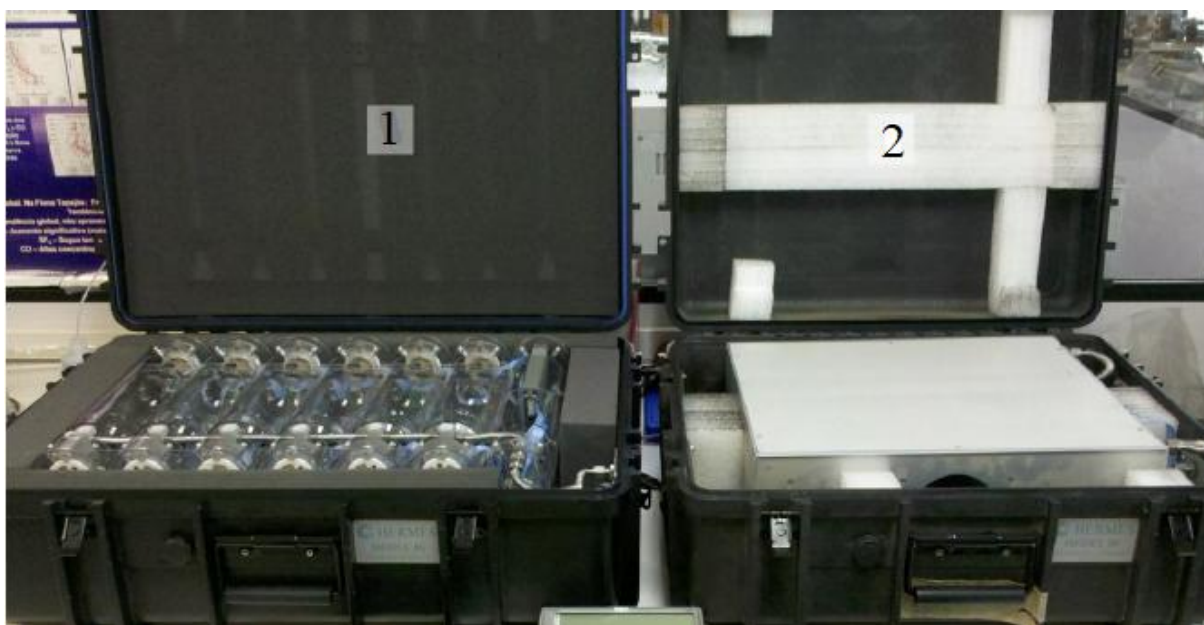
Foi desenvolvido um programa em linguagem *Python* (denominado *script*) para realizar os comandos de análise. Ele é quem faz a comunicação da PFP com o *TILDAS-D CO₂ Analyzer*. Para as análises utilizam-se gases padrões denominados WS_1 , WS_2 , WS_3 . Estes gases possuem a concentração de CO_2 conhecida, sendo 399.49 ppm, 413.60 ppm, 426.62 ppm, respectivamente.

Figura 1- Sistema de amostragem de ar versão II: 1) PFP; 2) unidade compressora.



Fonte: DOMINGUES, 2012.

Figura 2- Sistema de amostragem de ar versão III: 1) PFP; 2) Unidade compressora.



Fonte: DOMINGUES, 2012.

Figura 3- Esquema da trajetória em formato helicoidal descendente utilizada pelo avião de pequeno porte durante a amostragem de ar.



Fonte: DOMINGUES, 2012.

Figura 4 – Esquema de análise de isótopos de CO₂.



