



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/08.05.18.33-MAN

**PROTOCOLO PARA MONTAGEM DE SISTEMA PARA  
AMOSTRAGEM DE GASES AEROSSÓIS COM BASE  
EM USO DE DENUDERES E FILTROS**

Stéphane Palma Crispim  
Maria Cristina Forti  
Roberta Lee Maciviero Alcaide  
Carlos Daniel Meneghetti

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GQ3J7B>

INPE  
São José dos Campos  
2013

**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@sid.inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

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

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

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

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - 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/2014/08.05.18.33-MAN

**PROTOCOLO PARA MONTAGEM DE SISTEMA PARA  
AMOSTRAGEM DE GASES AEROSSÓIS COM BASE  
EM USO DE DENUDERES E FILTROS**

Stéphane Palma Crispim  
Maria Cristina Forti  
Roberta Lee Maciviero Alcaide  
Carlos Daniel Meneghetti

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GQ3J7B>

INPE  
São José dos Campos  
2013



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](#).

## RESUMO

O objetivo deste protocolo é descrever detalhadamente todo o método para montagem de um sistema de amostragem de gases e particulado atmosférico baseado em denuderes denominado com ***DEnuder for Long-Term Atmospheric sampling (DELTA)*** em inglês ou **Sistema de Amostragem Atmosférica com Denuder (SAAD)** em português, descrevendo todas as etapas de preparação de denuderes e filtros bem como estabelecer os procedimentos de manuseio e armazenamento das amostras. A técnica de amostragem aqui descrita, é utilizada desde 1979 com o propósito inicial de captura do amônio, porém atualmente esta mesma técnica vem sendo estendida para a captura de demais gases e particulados. A amostragem está sendo feita em sete pontos no estado de São Paulo, os quais possuem características ambientais diferentes, o que possibilita uma melhor comparação de eficiência do sistema e uma melhor comparação de resultados. 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). Este protocolo foi desenvolvido para subsidiar os trabalhos relativos ao projeto FAPESP Proc No. 2012/06416-1 e o Projeto Nnet financiado pelo Instituto Interamericano para mudanças climáticas (IAI).



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

## ABSTRACT

The purpose of this protocol is to present a detailed description of the method employed to assemble a sampling system for atmospheric gases and aerosol based on denuders named **DEnuder for Long-Term Atmospheric sampling (DELTA)** describing all the steps for preparing the denuderes and filters as well as establish the procedures for handling and storage of samples. The sampling technique described here, is used since 1979 with the initial purpose of capture of ammonium, but currently this same technique is being extended to the capture other gases and particulates. The sampling is being conducted in seven sites in the state of São Paulo, with different environmental characteristics, which allows a better comparison of the system efficiency as well as a better comparison of the results. All procedures for preparation and analysis are performed at the Laboratory of Aerosol Aqueous Solutions and Technologies (LAQUATEC), the Center for Earth System Science (CCST), the National Institute for Space Research (INPE). This protocol was designed to subsidize the FAPESP project Proc. No.2012/06416-1 and the Nnet Project funded by Inter-American Institute for climate change (IAI)





## LISTA DE FIGURAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Figura 1: Esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás e partículas e o revestimento. ....	3
Figura 2: Esquema de montagem do sistema SAAD .....	7
Figura 3: Sistema SAAD montado para amostragem de campo.....	8
Figura 4: Esquema de montagem do sistema de secagem. ....	10
Figura 5: Sistema de secagem montado na capela .....	11



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
IC	Cromatografia de Íons
CCST	Centro de Ciências do Sistema Terrestre
DELTA	DEnuder for Long Term Atmospheric sampling
CEH	Centro de Ecologia e Hidrologia
SAAD	Sistema de amostragem de aerossóis por denuder
EXTRAN	Detergente de uso profissional neutro



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{NH}_3$	Gás Amônia
$\text{HNO}_3$	Ácido Nítrico
$\text{SO}_2$	Dióxido de Enxofre
$\text{HCl}$	Ácido Clorídrico
$\text{Na}^+$	Íon Sódio
$\text{NH}_4^+$	Íon Amônio
$\text{K}^+$	Íon Potássio
$\text{Ca}^{2+}$	Íon Cálcio
$\text{Mg}^{2+}$	Íon Magnésio
$\text{NO}_3^-$	Íon Nitrato
$\text{Cl}^-$	Íon Cloreto
$\text{NO}_3^-$	Íon Nitrato
$\text{SO}_4^{2-}$	Íon Sulfato
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrogênio
$\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	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
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
$\mu\text{L}$	Unidade de volume, microlitro
MPa	Unidade de pressão, megaPascal
mM	Unidade de concentração, micromolar
M	Unidade de concentração, molar



