



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.05.17.38-MAN

**SISTEMA DE AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA COM
BASE EM DENUDERES: PROTOCOLO DE
MONTAGEM, INSTALAÇÃO, AMOSTRAGEM,
PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE DENUDERES E
FILTROS: (VERSÃO REVISADA)**

Maria Cristina Forti
José Roberto Chagas
Stéphane Palma Crispim
Carlos Daniel Meneghetti
Mariana de Almeida Souza

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3M7S7M5>>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID) **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.05.17.38-MAN

**SISTEMA DE AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA COM
BASE EM DENUDERES: PROTOCOLO DE
MONTAGEM, INSTALAÇÃO, AMOSTRAGEM,
PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE DENUDERES E
FILTROS: (VERSÃO REVISADA)**

Maria Cristina Forti
José Roberto Chagas
Stéphane Palma Crispim
Carlos Daniel Meneghetti
Mariana de Almeida Souza

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3M7S7M5>>

INPE
São José dos Campos
2016



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

AGRADECIMENTOS

A equipe do projeto gostaria de agradecer FAPESP Proc 2012/06416-1 pelo financiamento total do desenvolvimento e construção do sistema SAAD/DELTA. Os autores agradecem às seguintes pessoas pelo apoio nos trabalhos de campo:

Roberta Lee Maciviero Alcaide (bolsista PCI-INPE-bolsa encerrada em 30-04-2014).

Noéli Lemes Garcia (bolsista PCI-INPE bolsa encerrada em maio/2014)

José Carlos dos Santos (Técnico Eletrônica INPE/CP)

Stefânia Marques (FAPESP-TT encerrada em fevereiro de 2014, estagiária Março 2014 até dezembro 2014).

Mauricio Ranzini (SMA-SP/IF)

Ademir Paceli Barbassa (UFSCar – CCET)

Silvia Souza (SMA-SP/IBot)

José Batista Rosa (INMET-UFSCAR)

Eliane Honda (SMA-SP/IF-Assis)

Alex Francisco de Souza (SMA-SP/IF- Morro do Diabo/Teodoro Sampaio)

Giselle da Silva Pedrosa (Bolsista IBT/ São Paulo)

Rafael Soares (Bolsista IC – IBT/São Paulo).

Rafael Ribeiro (Estagiário – INPE/ Cachoeira Paulista)

João Batista Amaro dos Santos (técnico - SMA-SP/IF-Cunha)

Vanderlei Cesar Pereira (técnico - SMA-SP/IF-Cunha)

RESUMO

Este documento é uma versão atualizada do PROTOCOLO DE USO DE DENUDERES E AMOSTRADORES PARA AMOSTRAGEM DE GASES E AEROSSÓIS (<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JNCSRE>) e tem como objetivo aperfeiçoar e corrigir o documento anterior no sentido de orientar o usuário na montagem, instalação, amostragem, preparação e análise de denuderes e filtros do Sistema de Amostragem Atmosférica por Denuder – SAAD. Aqui se descreve novamente a metodologia usada detalhando a montagem e o processo de captura das espécies químicas de interesse. Desde 1979 esta técnica de amostragem está em uso e sua finalidade inicial era a captura de amônia, no entanto, o seu aperfeiçoamento levou a uma ampla aplicação desse princípio e, atualmente, esta técnica foi estendida para a captura de outros gases bem como também do material particulado. Com este sistema é possível determinar as concentrações atmosféricas de SO₂, HCl, HNO₃, HONO e NH₃, na fase gasosa e SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Mg, Ca e K ou Na (dependendo do revestimento base utilizado) particulado. Todas as espécies são determinadas no extrato aquoso, dos denuderes e dos filtros. Todos os procedimentos de preparação e análises são realizados no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC), do Centro de Ciências do Sistema Terrestre (CCST), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Palavras chave: Amostradores passivos. Amostradores ativos. Amônia

PROTOCOL OF USE AND DENUDERES SAMPLERS FOR SAMPLING GASES AND AEROSOLS.

ABSTRACT

This document is an updated version of “PROTOCOLO DE USO DE DENUDERES E AMOSTRADORES PARA AMOSTRAGEM DE GASES E AEROSSÓIS (<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JNCSRE>) and aims to improve and correct the previous document in order to guide the user in assembly, installation, sampling, preparation and denuderes analysis and system filters for Atmospheric sampling denuder - SAAD. Here again we describe the methodology used detailing the assembly and capture process of chemical species of interest. Since 1979, this sampling technique is used and its purpose was to capture ammonia, however, its improvement has led to wide application of this principle, and currently, this technique has been extended to capture other gases and also the particulate material. With this system it is possible to determine the atmospheric concentrations of SO₂, HCl, HNO₃, HONO and NH₃ in the gas phase and SO₄⁻², Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Mg, Ca, K or Na (depending on the used base coat) particulate. All species are determined in aqueous extract of denuderes and filters. All preparation procedures and analyzes are carried out in the Aerosols Laboratory, Aqueous Solutions and Technologies (LAQUATEC), the Earth System Science Center (CCST), the National Institute for Space Research (INPE).

Keywords: ALPHA. DELTA. Ammonia.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 – Esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás e partículas e o revestimento.	4
Figura 2 – Esquema do amostrador passivo ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption); A: Tampa sólida para transporte, B: Tampa protetora superior de proteção, C: filtro de membrana PTFE 5 μ m (27 mm de diâmetro de poro). 7	7
Figura 3 – Suporte para fixação do ALPHA (prato de planta invertido e com pontas para espantar pássaros).....	8
Figura 4: Esquema de montagem.	14
Figura 5: Sistema montado para coleta em campo e compartimento de PVC. 15	15
Figura 6: Esquema de montagem do sistema de secagem.	24
Figura 7: Sistema de secagem de denuderes montado na capela. (1. Compartimentos com sílica gel laranja; 2. Bomba; 3. Filtros de linhas de caráter ácido e alcalino e 4. Manifold para conectar os denuderes).	25
Figura 8: Denuder com imperfeição no revestimento.	26
Figura 9: Esquema de solubilização dos denuderes e filtros.	29
Figura 10: Cromatógrafo a Líquido de Íons da marca Metrohm instalado no laboratório LAQUATEC: 1. Módulo de análise de ânions com supressão química; 2. Módulo de análise de cátions; 3. Injetor automático.	32
Figura 11: Sistema para Análise em Fluxo (FIA), instalado no laboratório LAQUATEC.....	33
Figura 12: Cromatograma típico de cátions, utilizando as condições analíticas descritas no item 4.	35
Figura 13: Cromatograma típico de ânions, utilizando as condições analíticas descritas no item 4.	35

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
IC	Cromatografia de Íons (do inglês Ion Chromatography)
CCST	Centro de Ciências do Sistema Terrestre
ALPHA	Adapted Low-cost Passive High Absorption
DELTA	DEnuder for Long Term Atmospheric sampling
CEH	Centro de Ecologia e Hidrologia
SAAD	Sistema de Amostragem Atmosférica por Denuder
EXTRAN	Detergente neutro de uso profissional

LISTA DE SÍMBOLOS

NH ₃	Gás Amônia
HNO ₃	Ácido Nítrico
SO ₂	Dióxido de Enxofre
HCl	Ácido Clorídrico
Na ⁺	Íon Sódio
NH ₄ ⁺	Íon Amônio
K ⁺	Íon Potássio
Ca ²⁺	Íon Cálcio
Mg ²⁺	Íon Magnésio
NO ₃ ⁻	Íon Nitrato
Cl ⁻	Íon Cloreto
NO ₃ ⁻	Íon Nitrato
SO ₄ ²⁻	Íon Sulfato
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
L.min-1	Unidade de fluxo, litros por minuto
PVC	Cloreto de polivinila
m	Unidade de medida, metro
cm	Unidade de medida, centímetro
m/v	Unidade de concentração, massa por volume
g	Unidade de massa, grama
mg	Unidade de massa, miligrama
g/l	Unidade de concentração, grama por litro
h	Unidade de tempo, hora
°C	Unidade de temperatura, graus Celsius
ml	Unidade de volume, mililitro
mm	Unidade de medida, milímetro
μL	Unidade de volume, microlitro
MPa	Unidade de pressão, megaPascal
mM	Unidade de concentração, milimolar
μM	Unidade de concentração, micromolar

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 HISTÓRICO	2
1.2 TEORIA.....	2
1.2.1 <i>Princípio do Amostrador passivo</i>	3
1.2.2 <i>Princípio do Amostrador ativo ou denuder ativo</i>	5
2 SISTEMA DE DENUDE PASSIVO	7
2.1 PREPARAÇÃO DO AMOSTRADOR ALPHA.....	9
2.2 ANÁLISE DOS AMOSTRADORES ALPHA.....	10
2.3 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA	11
3 CONSTRUÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA POR DENUDE ATIVO (SAAD).	13
3.1 PREPARAÇÃO DOS DENUDERES E FILTROS	15
3.1.1 <i>Revestimento de caráter ácido para capturar NH₃(g) e NH₄⁺ (particulado):</i>	16
3.1.2 <i>Revestimento de caráter básico para a amostragem da fase gasosa das espécies: HNO₃, HONO, SO₂, HCl e da fase particulada de NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, K⁺ ou Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺</i>	19
3.2 ESPÉCIES QUÍMICAS DETERMINADAS	276
3.3 EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE PARA ANÁLISES QUÍMICAS.....	27
3.3.1 <i>Procedimento para extração do material caráter ácido</i>	27
3.3.2 <i>Procedimento para extração do material caráter básico</i>	27
3.4 PROCEDIMENTO PARA DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL APÓS A COLETA ...	289
4 ANÁLISES QUÍMICAS E A INSTRUMENTAÇÃO.....	31
5 CALCULO DAS CONCENTRAÇÕES	45
5.1 CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES NA FASE GASOSA.	45

5.2 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE NA FASE PARTICULADA.....	46
6 RECOMENDAÇÕES.....	47
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

A utilização de amostradores de ar ambiente como, por exemplo, os amostradores ativos, são técnicas antigas de amostragem e seus principais usos eram na identificação de gases tóxicos em ambientes fechados (ocupacionais) evoluindo para a quantificação e posteriormente usados para amostragem de diferentes espécies química ou ácidos presentes no ar atmosférico. O princípio destes sistemas consiste em um dispositivo capaz de fixar compostos gasosos da atmosfera por processos químicos ou físicos por um determinado período de tempo, através do movimento ativo do ar, ou seja, com a utilização de uma bomba de sucção para forçar a corrente de ar a ser amostrado passar através do sistema de coleta, o qual é composto por: tubos de diversos materiais (denuderes) e membranas (filtros), ambos tratados quimicamente.

A amostragem do ar é realizada através da combinação de dois processos: adsorção, que é um processo que ocorre na parte interna do tubo de vidro (denuder) e filtração, onde os particulados são retidos nas membranas filtrantes, ambos revestidos.

A principal desvantagem desse tipo de amostrador é a necessidade do uso de energia elétrica para o seu funcionamento e que nem sempre está disponível em campo. Porém, atualmente esse sistema pode ser movido através de um dispositivo eólico ou utilizando painéis solares como fonte de energia.

Neste documento é apresentado o princípio de funcionamento do amostrador utilizando painéis solares como fonte de energia, a eficiência das amostragens, a preparação dos materiais utilizados em campo, o método de quantificação das espécies químicas de interesse bem como os parâmetros que afetam o seu desempenho e as variáveis envolvidas neste tipo de amostragem.