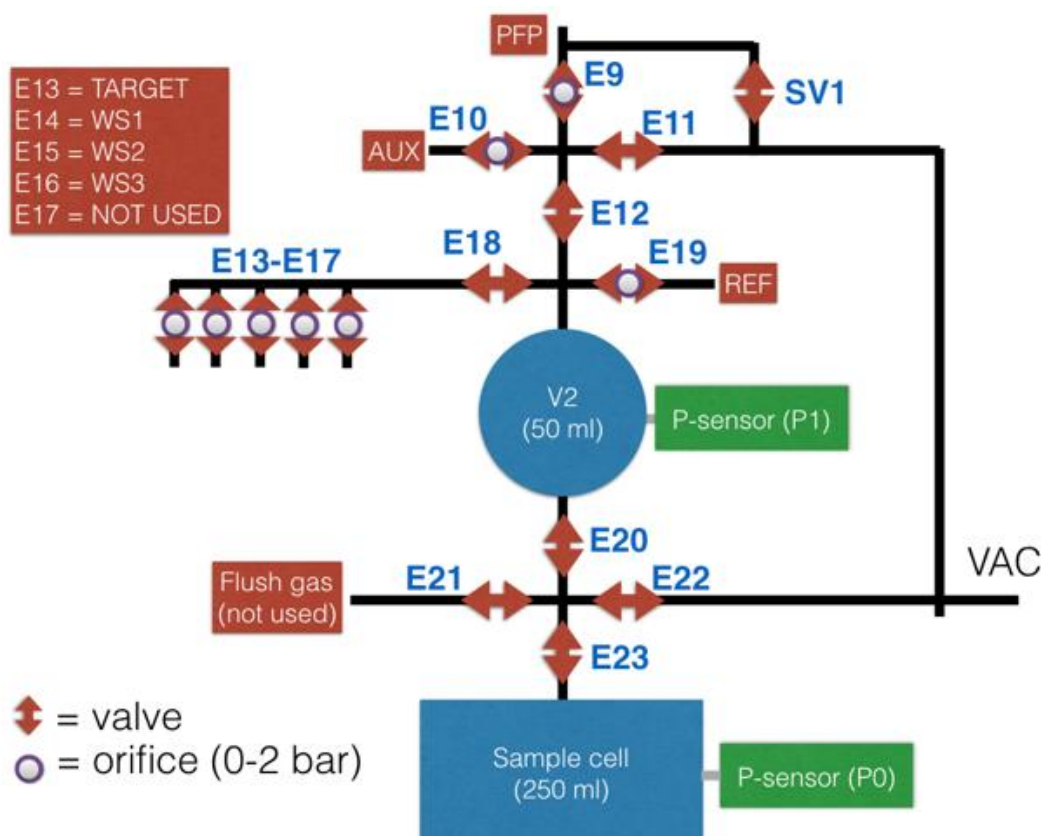
Fonte: Autores.

Após as análises, as PFPs passam por um processo de limpeza, com ar seco e comprimido e em seguida são preparadas para uma nova coleta. A preparação é feita com CO₂ 370 ppm em N₂.

3.Resultados e Discussão:

O sistema de análise está apresentado na Figura 5. A pressão em V_2 é seis vezes maior do que em *Sample Cell*. A PFP é conectada a um tubo contendo Perclorato de Magnésio $Mg(ClO_4)_2$, a fim de minimizar a quantidade de água presente na amostra coletada.

Figura 5 - Esquema de Análise.