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 TEORIA.....</b>	<b>2</b>
<b>3 IMPLANTAÇÃO DO PROJETO NO ESTADO DE SÃO PAULO.....</b>	<b>6</b>
<b>4 PREPARAÇÃO DOS DENUDERES E FILTROS.....</b>	<b>8</b>
4.1. REVESTIMENTO DE CARÁTER ÁCIDO PARA AMOSTRAGEM NH <sub>3</sub> (G) E NA <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , CA <sup>2+</sup> , MG <sup>2+</sup> ,(PARTICULADO): .....	9
4.2. REVESTIMENTO DE CARÁTER BÁSICO AMOSTRAGEM HNO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HCL EM ESTADO GASOSO E NO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , E CL EM FORMA DE PARTICULADO. ....	13
<b>5 EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE PARA ANÁLISE.....</b>	<b>16</b>
5.1. EXTRAÇÃO DO MATERIAL CARÁTER ÁCIDO .....	16
5.2. EXTRAÇÃO DO MATERIAL DE CARÁTER BÁSICO .....	17
<b>6 PROCEDIMENTO DE DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL .....</b>	<b>17</b>
<b>7 INSTRUMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISES.....</b>	<b>18</b>
<b>8 CALCULO DAS CONCENTRAÇÕES .....</b>	<b>19</b>
<b>9 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>20</b>
<b>10 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>22</b>





## 1 INTRODUÇÃO

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. Plantz et al (1968), desenvolveram um amostrador difusivo para hidrazina e Palmes e Gunninson (1973) desenvolveram o que veio a ser denominado tubo de Palmes para medidas de SO<sub>2</sub>, o mérito foi desenvolver uma teoria para análise quantitativa e a amostragem por difusão. Nesse período essa técnica foi utilizada para monitorar ambientes ocupacionais.

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 atuais separam de alguma forma as partículas do gás. A amostragem é realizada como uma combinação de dois processos: por adsorção, que é um processo que ocorre na parte interna do tubo de difusão e o armadilhamento, onde as partículas são retidas nos filtros revestidos.

A principal vantagem desse tipo de amostrador é seu baixo custo e facilidade de operação e a principal desvantagem é que as amostras são de baixa frequência isto é, são amostras acumuladas por um período de tempo longo, em geral, de quinze dias.

No sistema desenvolvido no LAPBio, a necessidade do uso de energia elétrica para o funcionamento do SAAD foi eliminada já que nem sempre ela é disponível em campo, assim para o sistema aqui descrito foi utilizando painel solar como fonte de energia.

Este protocolo descreve a implantação do projeto de rede de observação de espécies atmosféricas apresentando a utilização do amostrador SAAD cuja técnica de amostragem é adequada para a observação atmosférica pretendida. O princípio de funcionamento do amostrador, a eficiência das amostragens, a preparação dos materiais e a quantificação dos elementos pesquisados, a composição atual dos poluentes atmosféricos estão descritos neste protocolo, bem como os parâmetros que afetam o seu desempenho e as variáveis envolvidas neste tipo de amostragem.

## 2 TEORIA

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

*“Se a diferença de concentração através de uma membrana é mantida constante então a difusão estacionária do analito através da membrana também será constante”* e a expressão matemática é dada por:

$$F = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \text{ (equação 1)}$$

Onde;

F: fluxo difusivo - mede a quantidade de substancia por unidade de área por unidade de tempo:  $\frac{mol}{m^2.s}$ ;

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

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

x: posição (comprimento): m

se for nas três direções:

$$F = -D\nabla\phi \text{ (equação 2)}$$

## 2.1 Princípio do Amostrador passivo

É um aparato que permite determinar a presença de uma substância (analito) num fluido através de sua exposição ao fluido de tal forma que o analito carregado pelo fluido é adsorvido por um sorbente no aparato, e assim fica preso ao amostrador: amostrador de gás ou de ar (Figura 1).

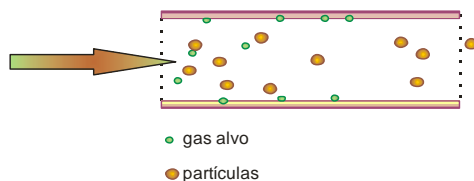


Figura 1: Esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás e partículas e o revestimento.