1.1 Histórico

O uso de amostradores com base no processo de difusão é antigo e iniciou com o monitoramento de ambiente de trabalho para detecção de gases tóxicos, evoluindo para a determinação de sua concentração. Os trabalhos datam de 1912 como o trabalho de Charles Griffen and Co. in *Methodos of Air Analysis* ou o de Gordon & Lowe de 1927 que patentearam amostradores de CO nos USA (Patente No. US6050150 <http://www.google.tl/patents/US6050150>). Em 1968 Plantz e colaboradores, desenvolveram um amostrador difusivo para hidrazina e em 1973 Palmes e Gunninson desenvolveram o que veio a ser denominado tubo de Palmes para medidas de SO₂, o mérito foi desenvolver uma teoria para análise quantitativa e a amostragem por difusão. Nesse período essa técnica foi utilizada para monitorar ambientes ocupacionais (Ferm e Svanberg, 1998).

Os estudos, visando ambientes abertos e não industriais com o objetivo de estudar o ambiente em geral se consolidaram a partir de 1990-1995, pois a grande dificuldade era quantificar as baixas concentrações, que nesses ambientes estão entre 100 e 1000 vezes mais baixas do que nos ambientes ocupacionais. Verificou-se que não bastava determinar a presença e a concentração do gás no ambiente, era preciso também separar o gás da partícula já que era possível ocorrer mudanças na composição durante a amostragem. Alguns compostos gasosos podem ser adsorvidos pela superfície do particulado enquanto compostos voláteis podem ser liberados do particulado. Em função dessas interações os sistemas utilizados presentemente, de alguma forma separam as partículas do gás (Ferm, 1979).

1.2 Teoria

A amostragem utilizando denuderes com difusão passiva ou denuderes com difusão ativa tem como base a 1ª lei de difusão de Fick que diz:

“Se a diferença de concentração através de uma membrana é mantida constante então a difusão estacionária do analito através da membrana também será constante.”

A 1ª lei de difusão de Fick é representada pelas equações (1.1) e (1.2):

$$F = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1.1)$$

Onde:

F : fluxo difusivo que mede a quantidade de substância por unidade de área por unidade de tempo: $\frac{mol}{m^2 \cdot s}$;

D : coeficiente de difusão ou difusividade: $\frac{m^2}{s}$;

ϕ : concentração (quantidade da substância por volume – mistura ideal): $\frac{mol}{m^3}$;

x : posição (comprimento): m

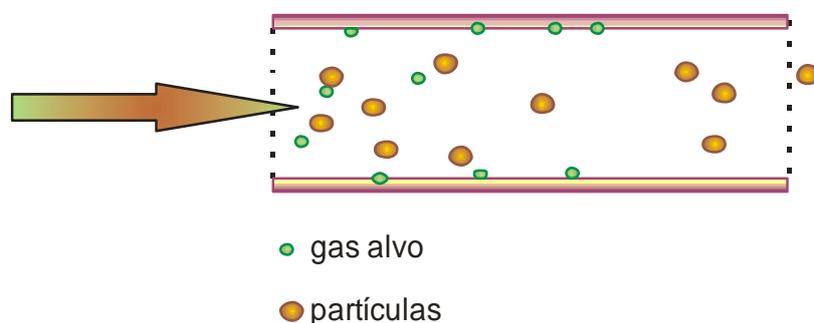
Se for nas três direções, a equação (1.1) fica:

$$F = -D \nabla \phi \quad (1.2)$$

1.2.1 Princípio do Amostrador passivo

É um aparato que permite determinar a presença de uma ou mais substância (analito) através de sua exposição a um fluido de tal forma que o analito carregado pelo fluido é adsorvido por um sorbente químico no aparato e assim ficar preso ao amostrador (gás específico ou de ar). A figura 1 mostra um esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás e partículas e o revestimento.

Figura 1 – Esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás e partículas e o revestimento.



Fonte: Forte, M.C. (2014).

Existem dois problemas que podem ocorrer na determinação de concentrações utilizando-se esse sistema. Um está relacionado à variação do fluxo através do tubo e o segundo é a estabilidade da amostra.

As variações no fluxo de ar podem ocorrer durante o período de amostragem devido a transferência de massa através do fluxo laminar no ar adjacente à superfície do amostrador que depende da espessura da camada laminar, que por sua vez depende do fluxo turbulento de ar no espaço, além da espessura da camada laminar. Para prevenir essas variações e solucionar esse problema foi acrescentado um espaço na frente do substrato de adsorção isto é, introduziu-se uma resistência interna de transferência de massa difusiva (que pode ser constante), o chamado tubo de Palmes (Palmes, 1981) e a absorção nesse sistema é dada pela equação (1.3):

$$W = \frac{DA Ct}{L} \quad (1.3)$$

Onde,

W : Absorção em unidade de massa;

D : coeficiente de adsorção (comprimento ao quadrado por unidade de tempo);

A : área da superfície de amostragem;

C : concentração média do analito em massa por volume;

t : período de amostragem;

L : comprimento do vão na frente de A.

O segundo problema, que diz respeito à estabilidade da amostra, foi solucionado selando-se o amostrador, ou seja, criando um sistema a prova de vazamento de gases, pois, a exposição ao ar após o período de coleta produz perdas, já que o analito também desorve do solvente após a exposição. O sistema selado proporciona assim, a estabilidade da amostra.

Além disso, outros fatores atmosféricos também afetam essa amostragem, são eles: pressão, velocidade do ar, turbulência, retro difusão, umidade, capacidade de adsorção, outros compostos e estabilidade ao armazenamento.

Assim, para possibilitar a coleta de amostras atmosféricas houve a necessidade de aumentar a sensibilidade do sistema através do aumento do tempo de amostragem e do aumento das taxas de absorção.

1.2.2 Princípio do Amostrador Ativo ou Denuder Ativo.

Esse tipo de amostrador permite separar gases e particulados, o que leva à análise de diferentes espécies em suas diferentes formas. Assim, o fato de o coeficiente de difusão depender do diâmetro molecular, permite realizar a separação entre a fase gasosa e particulada, em uma corrente de ar, utilizando os denominados tubos de difusão ao denuder. Considerando que dentro do tubo é estabelecido um fluxo laminar durante a passagem dessa corrente pelo tubo, tanto o gás como as partículas se difundem na parede do tubo sendo absorvidos.

Entretanto, como o coeficiente de difusão do gás é muito maior, e o decréscimo em sua concentração na corrente de ar é algumas ordens de magnitude maior do que o das partículas, se as paredes forem um sorbedor perfeito para o gás,

sua concentração é dada pela equação (1.4) de Gormley-Kennedy (1949, citado em Ali et al, 1989).

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = 0.819 \exp(-14.6272\Delta) + 0.0976 \exp(-89.22\Delta) + 0.01896 \exp(-212\Delta) \quad (1.4)$$

$$\text{Com } \Delta = \frac{\pi D l}{4F}$$

Onde,

c_0 : concentração que entra no tubo;

\bar{c} : é a concentração média deixando o tubo;

l : comprimento do tubo;

D : coeficiente de difusão do gás;

F : volume do gás que atravessou o tubo durante o período de amostragem:
fluxo de volume.

1.2.2.1 Vantagens e Desvantagens desse tipo de sistema:

Um amostrador construído com base nesse sistema pode ser de baixo custo, permitindo a espacialização dos estudos, já que fornece um valor médio da região por um determinado período de tempo (dependendo da espécie analisada). Necessita, entretanto, de sistemas sofisticados de análises químicas sendo então trabalhoso no aspecto de sua preparação e análise, porém, quando bem planejado e treinado, as amostragens de campo não necessitam de mão de obra especializada.

Por outro lado, as amostragens contínuas de alta frequência precisam lançar mão de outro tipo de amostragem, em geral algumas ordens de grandeza mais caras e necessitando neste caso, de mão de obra especializada para operar.

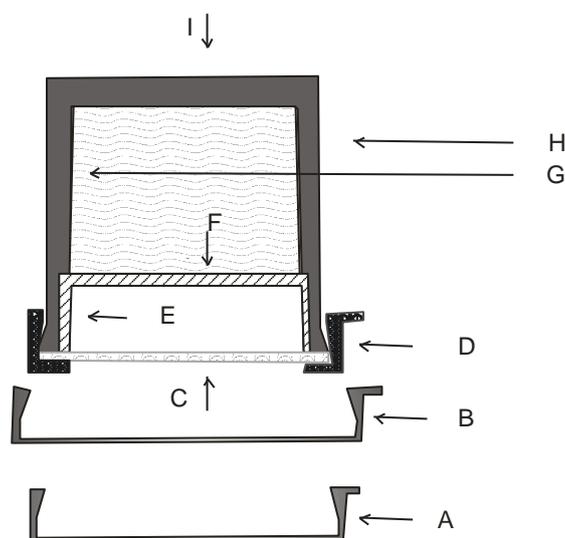
É possível, teoricamente, desenvolver denuderes para amostragens em alta frequência, entretanto sua preparação e análise consome bastante tempo, imobilizando mão de obra especializada.

2 SISTEMA DE DENUDER PASSIVO

O sistema aqui descrito foi desenvolvido no Centro de Ecologia e Hidrologia em Edimburgo (Tang e Sutton, 2007: documento confidencial) e é uma adaptação de um sistema de baixo custo, denominado ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption), conforme mostra a figura 2. Os resultados obtidos com esse sistema de amostragem têm sido utilizados em vários programas de monitoramento, cálculo de emissões e de deposição de amônio em território Europeu e em particular no Reino Unido principalmente no que se refere às emissões de amônia.

(http://www.ceh.ac.uk/products/publications/documents/nitrobrochure_lowres.pdf).

Figura 2 – Esquema do amostrador passivo ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption); A: Tampa sólida para transporte, B: Tampa protetora superior de proteção, C: filtro de membrana PTFE 5 μ m (27 mm de diâmetro de poro).

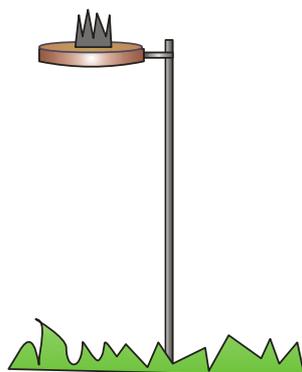


Fonte: Tang et al., (2001).

O amostrado passivo é confeccionado utilizando-se um tubo de polietileno (26 mm altura e 27 mm diâmetro) com um lado aberto. O filtro de captura (F: 24 mm diâmetro) é fixado internamente por um anel (G:17 mm altura). O filtro é revestido com ácido cítrico que permite a captura de amônia, e é mantido no local com um anel de polietileno (E: 6 mm de altura). O lado aberto é vedado com uma tampa de polietileno com uma abertura em seu centro (D: 23 mm diâmetro) preenchida por uma membrana branca de PTFE (C: 27 mm diâmetro e 5 micrometros de poro) que permite a passagem do gás amônia. Essa parte é posicionada para baixo. A parte do amostrador onde o fluxo entra é selada com uma tampa de proteção (B) que é removida no momento de sua exposição; após o período de exposição (amostragem) a tampa da membrana é removida e substituída por uma tampa sólida (A), devidamente selada com parafilme.