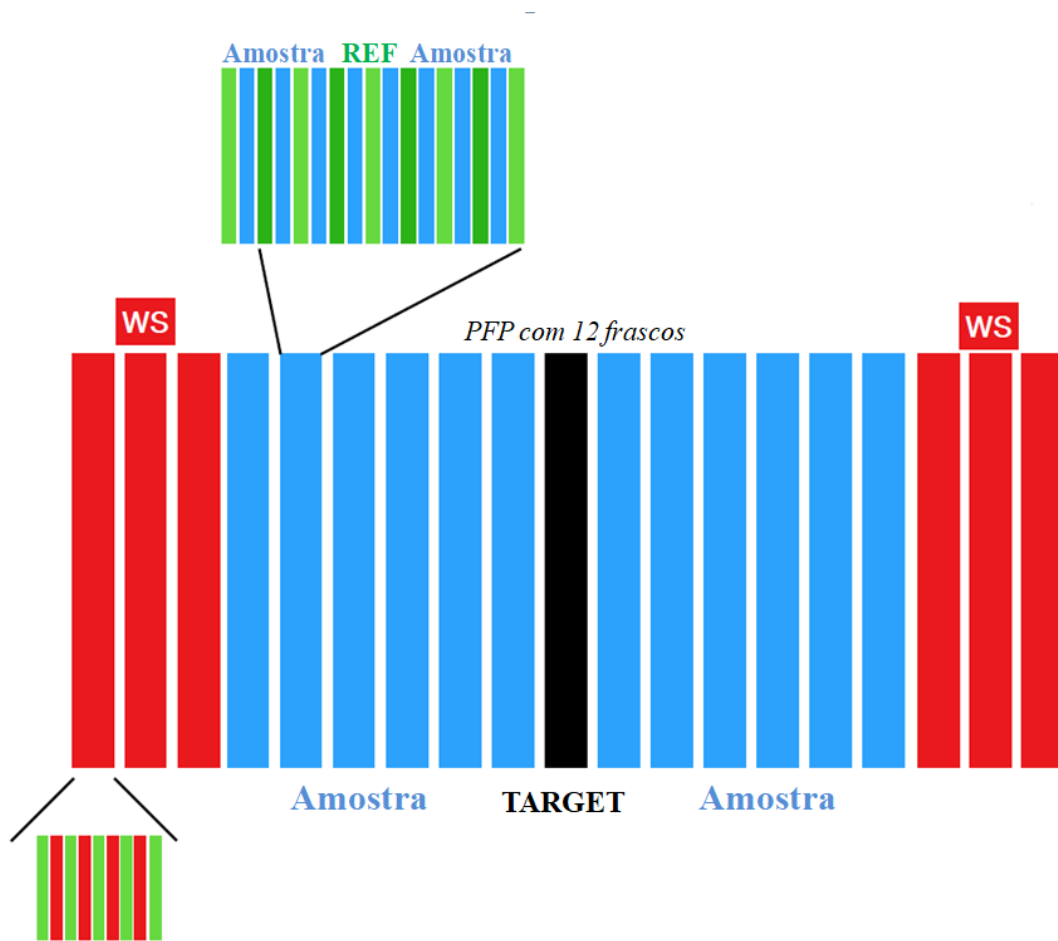


Fonte: Acervo dos autores.

Para injetar a amostra em V_2 , as válvulas E9 e E12 devem ser abertas. Em seguida, a amostra deve ir para *Sample Cell*, onde será realizada a análise, para isto as válvulas E20 e E23 devem ser abertas. Utiliza-se ar sintético para abrir e fechar as válvulas. Quando a análise estiver sendo realizada, em *Sample Cell*, é feito vácuo na linha de V_2 , abrindo as válvulas E20 e E22. Além dessas, as válvulas E9 e E12 também devem estar abertas, para “limpar” a linha para uma segunda amostra ser analisada. A análise da amostra é feita simultaneamente com um cilindro de Referência (REF), também calibrado na Alemanha com elevada acurácia, de concentração 393.03 ppm. São realizadas 16 medidas para cada frasco, totalizando um total de 192 medições para cada PFP versão III e 272 medições para cada PFP versão II. Os padrões WS_1 , WS_2 e WS_3 são medidos duas vezes: uma antes de iniciar a análise, sendo medido o TARGET também, e após a análise, como apresentado na Figura 6, para uma PFP de 12 frascos. A amostra é feita junto com referência para que seja possível acompanhar

qualquer mudança durante a análise, o que aumenta a precisão da medida. Duas curvas de calibração são construídas, por isso é feita a análise dos padrões. Temos padrões com concentração baixa, média e alta, como já relatado. Todo este procedimento é realizado a fim de verificar a estabilidade do equipamento e conferir maior precisão aos resultados de análise.

Figura 6 – Análise de isótopos de carbono.



Fonte: Acervo dos autores.

Inicialmente, a abertura e fechamento dos frascos durante as análises eram realizados manualmente. Desde Março/Abril/2018 as análises são realizadas automaticamente, através do desenvolvimento de *scripts*. Seguem dois exemplos de *scripts* desenvolvidos:

V2_fill_fromPPF.xyz

```

an011          '' open valve E12
aza1,8,150     '' fill V2 to set point pressure using valve E9
bc3            '' wait 3 seconds
anc11          '' close valve E12
    
```

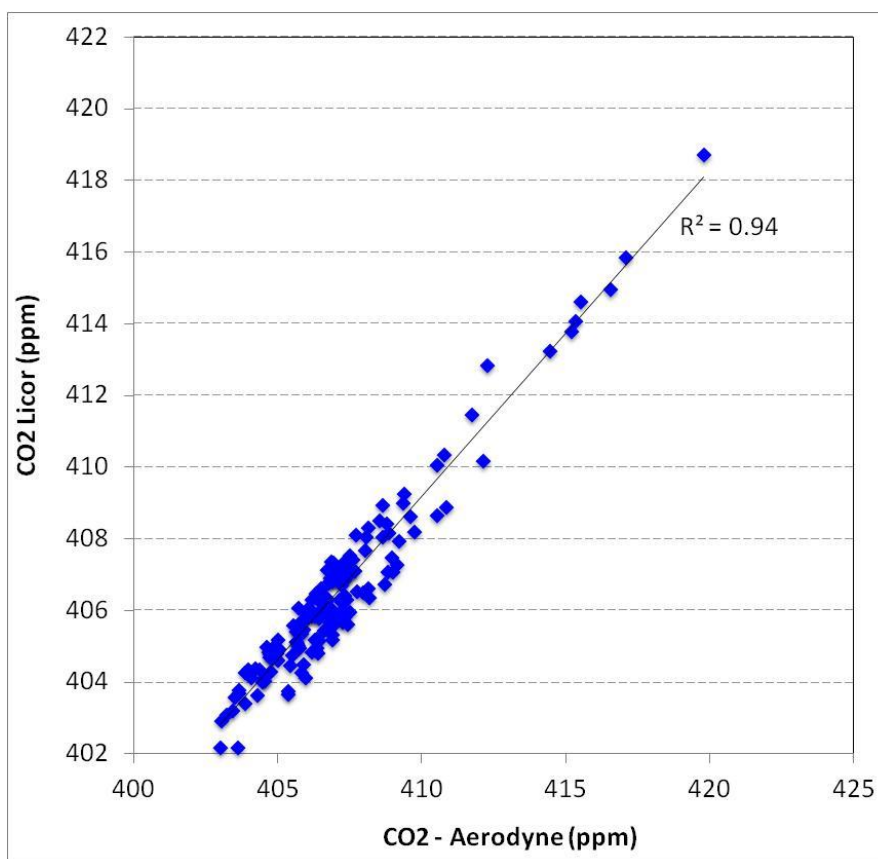
V2_fill_fromTARGET.xyz

```
anc11      '' close valve E12 just to be sure
an017      '' open valve E18 to cylinder bridge
bc2        '' wait 2 seconds
aza1,12,150 '' fill V2 to set point pressure using valve E13
bc3        '' wait 3 seconds
anc17      '' close valve E18 to cylinder bridge
```