### Problemas na determinação

- Variações no fluxo de ar: transferência de massa através do fluxo laminar no ar adjacente à superfície do amostrador depende da espessura da camada laminar, que por sua vez depende do fluxo turbulento de ar no espaço além da camada laminar;
- Exposição ao ar após o período de coleta, já que o analito também desorve do sorbente após a exposição: amostrador precisa ser selado

em um sistema a prova de vazamento de gases: que é a solução para a estabilidade da amostra.

O 1º problema foi solucionado acrescentando-se um espaço na frente do substrato de adsorção isto é, introduziu-se uma resistência interna de transferência de massa difusiva (que pode ser constante): chamado tubo de Palmes e a absorção nesse sistema é dada pela equação 3.

$$W = \frac{DA Ct}{L} \text{ (equação 3)}$$

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.

Fatores que afetam essa amostragem e que devem ser considerados quando da comparação dos estudos são: pressão atmosférica, velocidade do ar, turbulência, retrodifusão, umidade do ar, presença de outros compostos, capacidade de adsorção e Estabilidade ao armazenamento.

## 2.2 Princípio do Amostrador ativo ou denuderes.

Esses dispositivos são utilizados para separar gases e aerossóis permitindo análise de diferentes espécies em suas diferentes formas. 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, no denominados tubos de difusão ou denuderes. 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, 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 sorvedor perfeito para o gás sua concentração é dada pela equação 4 (Gormley-Kennedy, 1949):

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

(equação 4)

$$\Delta = \frac{\pi D l}{4 F} \text{ (equação 5)}$$

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.

## 2.3 Vantagens/Desvantagens

Esse tipo de amostrador é de baixo custo o que permite espacialização dos estudos já que fornece um valor médio da região por um determinado período de tempo (dependendo da espécie analisada).

Necessita, entretanto, sistemas sofisticados de análises químicas sendo então trabalhoso no aspecto de sua preparação e análise, porém, quando bem planejado as amostragens de campo não requerem mão de obra especializada.

Amostragens contínuas de alta frequência precisam lançar mão de outro tipo de amostragens, em geral algumas ordens de grandeza mais caras e necessitando 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.

## 3 IMPLANTAÇÃO DO PROJETO NO ESTADO DE SÃO PAULO

O Sistema de Amostragem de Aerossóis por Denuder - **SAAD** foi adaptado a partir de sistema de amostragem DENuder for Long Term Atmospheric sampling – DELTA, desenvolvido no Centro de Ecologia e Hidrologia em Edimburgo (Sutton 2001) e que é utilizado em programas de monitoramento de espécies reativas de nitrogênio tanto no Reino Unido como no Continente Europeu, e que tem como base o método descrito por Ferm (1979).

O SAAD (Figura 2) é constituído por um tubo estabilizador de fluxo que para eliminar a turbulência da entrada do denuder deixando o fluxo laminar ao longo sistema, dois *denuderes* revestidos com uma substância de caráter ácido para a captura do  $\text{NH}_3$ , dois *denuderes* revestidos com uma substância de caráter básico para a captura de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , e  $\text{HCl}$  (são utilizados dois *denuderes* para determinar a eficiência do sistema), e um sistema de filtros de dois estágios:

um impregnado com ácido cítrico para a captura de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e o outro com hidróxido de sódio para a captura de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{Cl}^-$  ambas as soluções são preparadas em metanol. Após os filtros o sistema externo de amostragem é composto por uma microbomba de vácuo isenta de óleo, que permite bombear com um fluxo entre  $0,4$  a  $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , um rotâmetro responsável por ajustar o fluxo e um medidor de volume que registra o volume de ar amostrado. Com o SAAD são realizadas amostragens acumuladas por longos períodos, entre 7 dias a 3 meses, dependendo da concentração das espécies químicas presentes no sítio de amostragem. Para este estudo o período de amostragem é de 15 dias.

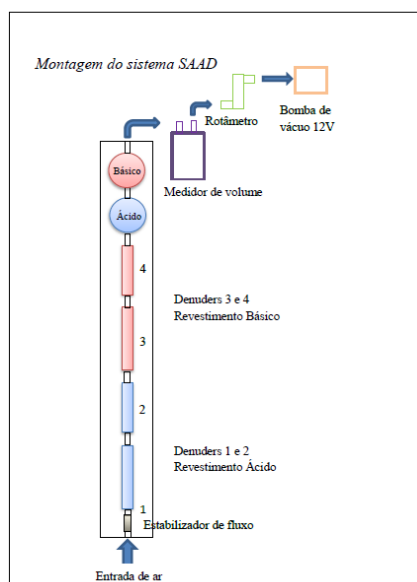


Figura 2: Esquema de montagem do sistema SAAD: Crispim S.P. (2013)