O amostrador passivo é fixado com velcro em um sistema de proteção (como por exemplo, um suporte de vaso de flor invertido como mostra a figura 3), com algumas ponteiros na parte superior para evitar que pássaros pousem sobre ele e fixado em um poste a cerca de 1,5 m de altura do solo. Nesse prato devem ser fixados no mínimo 3 amostradores para garantir amostragem replicadas.

Figura 3 – Suporte para fixação do ALPHA (prato de planta invertido e com pontas para espantar pássaros)



Fonte: Fonte: Tang et al., (2001).

É importante salientar que a manipulação tanto no campo como no laboratório deve ser rápida e com luvas sem talco, pois todo o ambiente é emissor de amônia.

2.1 Preparação do amostrador ALPHA

Para a preparação desse tipo de amostrador utilizam-se os seguintes materiais:

- i. Ácido cítrico, grau analítico; Metanol, grau analítico; Filtros de celulose 24 mm (*Whatmann 3MM; Munktell no1 (Anachem)* ou filtros *GRADE 604 (Swiftlab)*). Outros filtros disponíveis são os seguintes: *Whatman grade 540 24mm (8 μ m) celulose 1540-324, Glass microfiber 24 mm, GF/A par. Ret. 1.6 μ m, 1820-024, GF/B par. Ret. 1.0, 1821-024, GF/C par. Ret. 1.2, 1822-024, GF/D par. Ret. 2.7, 1823-024, GF/F par. Ret. 0.7, 1825-024, 934-AH par. Ret. 1.5, 1827-024*. No entanto esses filtros precisam ser testados. Ressalta-se que sempre que um material novo é utilizado ele precisa ser testado quanto à sua pureza e eficiência.
- ii. Solução de recobrimento: ácido cítrico 13% (m/v) em metanol, preparada no momento de recobrir os filtros. Preparar 50 ml de solução: pesar 6,5 g de ácido cítrico, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 50 ml, dissolver e diluir com metanol.
- iii. Recobrimento dos filtros: Depois de preparada a solução de recobrimento transferir um pouco dessa solução para um frasco pequeno que possa ser tampado durante o período de trabalho (evitar a evaporação do metanol e contaminação por NH₃ do ambiente). Organizar os filtros de forma apropriada (não mais do que 15 de cada vez) em placas de petri limpas, trabalhando o mais rapidamente possível, dispensando alíquotas de precisamente e exatamente 50 μ L da solução de recobrimento no centro de cada filtro, espere alguns segundos até que o filtro fique completamente embebido com a solução de recobrimento colocando a placa de petri dentro do dessecador.

Evacuar o dessecador conectando-o a uma bomba de vácuo. Os filtros impregnados secarão visivelmente depois de 3 minutos. Para armazenamento recomenda-se que os filtros sejam empilhados todos juntos em uma placa de petri selada com *parafilme* e embrulhada com papel toalha tratado com ácido, inseridos em sacos plástico selados. Esse pacote deve ser armazenado em um container vedado que também deve ser forrado com papel toalha tratado com ácido para remover qualquer vestígio de contaminação por amônia. Para formas alternativas ver documento base em Tang e Poskitt (2010: documento confidencial).

- iv. Brancos: aproximadamente 10% de todo material deve ser preparado como branco, são 3 tipos: Branco do laboratório: são preparados junto com os filtros e armazenados separadamente, devem ser preparados no início e no final do recobrimento em intervalos de filtros regulares como por exemplo a cada 10 filtros 1 branco. Branco de campo: são montados sistemas de amostragem, porém devem fazer a viagem ao campo (ida e volta) permanecendo selados, também separados a intervalos regulares. Branco da amostragem: são montados sistemas de amostragem, porém devem ser expostos no campo durante o período de amostragem (15 dias) permanecendo selados; também separados a intervalos regulares.

2.2 Análise dos amostradores ALPHA

Depois de coletadas, as amostras devem ser armazenadas a 4°C até o momento da análise. Quando for iniciar as análises remover o anel de plástico que segura o filtro no amostrador (usando luvas sem talco, com cuidado e em local apropriado para evitar contaminação) e virando a parte aberta do amostrador em um pote de poliestireno de 20 ml de capacidade batendo para que o filtro se solte (se não soltar use uma pinça tipo fórceps de teflon para remover, com cuidado). Adicionar 3 ml de água ultrapura no filtro e deixar agir

por uma hora, no mínimo. Repetir esta operação para todos os filtros anotando o tempo em que a extração começou. Com a pinça fórceps mexer com o filtro dentro da solução para acelerar a extração. Essa solução é então analisada em um sistema AMFIA (*Amonia flow injection analysis system*) ou em um cromatógrafo a líquido de íons (IC).

2.3 Cálculo da concentração de amônia

Os amostradores passivos operam segundo o princípio de difusão de gases (1ª lei de difusão de Fick), o comprimento de difusão é nominalmente a distância na entrada do amostrador até a superfície de reação (filtro), porém devido à turbulência a camada de ar estacionária é perturbada para minimizar esse efeito acrescenta-se uma membrana de amortecimento na entrada do amostrador aumentando com isso, o comprimento efetivo devido à produção de uma camada de ar quase laminar. Na configuração desenvolvida para o ALPHA-CEH o volume de ar amostrado ($V.m^3$) é dado pela equação (2.1):

$$V = \frac{DA t}{L}; \quad (2.1)$$

Onde t : é o tempo de exposição (horas); $D=2.09 \times 10^{-5} m^2.s^{-1}$ a $10^\circ C$, $A=3.4636 \times 10^{-4} m^2$, $L=0.006 m$.

$$V(m^3)=0.004343362m^3xt(h)$$

A concentração atmosférica de um poluente (C , em μgm^{-3}) pode ser calculada pela equação (2.2):

$$C = \frac{m_e - m_b}{V}; \quad (2.2)$$

onde m_e é a quantidade de NH_3 amostrado e m_b é a quantidade no branco.

Além desses procedimentos é necessário realizar calibração dos sistemas, intercomparação entre laboratórios, adotar procedimentos de limpeza de todo material utilizado mantendo-os separados do restante dos materiais do

laboratório. As membranas PTFE podem todas ser reutilizadas após limpeza adequada.

O amostrador passivo para determinação de NO₂ pode ser adquirido já preparado e enviado ao fabricante para determinação analítica (*gradko* - <http://www.gradko.co.uk/>).

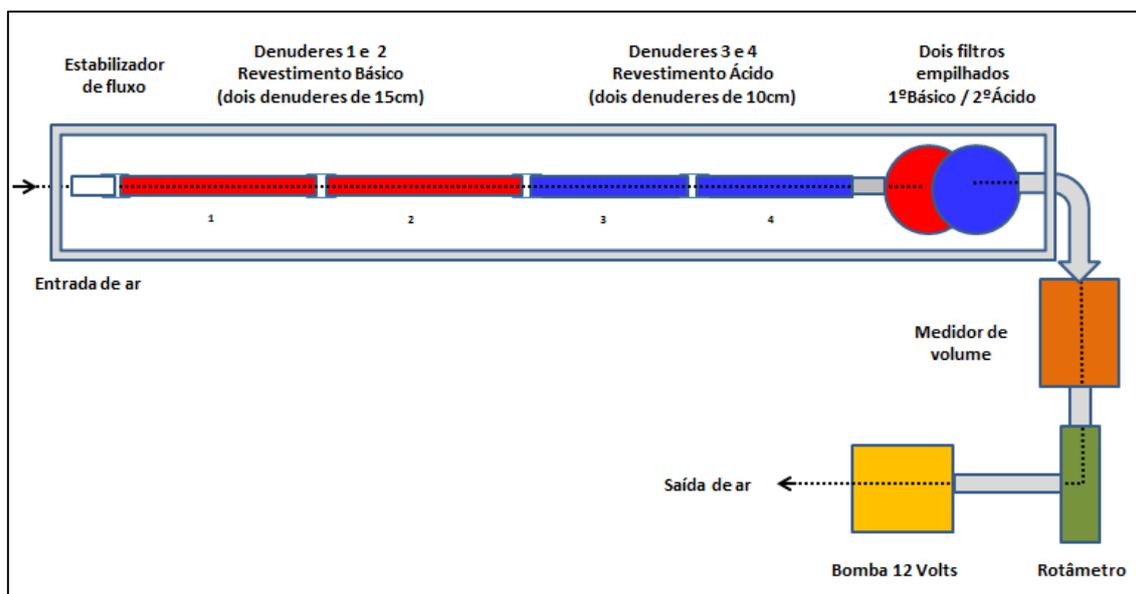
3 CONSTRUÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA POR DENUDEFER ATIVO (SAAD).

O Sistema de amostragem de aerossóis por denuder – SAAD foi construído com base no sistema desenvolvido no Centro de Ecologia e Hidrologia em Edimburgo, que tem como base o método inicialmente proposto por Martin Ferm (1979) que utilizou um tubo de vidro para montar um denuder no qual, por difusão, as espécies gasosas de interesse, ao atravessá-lo são adsorvidos em seu revestimento interno as quais são, posteriormente, extraídas e analisadas. Essa captura ocorre também para a forma particulada, pois são utilizados dois filtros revestidos com a mesma solução dos denuderes, porém em concentrações diferentes. Esse sistema foi aperfeiçoado resultando no sistema “**DE**nudefer for **L**ong **T**erm **A**tmospheric sampling – DELTA” (Sutton, et al., 2001; Tang et al, 2009)

O sistema de amostragem é constituído por tubo de estabilização de fluxo de teflon de 2,8 cm (não revestido) na entrada do sistema que é responsável por deixar o fluxo laminar para atravessar o sistema, dois denuderes de 15 cm de caráter básico para a captura de HNO_3 , SO_2 , e HCl , dois denuderes de 10 cm de caráter ácido para a captura do NH_3 , (são utilizados dois denuderes para determinar a eficiência do sistema), e um sistema de filtros de dois estágios para captura de particulados: o primeiro impregnado com carbonato (Na_2CO_3) para a captura de NO_3^- , SO_4^{2-} , e Cl^- e os cátions de caráter base Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e o segundo com ácido cítrico para a captura de NH_4^+ , ambas as soluções são preparadas em metanol e no momento do uso. Todos os componentes são conectados com borracha de silicone. Após os filtros, o sistema externo é composto por uma bomba de pistão que permite bombear com um fluxo 0,3 a 0,4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, (para bombas com capacidade de bombeamento maior é necessário inserir um rotâmetro para ajustar o fluxo), e um medidor de volume que registra o volume de ar (Tang e Simmons, 2009). O período de coleta deste sistema é realizado em longo prazo (quinze dias) que

com essa configuração deverá ser amostrado entre 12 e 17 m³ de ar por mês. A figura 4 mostra o esquema da configuração em uso.

Figura 4: Esquema de montagem.



Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

Os sistemas para coletas de campo devem ficar protegidos contra chuvas, ventos e poeiras para evitar possíveis danos. A sequência de denuderes é acondicionada no interior de um compartimento de tudo de PVC seguindo a ordem conforme o esquema de montagem apresentado na figura 4 (estabilizador de fluxo de teflon, denuderes 1 e 2 com revestimento básico, denuderes 3 e 4 com revestimento ácido e dois filtros empilhados sendo o 1º filtro com revestimento básico e o 2º filtro com revestimento ácido), o qual é acoplado em um poste. A distância entre o chão e a entrada do sistema deverá estar, preferencialmente cerca de 1,50 m, para não ocorrer eventuais problemas de interferência na coleta. Entretanto, dependendo do local isso não é possível ajustar a altura de forma a minimizar a influência da superfície inferior (solo, telhado, etc.). A saída do compartimento de PVC é conectada ao medidor de volume, ao rotâmetro e à bomba de sucção, que será alimentada neste caso, por baterias acopladas em painéis solares. A figura 5 ilustra um

sistema montado para coleta em campo e a parte interna do compartimento de PVC.