Cada comando faz com que o Equipamento realize uma ação. Nos exemplos acima, o comando an011, solicita a abertura da válvula 12; já o comando bc3, pede para aguardar 3 segundos. Através destes *scripts* desenvolvidos é possível automatizar a análise das PFP. Ainda há melhoras a serem realizadas nos scripts, contudo no momento a abertura e fechamento dos frascos é feita de forma automática.

Além das análises de Isótopos, no grupo de pesquisa LaGEE (Laboratório de Gases de Efeito Estufa) são analisados CO₂, N₂O e CH₄, entre outros gases. As medidas de CO₂ são feitas no Licor. Pode-se observar na Figura 7 uma boa correlação entre os dados de CO₂ do Equipamento de Isótopos (Aerodyne) e do CO₂ do Licor nas regiões onde são realizadas as coletas, pois o valor do coeficiente de correlação é maior que 0.90.

Figura 7 – Correlação entre a concentração de CO₂ obtida no Equipamento de Isótopos e obtida no Licor.



4. Conclusões:

Através do estudo de isótopos, é possível compreender melhor a seca da Amazônia, o que pode oferecer novas chances para proteger a floresta e para gerir melhor seus recursos como madeira, recursos agrícolas, assim como os recursos hídricos que não só estão intimamente ligados ao equilíbrio de carbono, como também para o desenvolvimento socioeconômico da região. Além disso, poderemos ter uma melhor projeção de até que ponto o equilíbrio ou médias de carbono na Amazônia contribuirão para o aumento de CO₂ atmosférico. A metodologia está desenvolvida e a partir de agora se pretende trabalhar os dados coletados e em breve discutir sobre esses fenômenos.

5. Referências:

DOMINGUES, L. G. **Estudo do papel da Bacia Amazônica na emissão/absorção de dióxido de carbono durante o ano de 2010**. Dissertação (Dissertação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – USP. São Paulo, p. 1-139. 2012.

FUNG, I.; FIELD, C.B.; BERRY, J.A.; THOMPSON, M.V.; RANDERSON, J. T.; MALMSTROM, C.M.; VITOUSEK, P.M.; COLLATZ, G. J.; SELLERS, P. J.; RANDALL, D. A.; DENNING, A. S.; BADECK, F.; JOHN, J. **Carbon 13 exchanges between the atmosphere and biosphere**. Global Biogeochemical cycles. V. 11, 507-533, 1997.

GATTI, L.V.; GLOOR, M.; MILLER, J.B.; DOUGHTY, C.E.; MALHI, Y., DOMINGUES. L.G.; BASSO, L.S.; MARTINEWSKI, A.; CORREIA, C.S.C.; BORGES, V.F.; FREITAS, S.; BRAZ, R.; ANDERSON, L.O.; ROCHA, H.; GRACE, J.; PHILIPS, O.L.; LYOYD, J. **Drought sensitivity of Amazonian carbon balance revealed by atmospheric measurements**. Nature, v.506, p.76-83, 2014.

MOURA, J.M.S. **Fontes de metano em florestas tropicais da Amazônia: análise da composição isotópica e uso de técnicas indiretas para determinação de balanços gasosos nesses ecossistemas**. Tese (Tese em Ciências) – USP. Piracicaba, p.18, 2010.

SEIBT, U. ; RAJABI, A.; GRIFFITHS,H.; BERRY, J.A.; **Carbon isotopes and water use efficiency: sense and sensitivity**. Physiological ecology, v. 155, 441-454, 2008.

SUITS, N.S.; DENNING, A. S.; BERRY, J. A.; STILL, C.J.; KADUK, J.; MILLER, J.B.; BAKER, I.T. Simulation of carbon isotope discrimination of the terrestrial biosphere. Global biochemical cycles, v. 19, 1-15, 2015.