Figura 5: Sistema montado para coleta em campo e compartimento de PVC.



Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

Esse sistema está configurado para capturar as espécies através de dois sistemas: o denuder ativo que captura as formas gasosas NH_3 , HNO_3 , SO_2 , e HCl e os filtros que capturam as formas particuladas do Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , e Cl^- .

3.1 Preparação dos denuderes e filtros

O procedimento de preparação dos denuderes e filtros para realizar as coletas consistem na pré-limpeza de todos os materiais que serão utilizados, em tratamentos químicos tanto nos denuderes como nos materiais utilizados para revestimento dos filtros, preparação de brancos, materiais para as análises e descontaminação.

3.1.1 Revestimento de caráter ácido para capturar NH₃(g) e NH₄(particulado):

i) Pré-limpeza dos denuderes de 10 cm: A pré-limpeza é necessária para remover todo e qualquer contaminante que possa estar no material que será revestido posteriormente. O principal componente que passará por este procedimento são os tubos de vidro borossilicato com seu interior quimicamente tratado com Ácido Fluorídrico ou jateado, (procedimento necessário para que ocorra maior aderência do revestimento no tubo), sendo utilizado para este tipo de revestimento denuder de tamanho de 10 cm.

- Solução desengordurante: Solução de Hidróxido de Sódio 0,1% (m/v).

Preparação: Pesar exatamente cerca de 1,0 g de Hidróxido de Sódio PA (NaOH) em um béquer de 100 ml. Dissolver com um pouco de água purificada e transferir o conteúdo volumetricamente para um balão volumétrico de 1000 ml. Completar o volume com água purificada. Homogeneizar.

- Procedimento: Deixar os tubos que serão utilizados mergulhados na solução desengordurante por 24 horas. Enxaguá-los três vezes em água destilada, três vezes em água purificada e secar em estufa a 100°C durante 12 horas. Realizar todo o procedimento com luvas sem talco.

ii) Impregnação dos denuderes para captura da fase gasosa:

- Solução de Ácido cítrico 5% (m/v) em Metanol.

Preparação: Pesar exatamente cerca de 2,500 gramas de Ácido Cítrico PA (C₆H₈O₇) em um béquer de 100 ml. Dissolver com um pouco de metanol PA, com auxílio de banho de ultrassom, e transferir o conteúdo volumetricamente para um balão volumétrico de 50 ml. Completar o volume com metanol PA. Homogeneizar.

- Procedimento: Colocar a solução preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro com tampa para minimizar a evaporação do metanol e evitar contaminação do ar ambiente. Conectar o lado do denuder que possui um “traço” em um pipetador de enchimento tipo pi-pump e sugar a solução manualmente para que seja revestido interiormente os tubos de vidro (denuder). Marcar o tempo de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas e esvaziar suavemente a solução de dentro do tubo. Escorrer um pouco do excesso da solução, conecta-lo no sistema de secagem (figura 6) pelo lado do denuder que possui o “traço”, ligar a bomba e secar por 5 a 7 minutos. Observar que a ponta inferior do tubo que ficou mergulhada na solução deverá ficar sempre na extremidade de fora do sistema para proporcionar uma secagem mais eficaz e evitar contaminação do sistema de secagem com a solução. Para um sistema projetado para 10 denuderes, preparar mais nove da mesma forma antes de ligar a bomba.

Realizar o controle dos lotes revestidos com data de preparo, e data de validade de 1(um) mês.

Em todos os procedimentos, desde a pré-limpeza até o revestimento é necessário incluir conjuntos para a realização do branco laboratorial, no qual se quantifica as espécies químicas sem passarem pelo período de exposição da coleta, correspondente a aproximadamente 10% da quantidade total de conjuntos preparados. São três tipos de brancos:

Branco do laboratório: são preparados junto com os denuderes e filtros e corresponde a água ultrapura, soluções e vidrarias utilizadas, armazenados separadamente e, devem ser preparados no início e no final do recobrimento em intervalos regulares como, por exemplo, a cada 10 filtros ou denuderes revestidos, 1 branco.

Branco de campo: são montados sistemas de amostragem, porém devem fazer a viagem a campo (ida e volta) permanecendo selados, também separados a intervalos regulares.

Branco da amostragem: são montados sistemas de amostragem, porém devem ser expostos no campo durante o período de amostragem (15 dias) permanecendo selados; também separados a intervalos regulares.

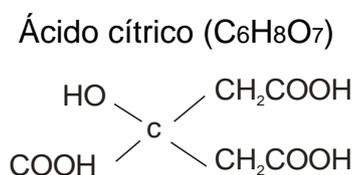
iii) Impregnação dos filtros para captura da fase particulada:

- Solução de Ácido Cítrico 13% (m/v) em metanol. São utilizados filtros de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro (diâmetro médio do poro ~ 11 micrometros).

Preparação: Pesar exatamente cerca de 6,500 gramas de Ácido Cítrico PA ($C_6H_8O_7$) em um béquer de 100 ml. Dissolver com um pouco de metanol PA com auxílio de banho de ultrassom, e transferir o conteúdo volumetricamente para um balão volumétrico de 50 ml. Completar o volume com metanol PA. Homogeneizar.

- Procedimento: Distribuir de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas. Revestir o filtro com exatamente 60 μ L da solução preparada, iniciando-se do centro para as bordas do filtro e esperar alguns segundos até que o filtro fique visivelmente todo recoberto. Colocar as placas de petri com os filtros dentro do dessecador e conectar a bomba de vácuo, para realizar a secagem. Esta etapa pode ser feita com 10 filtros de cada vez, podendo variar de acordo com o tamanho do dessecador. Os filtros secarão visivelmente após 5 minutos, estando prontos para serem embalados em filme plástico, identificados e armazenados de forma hermética para evitar contaminação.

iv) Cálculo da capacidade do filtro de absorver a espécie de interesse:



Peso molecular = 192,12

pKa(1)= 3.13

pKa(2)=4.76

pKa(3)=6.40

O volume utilizado de 60 µL que corresponde a 13% (m/v) da solução, sendo que são colocados 7,8 mg de Ácido Cítrico no filtro, transformando para unidade molar serão 4.06×10^{-5} moles de Ácido Cítrico. O equivalente em capacidade para Amônio (NH₄⁺), considerando um volume típico mensal de 15 m³ são estimados como:

- Capacidade para o NH₄⁺: $(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 18 = 219,24 \times 10^{-5}$ g; por unidade de volume: 146 µg NH₄⁺m⁻³

3.1.2 Revestimento de caráter básico para a amostragem da fase gasosa das espécies: HNO₃, HONO, SO₂, HCl, e da fase particulada de NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, K⁺ ou Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺:

- i) Pré-limpeza dos denuderes de 15 cm: A pré-limpeza é necessária para remover todo e qualquer contaminante que possa estar no material que será revestido posteriormente. O principal componente que passará por este procedimento são os tubos de vidro borossilicato com seu interior quimicamente tratado com Ácido Fluorídrico ou jateado, (procedimento necessário para que ocorra maior aderência do revestimento no tubo), sendo utilizado para este tipo de revestimento, denuder de tamanho de 15 cm.

- Solução desengordurante: Ácido Nítrico 1M (v/v) em água.

Preparação: Pipetar 68,8 ml de Ácido Nítrico 65% PA em um balão volumétrico de 1000 mL, contendo aproximadamente 500 ml de água purificada. Agitar e completar o volume com água purificada. Homogeneizar.

- Procedimento: Deixar os tubos que serão utilizados mergulhados na solução desengordurante por 24 horas. Enxaguar os tubos três vezes com água destilada, três vezes com água purificada e secar na estufa a 100°C, durante 12 horas.

ii) Revestimento dos denuderes para captura da fase gasosa:

- Solução de Hidróxido de sódio 1% (m/v) e glicerina 1% (m/v) em metanol.

Preparação: Pesar exatamente cerca de 0,500 gramas de Hidróxido de Sódio (NaOH) PA (previamente triturado em almofariz) em um béquer de 100 ml. Dissolver em banho ultrassom por 1 hora, em aproximadamente 25 ml de metanol PA. Transferir volumetricamente para um balão volumétrico de 50 ml e adicionar 0,5 g de glicerina PA. Completar o volume com metanol PA. Homogeneizar.

- Procedimento: Colocar a solução preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro com tampa para minimizar a evaporação do metanol e evitar contaminação do ar ambiente. Conectar o lado do denuder que possui um “traço” em um pipetador de enchimento tipo pi-pump e sugar a solução manualmente para que seja revestido interiormente os tubos de vidro (denuder). Marcar o tempo de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas e esvaziar suavemente a solução de dentro do tubo. Escorrer um pouco do excesso da solução,

conecta-lo no sistema de secagem (figura 6) pelo lado do denuder que possui o “traço”, ligar a bomba e secar por 5 a 7 minutos. Observar que a ponta inferior do tubo que ficou mergulhada na solução deverá ficar sempre na extremidade de fora do sistema para proporcionar uma secagem mais eficaz e evitar contaminação do sistema de secagem com a solução. Para um sistema projetado para 10 denuderes, preparar mais nove da mesma forma antes de ligar a bomba.

Realizar o controle dos lotes com data de preparo e data de validade de 1 (um) mês.

Para o revestimento, pode-se usar NaOH ou KOH (depende da espécie de interesse a ser analisada Na ou K) que converte-se a Na_2CO_3 ou K_2CO_3 respectivamente por reação com o CO_2 da atmosfera durante a secagem. O glicerol (glicerina) é adicionado ao revestimento para aumentar a aderência e reduzir a volatilização do revestimento. O método descrito utiliza-se NaOH para o revestimento pois a espécie de interesse é o K.

Em todos os procedimentos desde a pré-limpeza, até o revestimento é necessário incluir conjuntos para a realização do branco laboratorial que corresponde a aproximadamente 10% da quantidade total de conjuntos preparados.

iii) Revestimento dos filtros para captura da fase particulada: Os filtros utilizados são de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro, (diâmetro médio de poro ~ 11 micrometros).

- Solução de revestimento: Solução de Hidróxido de sódio 5% (m/v) e glicerina 10% (m/v) em metanol.

Preparação: Pesar exatamente cerca de 2,500 gramas de Hidróxido de Sódio (NaOH) PA (previamente triturado em

almofariz) em um béquer de 100 ml. Dissolver em banho ultrassom por 1 hora, em aproximadamente 25 ml de metanol PA. Transferir volumetricamente para um balão volumétrico de 50 ml e adicionar 5,0 g de glicerina PA. Completar o volume com metanol PA. Homogeneizar.

- Procedimento: Distribuir de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas. Revestir o filtro com exatamente 60 μL da solução preparada, iniciando-se do centro para as bordas do filtro e esperar alguns segundos até que o filtro fique visivelmente todo recoberto. Colocar as placas de petri com os filtros dentro do dessecador e conectar a bomba de vácuo, para realizar a secagem. Esta etapa pode ser feita com 10 filtros de cada vez, podendo variar de acordo com o tamanho do dessecador. Os filtros secarão visivelmente após 5 minutos, estando prontos para serem embalados em filme plástico, identificados e armazenados de forma hermética para evitar contaminação.

iv) Cálculo da capacidade do filtro de absorver as espécies de interesse:

Peso molecular NaOH = 40

O volume utilizado foi de 60 μL que corresponde a 6% (m/v) da solução, sendo 3,6 mg de NaOH no filtro, realizando a transformação para moles obtém-se $9,0 \times 10^{-5}$ de NaOH. Os equivalentes em capacidade para Nitrato (NO_3^-), Cloreto (Cl^-) e Sulfato (SO_4^{2-}) com volume de amostragem mensal típico de 15 m^3 , são estimados como:

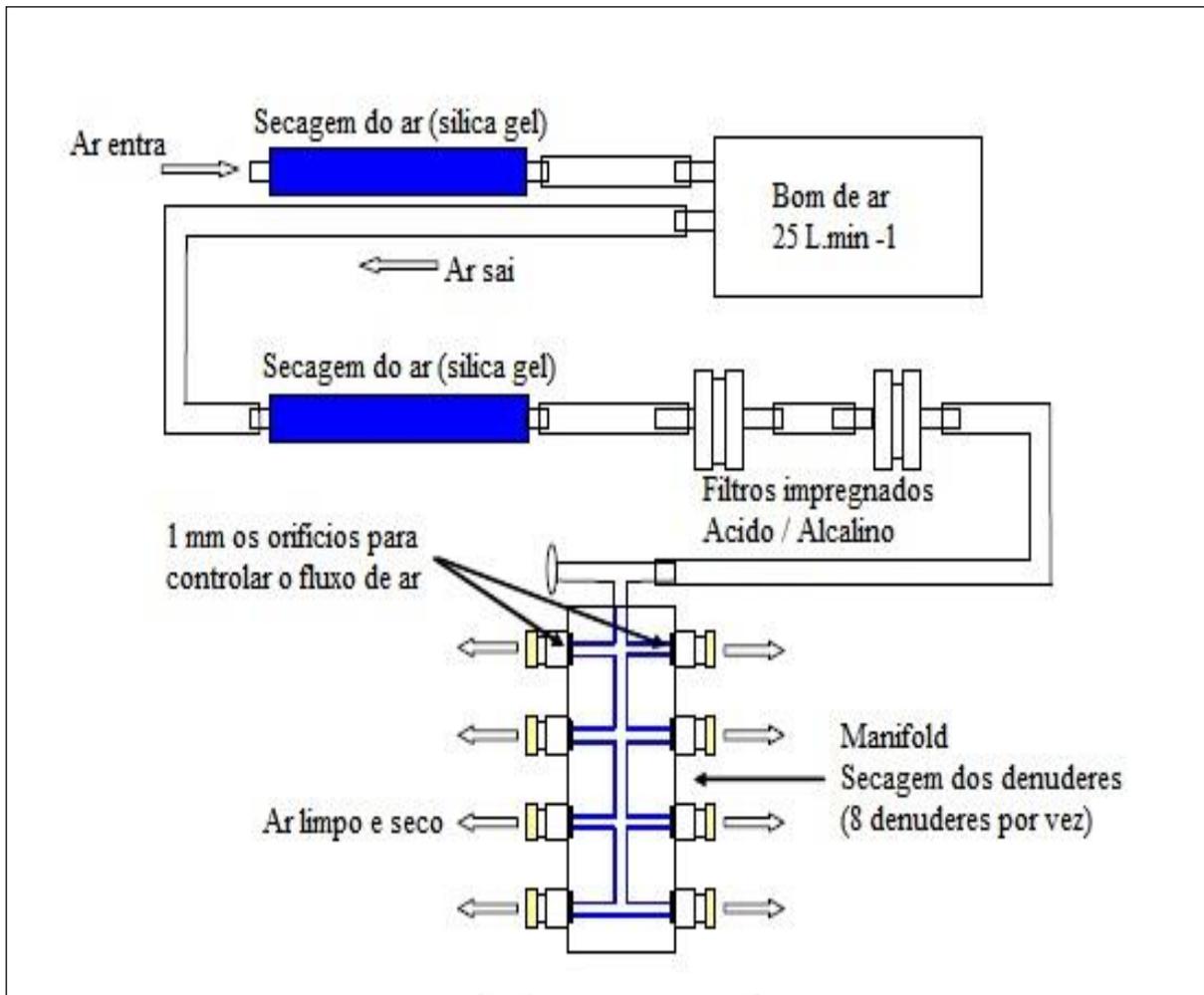
- Capacidade para o Cl^- : $9,0 \times 10^{-5} \times 35,5 = 31,5 \times 10^{-5} \text{ g}$ por unidade de volume: $213 \mu\text{m}^{-3}$ de Cl^- .

- Capacidade para o NO_3^- : $9,0 \times 10^{-5} \times 62 = 5,58 \times 10^{-3} \text{g}$; por unidade de volume: $372 \mu\text{m}^{-3}$ de NO_3^- .
- Capacidade para o SO_4^{2-} : $9,0 \times 10^{-5} \times 96 = 8,64 \times 10^{-3} \text{g}$, por unidade de volume: $576 \mu\text{m}^{-3}$ de SO_4^{2-} .

v) Sistema de secagem

O sistema de secagem é constituído por bomba (vazão de 20 a 25 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$), filtros de linhas de carácter ácido e alcalino para remover a amônia e os gases ácidos / aerossóis do ar que secará os denuderes, e dois compartimentos com sílica gel responsáveis por retirar toda umidade presente, sendo que um instalado na entrada do ar antes de passar pela bomba e outro na saída da bomba. O esquema da sequência da montagem do sistema de secagem é apresentado na figura 6 e, na figura 7 apresenta-se uma foto do sistema montado para secagem de denuderes em uso no LAQUATEC.

Figura 6: Esquema de montagem do sistema de secagem.



Fonte: SUTTON (2007).

Figura 7: Sistema de secagem de denuderes montado na capela. (1. Compartimentos com sílica gel laranja; 2. Bomba; 3. Filtros de linhas de caráter ácido e alcalino e 4. Manifold para conectar os denuderes).

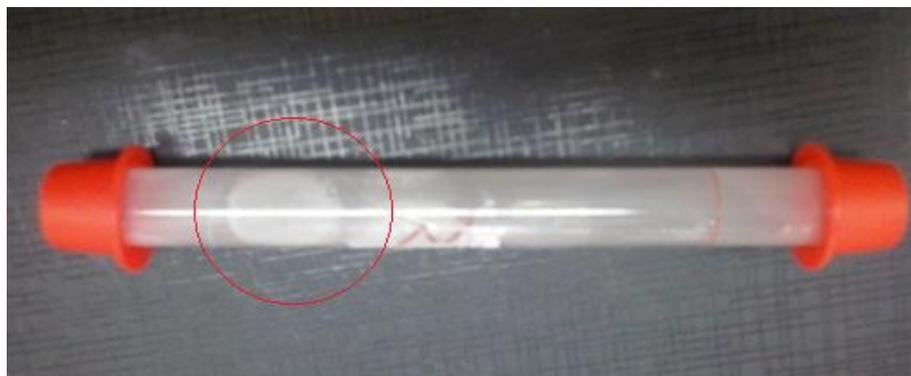


Fonte: Crispim S.P. (2013).

O sistema de secagem dos denuderes deve ser instalado no interior de uma capela ou sala dedicada somente para esse procedimento para evitar a contaminação do material. Após o processo de secagem, o revestimento deverá estar uniforme por toda a extensão do denuder.

Denuderes que apresentarem imperfeições visíveis no revestimento, após a secagem conforme mostra a figura 8, deverão ser descartados.

Figura 8: Denuder com imperfeição no revestimento.



Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

3.2 Espécies químicas determinadas

A partir deste sistema de amostragem, cujo par de denuderes (1 e 2) são revestidos com carbonato (Na_2CO_3), na solução extratora de H_2O_2 a 0,05% (v/v), são analisados SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- que irão representar as concentrações atmosféricas de SO_2 , $\text{HNO}_3 + \text{HONO}$ e HCl , respectivamente. No par de denuderes (3 e 4) revestidos com Ácido Cítrico, em sua solução extratora (H_2O ultrapura), é determinado o NH_4^+ que representa a concentração atmosférica do NH_3 .

No primeiro filtro, recoberto com carbonato (Na_2CO_3), cuja solução extratora é H_2O_2 a 0,05% (v/v), são determinados SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- , mais K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , que estão na fase particulada. O NH_4^+ na fase particulada é convertido, neste filtro, em $\text{NH}_3^+(\text{g})$ que é capturado no segundo filtro que está revestido com Ácido Cítrico. Neste filtro a solução extratora é H_2O ultrapura e nela é analisado o NH_4^+ que irá corresponder à fase particulada desta espécie. É importante que a montagem do sistema seja efetuada nessa ordem garantindo a eficiência da captura.

3.3 Extração das espécies de interesse para análises químicas

Neste item são apresentados os procedimentos para extração das espécies adsorvidas nos denuderes de vidro e nos filtros em função do tipo de recobrimento.

3.3.1 Procedimento para extração do material caráter ácido

- i) Denuder: Desmontar o sistema, tampar as extremidades dos dois denuderes de caráter ácido e colocar em uma estante de tubo de ensaio. Adicionar 3 ml de água purificada em ambos os tubos de 10 cm e tampar novamente certificando-se que não há vazamentos. Agitar os denuderes suavemente invertendo de um lado para o outro para garantir que a solução extratora passe por todo o material coletado. Realizar este procedimento por 30 minutos e logo após transferir toda amostra para dois frascos de polietileno identificados como denuder ácido 1 e denuder ácido 2. Repetir esta etapa novamente com mais 3 ml de água purificada e juntar as duas alíquotas no mesmo frasco, totalizando 6 ml de solução. Depois de finalizado o processo de extração, acondicionar a 4°C até serem analisadas.

- ii) Filtro: Com o auxílio de uma pinça, retirar o filtro do suporte colocar em um frasco de polietileno identificado e adicionar 4 ml de água purificada. Tampar o frasco e deixar em repouso por 1 h e 15 minutos com suaves agitações a cada 10 minutos aproximadamente. Logo após realizar a retirada do filtro de dentro do frasco com uma pinça e acondicionar a 4°C até serem analisados.

É importante que todo o procedimento de manuseio das amostras seja efetuado no menor tempo possível, com luvas sem talco para evitar contaminação do material coletado.

3.3.2 Procedimento para extração do material caráter básico.

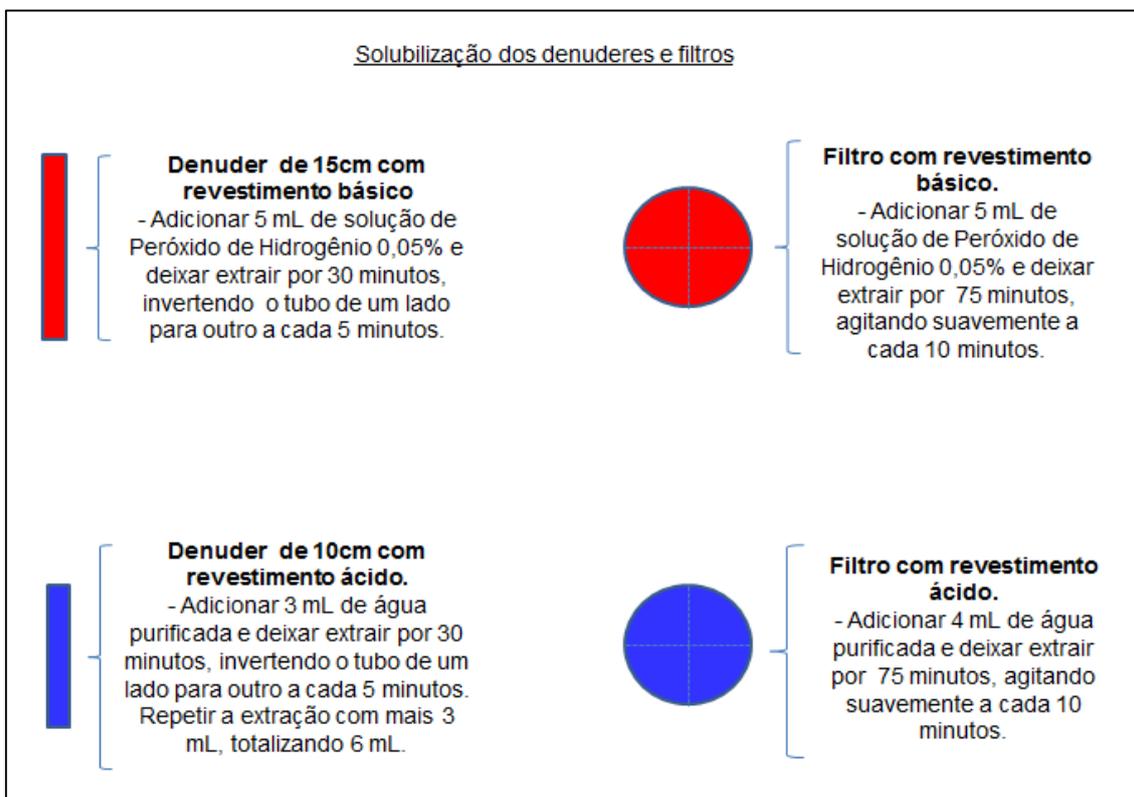
Para o material de caráter básico, utilizar solução de Peróxido de Hidrogênio 0,05% (v/v) em água ultrapura, para realizar a extração.

Preparação: Pipetar volumetricamente com a ajuda de uma micropipeta, 83µL de Peróxido de Hidrogênio 30% para um balão volumétrico de 50 ml. Completar o volume com água purificada. Homogeneizar.

- i) Denuder: Desmontar o sistema, tampar as extremidades dos dois denuderes de caráter básico e colocar em uma estante de tubo de ensaio. Adicionar 5 ml de solução de Peróxido de Hidrogênio a 0,05% em ambos os tubos de 15 cm e tampar novamente certificando-se que não há vazamentos. Agitar os denuderes suavemente invertendo de um lado para o outro para garantir que a solução extratora passe por todo o material coletado. Realizar este procedimento por 30 minutos e logo após transferir toda amostra para dois frascos de polietileno identificados como denuder base 1 e denuder base 2. Depois de finalizado o processo de extração, acondicionar a 4°C até serem analisadas.
- ii) Filtro: Com o auxílio de uma pinça, retirar o filtro do suporte, colocar em um pote de polietileno identificado e adicionar 5 ml de solução de Peróxido de Hidrogênio 0,05%. Tampar o frasco e deixar em repouso por 1 h e 15 minutos com suaves agitações a cada 10 minutos aproximadamente. Logo após realizar a retirada do filtro de dentro do frasco com uma pinça e acondicionar a 4°C até serem analisados.

O esquema de solubilização do sistema de amostragem é apresentado na figura 9.

Figura 9: Esquema de solubilização dos denuderes e filtros.



Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

3.4 Procedimento para descontaminação do material após a coleta

- Denuderes de vidro de 10 e 15 cm: remover as etiquetas, mergulhar em solução de detergente neutro (Extran) a 10% (v/v) em água por 24 horas e, enxaguar três vezes com água destilada e 3 vezes com água ultrapura. Retirar o excesso de água, colocar em um béquer e secar em estufa a 100°C por 12 horas.
- Componentes plásticos e ligações de silicone: remover as etiquetas, desmontar todo o sistema, mergulhar em solução de detergente neutro (Extran) a 10% (v/v) em água por 24 horas e, enxaguar três vezes com água destilada e três vezes com água ultrapura. Retirar o excesso de água, colocar em um béquer (com exceção das ligações de silicone que

dever ser secas a temperatura ambiente) e secar em estufa a 50°C por 12 horas.

4 ANÁLISES QUÍMICAS E INSTRUMENTAÇÃO

Existem diversas técnicas analíticas que podem ser usadas para analisar o extrato aquoso obtido nas coletas, podendo ser por: desorção térmica, colunas capilares, detectores seletivos de massa, cromatografia gasosa, injeção em fluxo (FIA). No entanto a que está sendo usada é Cromatografia Líquida de Íons (figura 10) e, como segunda opção para análise de amônia, a técnica FIA (Flow Injection Analysis) (figura 11), aplicando-se as seguintes condições analíticas para análise.

i) Análise de Ânions - (denuderes e filtro de caráter básico):

Coluna cromatografica:	Metrosep A Supp 5 250/4.0, com supressão química.
Volume de Injeção:	10 µL
Fluxo de análise:	0,7ml /min.
Pressão da bomba:	4,5 Mpa.
Temperatura da coluna:	25°C.
Tempo de corrida:	37 minutos.
Eluente:	Carbonato de Sódio (Na ₂ CO ₃) 3,2mM e Carbonato Ácido de Sódio (NaHCO ₃) 1,0mM em água purificada.

ii) Análise de NH₃(g) e NH₄(particulado) - (denuderes e filtro de caráter ácido):

ii.a) Por Cromatografia a Líquido de Íons:

Coluna cromatografica:	Metrosep C 6 - 250/4.0
Volume de Injeção:	300,42µL,
Fluxo de análise:	0,9 ml/min
Pressão da bomba:	9,86 Mpa.
Temperatura da coluna:	25°C.

Tempo de corrida: 35 minutos.
Eluente: Ácido Dípícolínico 2,0 mM (m/v) e Ácido Nítrico 2,0 mM (v/v) em água purificada.

Figura 10: Cromatógrafo a Líquido de Íons da marca Metrohm instalado no laboratório LAQUATEC: 1. Módulo de análise de ânions com supressão química; 2. Módulo de análise de cátions; 3. Injetor automático.



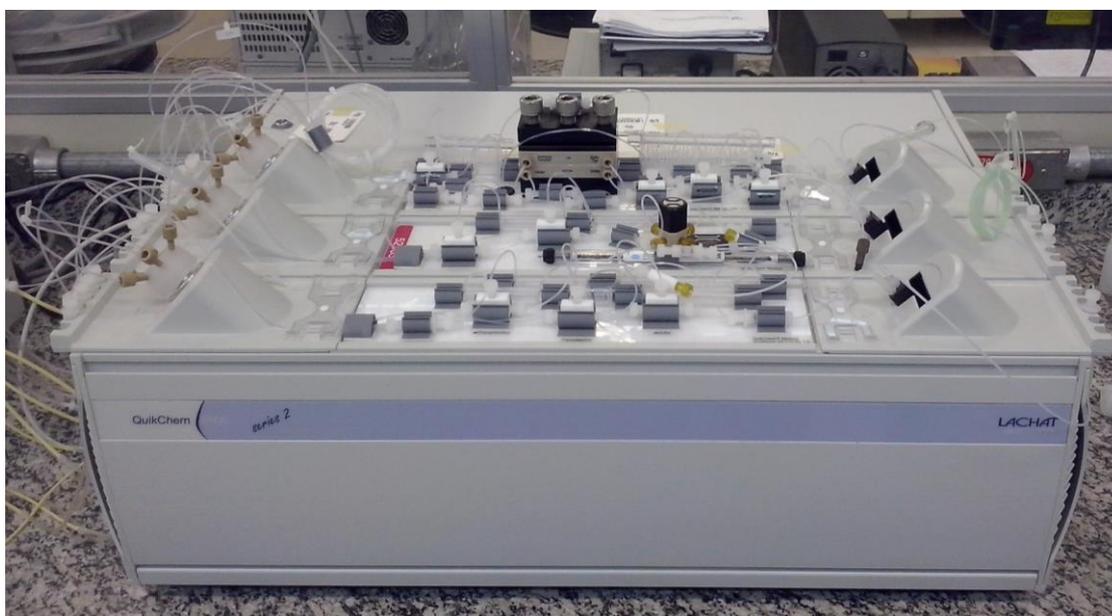
Fonte: Meneghetti, C.D. (2015)

ii.b) Por FIA (Flow Injection Analysis):

Sistema de análise: Manifold para análise de Amônia com unidade de aquecimento e tubos de PVC
Taxa de transferência: 45 amostras/h, 80s/amostra (alta concentração) ou 36

	amostras/h, 110s/amostra (baixa concentração).
Velocidade da bomba:	35
Ciclo:	80s (alta concentração) e 110s (baixa concentração)
Tempo de corrida:	Aproximadamente 20 segundos.
Soluções:	Solução alcalina; Solução Tampão; Solução de cor Salicilato/Nitroprussiato; Reagente DCIC (dicloroisocianurato); Solução diluente.

Figura 11: Sistema para Análise em Fluxo (FIA), instalado no laboratório LAQUATEC.



Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

Os padrões utilizados para construir as curvas de calibração, para cada espécie de interesse, são preparados a partir de soluções padrão (1000mg/L) rastreáveis ao NIST, e nas concentrações apresentadas na tabela 1, com três ou quatro algarismos significativos, em função da faixa de concentração.

No laboratório são utilizadas as concentrações expressas em μM (micro mol) para preservar os algarismos significativos e assim minimizar a propagação de

erros dos cálculos. No final da análise, o usuário poderá transformar na unidade que lhe for mais conveniente.

Tabela 1: Concentrações dos padrões utilizados em cromatografia a líquido de íons.

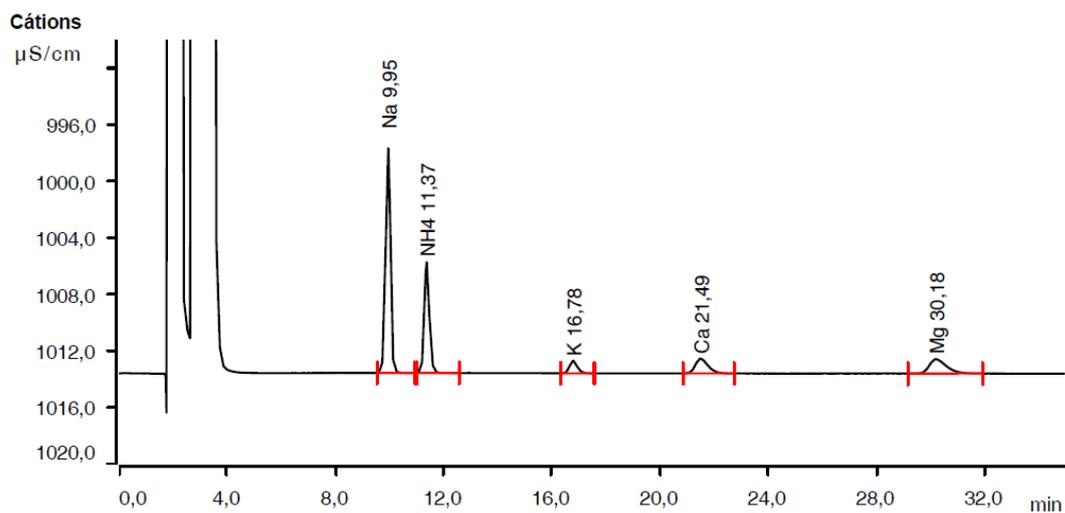
Íons	Espécie Química	Concentração dos Padrões (µM)				
		P1	P2	P3	P4	P5
Cátions	* Na ⁺	10,0	50,0	100	505,5	1002
	NH ₄ ⁺	5,00	25,0	50,0	252,5	501,0
	K ⁺	1,00	5,00	10,0	50,5	100,2
	Ca ⁺²	1,00	5,00	10,00	50,5	100,2
	Mg ⁺²	1,00	5,00	10,0	50,5	100,2
Ânions	Cl ⁻	11,0	56,0	110	555,5	1102
	NO ₃ ⁻	4,00	20,0	40,0	202,0	400,8
	SO ₄ ⁻²	2,50	12,5	25,0	126,3	250,5

*Não analisado

Todo estudo analítico foi realizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do CCST/INPE utilizando o equipamento Metrohm 850 Professional IC com módulo de Extensão 872, Amostrador 858 Professional Sample e Software Magic Net versão 2.4 para aquisição de dados. Para validar as análises o laboratório participa de um programa de Intercalibração Internacional (<http://www.qasac-america.org/>) cujo objetivo é assegurar a qualidade analítica dos laboratórios participantes das redes de monitoramento ligadas à Organização Meteorológica Mundial (WMO). As amostras enviadas pelo programa (a cada seis meses são enviadas 3 amostras), são utilizadas para validação das curvas de calibração.

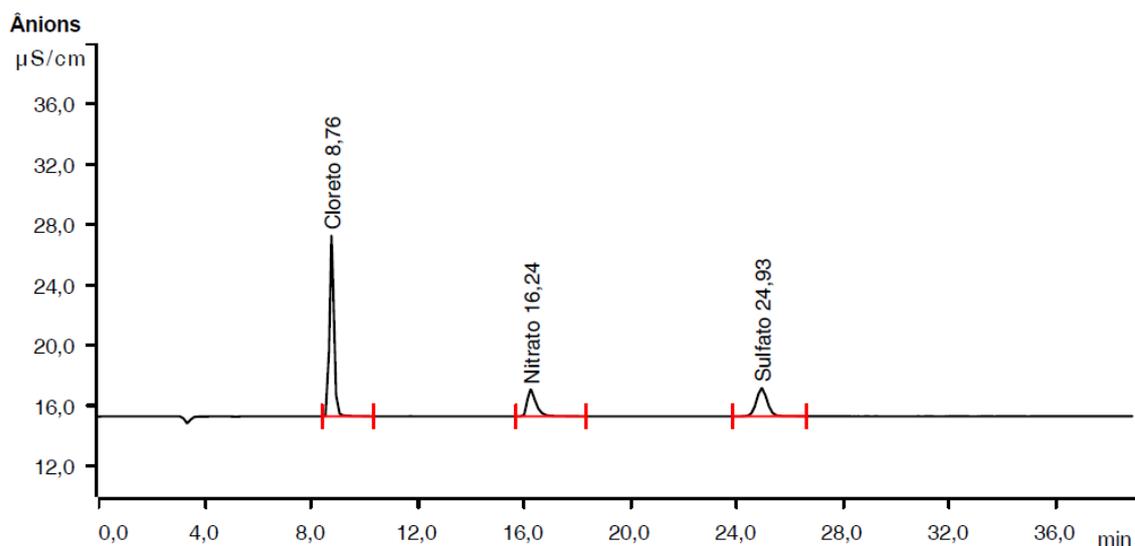
As figuras 12 e 13 mostra a ordem de eluição das espécies químicas de interesse na análise por Cromatografia Líquida de Íons.

Figura 12: Cromatograma típico de cátions, utilizando as condições analíticas descritas no item 4.



Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

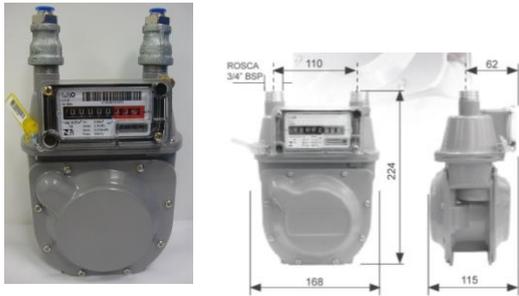
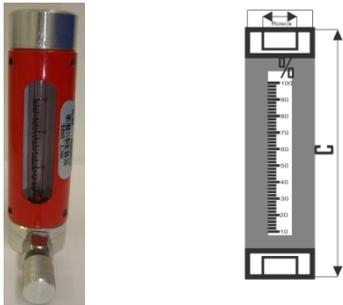
Figura 13: Cromatograma típico de ânions, utilizando as condições analíticas descritas no item 4.

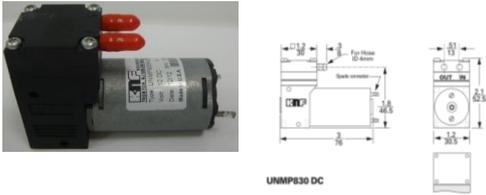


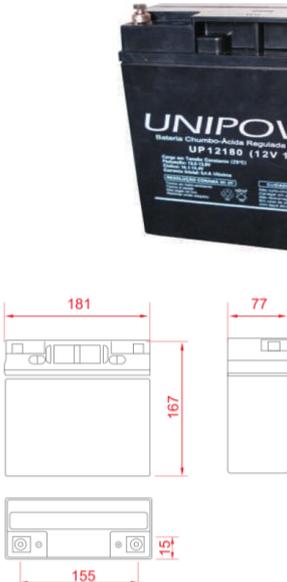
Fonte: Meneghetti, C.D. (2016).

A instrumentação utilizada até o momento para a montagem do sistema está descrita na tabela 2. Essa tabela fornece as marcas e especificações dos materiais empregados como guia para futuras montagens. Durante o desenvolvimento deste sistema houve muitos problemas com fornecedores e qualidade dos materiais. As bombas, embora especificadas de boa qualidade, têm vida útil de cerca de 10.000 horas e, mesmo substituindo o diafragma, elas não funcionam adequadamente, precisam de substituição. No mercado nacional não existem fabricantes desse tipo de bomba, finalmente decidimos por bombas chinesas que são cerca de 10 vezes mais baratas e apresentam desempenho equivalente. Os medidores de volume ainda não foram calibrados, mas, necessitam de calibração, para tal é necessário adquirir um conjunto de instrumentos para realizar essa manutenção pelo menos a cada ano.

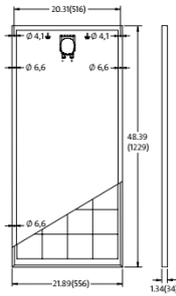
Tabela 2 – Instrumentos e materiais utilizados na montagem do sistema SAAD

Item	Especificação
	<p>Medidor de Gás Diafragma Marca: LAO Indústrias Modelo: G 1,6 Linha Residencial Vazão Max.: 2,5 m³/h Vazão Min.: 0,016 m³/h Pressão Max.:50 kPa</p>
	<p>Rotâmetro Marca: Blaster Modelo: BL 14 Pressão Máxima:10kgf/cm² T=21°C Faixa de vazão: 0,15~1,5L/H C = 140 mm L = 38 mm</p>

 <p>UNMP830 DC</p>	<p>Bomba Marca: KNF Neuberger Modelo: UNMP830KNDC Volt: 12 DC Fluxo máximo: 3,1 L/m Vida útil: 10.000h/aprox.1 ano</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

 <p>UNIPOWER Bateria Chumbo-Ácido Regulada por Válvula UP 12180 (12V 18 Ah)</p>	<p>Bateria Marca: UNIPOWER Modelo: UP 12180 Tensão Nominal: 12V Capacidade Nominal: 18 Ah</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

 <p>PWM Solar Charge Controller</p> <p>Mounting Dimensions</p>	<p>Controlador de carga solar Marca: PWM Volt: 12V/24V</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------



Painel Solar
Marca: Sunmodule
Modelo: SW 85 poly R5A
Volt max.: 17,9 v

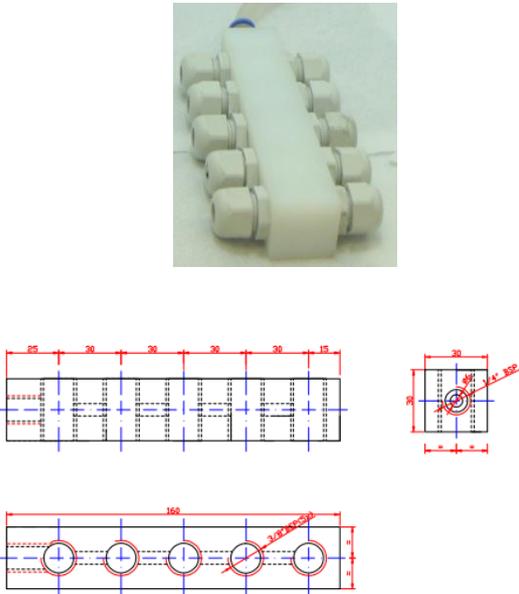


Montagem do sistema dentro do abrigo.

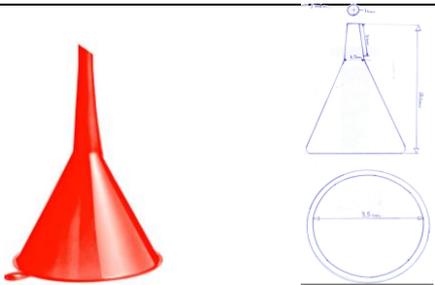
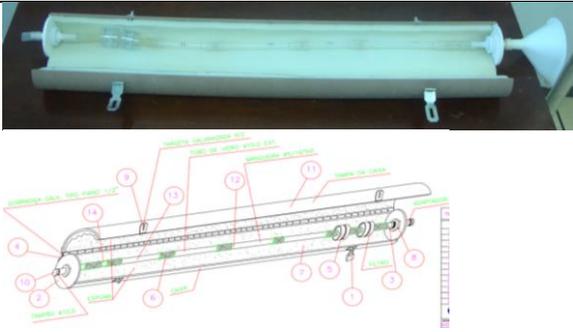


Bomba de alto vácuo de pistão isento de óleo, utilizada no sistema de secagem dos denuderes.

Marca: Biomec
Modelo: ECO 740
Vácuo Max.:740 mm Hg
Potência: 85w
Dimensões máx. em mm: CxLxA
(230x150x207)

	<p>Capela de Exaustão de Gases para uso exclusivo na montagem de denuderes e filtros Marca: Speencer Modelo: SP80N Iluminação interna: lâmpada fluorescente de 25W Exaustor centrífugo siroco em conjunto com motor FS30 de 25W, Vazão máx.: 250m³/h. Dimensões (L x P x A) : 800x600x900mm</p>
	<p>Balança Analítica Marca: Shimadzu Modelo: AUW 220D; Capacidade: 220g/82g; Precisão 0,00001g Legibilidade: 0.1 mg/0.01 mg; Diâmetro do prato: 80 mm.</p>
	<p>Peça de secagem dos denuderes (manifold), com 8 conexões.</p>

	<p>Adaptação Tipo: Prensa Cabo BPS 3/8 Marca: Steck Código: S851Cl Material Termoplástico auto extinguível (Poliamida 6.6)</p>
	<p>Frasco de vidro com duas saídas para sistema a vácuo.</p>
	<p>Pipetador "Pi-pump" Marca Plastbio. Modelo HS-YL. Para volumes até 25 ml.</p>
	<p>Pinça de Aço. Tipo: Ponta reta Tamanho: 12 cm.</p>
	<p>Frascos de Polietileno de alta densidade. Volume: 50 ml.</p>

	<p>Filtros de Celulose Whatman No1 (1001-325) com 25 mm de diâmetro (poro médio: 11 micrometros)</p>
	<p>Porta filtros Millipore Tipo M000025A0 A 25 mm.</p>
<p>Utilizar mangueiras (tubos) de silicone 8,5 mm DI e 1,75 mm espessura de parede Podem ser necessários também: 9 mm DI 2 mm espessura 6 mm DI 2 mm espessura 4 mm DI 2 mm espessura Buscar um de boa qualidade para não colar nas paredes externas dos denuderes</p>	<p>Adquirido no comércio de plásticos/borrachas específicos.</p>
	<p>Funil de Plástico Polipropileno Tipo: Reto Diâmetro da boca aproximadamente 95 mm.</p>
	<p>Estojo do sistema Material: PVC Dimensões: Diâmetro interno: 75 mm Altura: 900mm</p>

 <p>1</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>4</p>	<p>1) Conexão Pneumática Reta Rápida fêmea rosca 1/4, mangueira 10 mm Bsp Marca: Conecfit Pcf 10G02</p> <p>2) Conexão Pneumática Reta Rápida macho rosca 1/4, mangueira 10 mm Bsp Marca: Conecfit Pcf 10G02</p> <p>3) Conexão Emenda Diâmetros diferentes. Mangueiras 10mm e 6mm. EPG 10-06</p> <p>4) Luva de redução galvanizada. 3/4 para 1/2 polegadas.</p> <p>5) Conexão Pneumática Reta Rápida macho rosca 1/2, mangueira 10 mm Bsp Marca: Conecfit Pcf 10G02 (idem imagem 2)</p>
	<p>Válvula reguladora de fluxo de linha. Utilizada quando o fluxo esta maior que o trabalhado (0,3 – 0,4 L/min)</p>
	<p>Tubo de vidro borossilicato de 23 mm para desenvolvimento de fluxo laminar para amostragem de amônia.</p>
	<p>Tubo de PTFE (teflon) de 28 mm para desenvolvimento de fluxo laminar para amostragem de fase gasosa de HNO₃.</p>

Vagn Aagaard Hansen, Mikrolab Aarhus A/S, Axel Kiers Vej 34, DK-8270 Hojbjerg, Denmark Tlph: +45 86296111, www.mikrolab.dk

*Glass tube, 2.3 cm (A) for developing laminar flow in denuder sampling train for sampling NH3. The tubes are supplied with one smooth rounded end and one rough flat end (the end for the orifice).

Ask for both ends of tube to be fired/rounded.

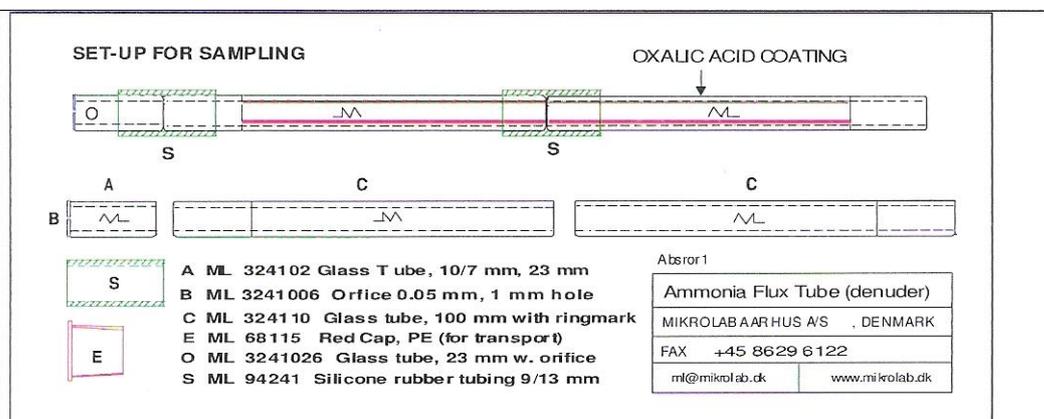
PTFE tube = for developing laminar flow in denuder sampling for HNO3.

*blasted = internal surface of glass physically abraded (frosted glass appearance) to increase surface area for coating.

Surface area can also be increased by treating the glass tubes with Hydrofluoric acid (HF), but Mikrolab does not do HF pre-treatment of glass tubes.

100 mm tube for sampling NH3

140 mm or 150 mm tubes for sampling HNO3, SO2 and HCl. However, 150 mm would be better for ensuring high capture.



Part no.	Passive Ammonia Flux Sampling System	Price (EURO) per unit at:					
		1	10.00	100	300	1000	5000
ML 3241006	Orifice 1 mm, 9,6 x 0,05 mm (B)		3.36	2.82	2.55		
ML 324102	Glass tube, 23 mm (A)		0.81	0.77	0.74	0.70	
ML 3241026	Glass tube, 23 mm with 1 mm orifice (A+B)		4.70	4.30	4.16	4.03	
ML 324103T	PTFE tube, 28 mm (A)		0.67	0.64	0.60		
ML 324110	Glass tube, 100 mm with ringmark (model C)		1.14	1.04	0.94	0.87	0.81
ML 3241101	Glass tube, 100 mm with ringmark (model C), blasted		2.48	2.38	2.28	2.15	
ML 324114	Glass tube, 140 mm with ringmark (model C),		2.44	2.13			
ML 3241141	Glass tube, 140 mm with ringmark (model C), blasted		3.92	3.61			
ML 324115	Glass tube, 150 mm with ringmark (model C),		2.44	2.13			
ML 3241151	Glass tube, 150 mm with ringmark (model C), blasted		3.92	3.61			
ML 324120	Glass tube, 200 mm with ringmark (model C),			2.13			
ML 324150	Glass tube, 500 mm with ringmark	4.03					
ML 68115	Polyethylene cap, red (F)			0.05		0.04	0.04
ML 94241	Silicone tubing, 9x13 mm, per meter	4.83	4.16				
	Postage (shipment costs) is additional						

5 CALCULO DAS CONCENTRAÇÕES

Apresentam-se nesta seção os diferentes métodos de cálculo para determinação das concentrações das espécies de interesse na atmosfera do local amostrado.

5.1 Cálculo das concentrações das espécies na fase gasosa.

A quantidade de gás capturado no denuder (C_g) é dada pela expressão (5.1), onde C_i é a concentração amostrada, C_b é a concentração do branco e V é o volume da solução extratora:

$$C_g = (C_i - C_b) \cdot V_{ext} \quad (5.1)$$

Concentração do gás de interesse, na atmosfera (G_i) é dada pela equação (5.2):

$$G_i = C_g / V_l \quad (5.2)$$

Onde:

V_l = volume de ar lido no medidor de gás.

Concentração total do gás de interesse na atmosfera é então dada pela expressão (5.3), abaixo:

$$G_t = G_{i \text{ (denuder1)}} + G_{i \text{ (denuder 2)}} \quad (5.3)$$

O cálculo de eficiência do sistema é efetuado a partir das determinações nos dois denuderes, comparando-se a concentração em cada um através da equação (5.4):

$$\text{Eficiência \% } E_f = (1 - (C_g D_2 / C_g D_1)) \cdot 100 \quad (5.4)$$

Para correção da captura é recomendado aceitar valores com $E_f > 90\%$, aqueles com $90\% > E_f > 80\%$ corrigir em 6%, com $80\% > E_f > 75\%$ corrigir em 11%; $75\% > E_f > 70\%$ corrigir em 17%, $70\% > E_f < 60\%$ aplica-se a soma das

concentrações $E_f < 60\%$ desprezar os valores (dependendo do caso utilizar os valores de D_2).

5.2 Cálculo da concentração das espécies de interesse na fase particulada

As mesmas expressões anteriores são utilizadas para calcular as concentrações das espécies na fase particulada 1, 2. As concentrações calculadas para fase particulada devem ser corrigidas para captura incompleta do gás reativo (amônio, cloreto, nitrato e sulfato) pelo denuder duplo. Determinada através da equação (5.5):

$$G_i(\text{gas corrig.}) = G_i(D_1) * [1 / (1 - G_i D_2 / G_i D_1)] \quad (5.5)$$

6 RECOMENDAÇÕES

A amostragem deve ter boa precisão e exatidão no sistema de fluxo aceitando uma variação de 0,3 a 0,4 L.min⁻¹ sem interferir o estudo. Os resultados analíticos encontrados devem estar dentro dos padrões de qualidade aceitáveis, com uma eficiência maior que 75%, sendo necessária a filtração dos dados e, resultados com porcentagem de eficiência inferiores, deverão ser descartados e pesquisados os reais motivos deste desvio que, na maioria dos casos pode ser interferência da alta umidade do ambiente no ponto de coleta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, Z., Thomas, C. L. P. and Alder, J. F. 1989. Denuder tubes for sampling of gaseous species. A review', *Analyst*, **114**(7):759-769.
- Ferm, M. Method for determination of atmospheric ammonia. *Atm. Environ.* **13**:1385 – 1393, 1979.
- Ferm, M e Svanberg, P-A. Cost efficient techniques for urban and background measurement of SO₂ and NO₂. *Atmos. Environ.* **32**(8):1377-1381, 1998.
- Palmes, E.D. Development and application of diffusional sampler for NO₂. *Atmos. Inter.***5**:97-100, 1981.
- Sutton, M.A.; Tang, Y.S.; Miners, B.;Fowler, D. (2001). A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water Air and Soil Pollution: Focus*, **1**:145-156. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013138601753#page-1>>.
- Tang, Y.S. e Poskitt, J. 2010. User Instructions for the CEH-ALPHA samplers. CEH, August, 2010, 4pp.
- Tang, Y.S. e Simmons, I. 2009. DELTA System Components. CENTRE FOR ECOLOGY & HIDROLOGY. . Edimburgo. 10p.
- Tang, Y.S. e Sutton, M.A, 2007. Operation Manual for the CEH DELTA System For sampling gaseous NH₃, HNO₃, HONO, SO₂, HCl and aerosol NH₄⁺, NO₃⁻,NO₂⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ Centre for Ecology & Hydrology Edinburgh Research Station Bush Estate Penicuik Midlothian EH26 0QBScotland February. DELTA_FullProtocol_v2.doc CONFIDENTIAL.
- Tang, Y.S.; Simmons, I.; van Dijk, N.; Di Marco, C.; Nemitz, E.; Dämmgen, U.; Gilke, K.; Djuricic, V.; Vidic, S.; Gliha, Z.; Borovecki, D.; Mitosinkova, M.; Hanssen, J.E.; Uggerud, T.H.; Sanz, M.J.; Sanz, P.; JChorda, J.V.;

Flechard, C.R.; Fauvel, Y.; Ferm, M.; Perrino, C.; Sutton, M.A. (2009). European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **133**:183–195.