Como o SAAD foi desenvolvido para amostragem de ar atmosférico em campo, o mesmo deve ficar protegido contra chuvas, ventos e poeiras para evitar possíveis danos. Assim, a sequência de denuderes e filtros mostrados na Figura 2 são acondicionados no interior de um estojo de PVC, o qual será acoplado em um poste. A distância entre o chão e a entrada de ar do sistema deverá estar cerca de  $1,50 \text{ m}$ , para não ocorrer eventuais problemas de interferência na amostragem. A saída do estojo de PVC é conectada na

microbomba de vácuo, que é alimentada por baterias acopladas em painéis solares conforme ilustrado na Figura 3:

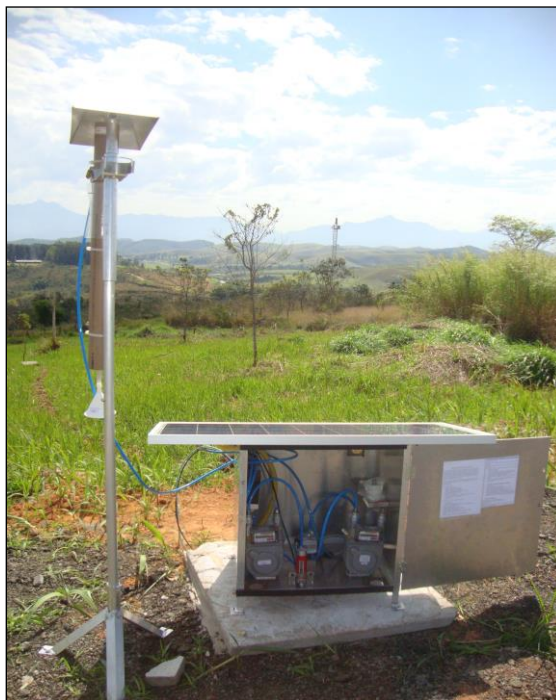


Figura 3: Sistema SAAD montado para amostragem de campo.

Foto Crispim S.P. (2013)

As principais espécies químicas de interesse são encontradas na forma gasosa e particulada ou adsorvidas sobre partículas atmosféricas, para amostrar as duas fases são utilizados denuderes, que capturam as espécies gasosas como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , e  $\text{HCl}$  e filtros, que capturam as espécies particuladas, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{Cl}^-$ .

#### 4 PREPARAÇÃO DOS DENUDERES E FILTROS

O procedimento de preparação da sequência de denuderes e filtros para a montagem do SAAD consiste em pré-limpezas de todos os materiais que serão



utilizados, em tratamentos químicos dos denuderes e dos filtros, preparação de brancos, materiais para as análises e descontaminação.

#### **4.1. Revestimento de caráter ácido para amostragem NH<sub>3</sub> (g) e Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>,(particulado):**

- Pré-limpeza:

O objetivo da pré-limpeza é retirar todo e qualquer contaminante que possa estar no material a ser revestido posteriormente. O principal componente que passará por este procedimento são os denuderes (tubos de vidro de borossilicato, com seu interior quimicamente tratado com ácido fluorídrico ou jateado, para maior aderência do revestimento no tubo). Neste estudo são utilizados dois tamanhos diferentes de tubos: 150mm para amostragem de ar atmosférico e 100 mm para cálculo da eficiência da amostragem. .

Solução desengordurante:

Hidróxido de sódio (NaOH PA) 1 g/L (0,1% m/v)

Procedimento: Deixar os tubos que serão utilizados mergulhados na solução desengordurante por 24 horas. Enxaguá-los três vezes em água destilada e três vezes na água deionizada (água tipo 1) e secar na estufa a 100°C durante 12 horas.

- Revestimento dos denuderes

Solução de Ácido cítrico (PA) 5 g/100 ml (5% m/v) em metanol.

Procedimento: a solução deve ser preparada no dia da utilização. Colocar a solução preparada em um frasco de vidro, sugar a solução para o interior do tubo de vidro com o auxílio de uma pipeta manual, para que os tubos sejam revestidos interiormente. Deixar esta solução em contato com o tubo durante

cerca de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas. Em seguida, esvaziar a solução de dentro do tubo, deixar escorrer o excesso da solução e conecta-los no sistema de secagem conforme mostrado na Figura 4. Ligar a bomba de vácuo e secar por 5 minutos. É importante ressaltar que a ponta inferior do tubo que ficou mergulhada na solução deverá ficar na extremidade fora do sistema para proporcionar uma secagem mais eficaz.

Realizar o controle dos lotes com data de preparo, e data de validade de 1 mês.

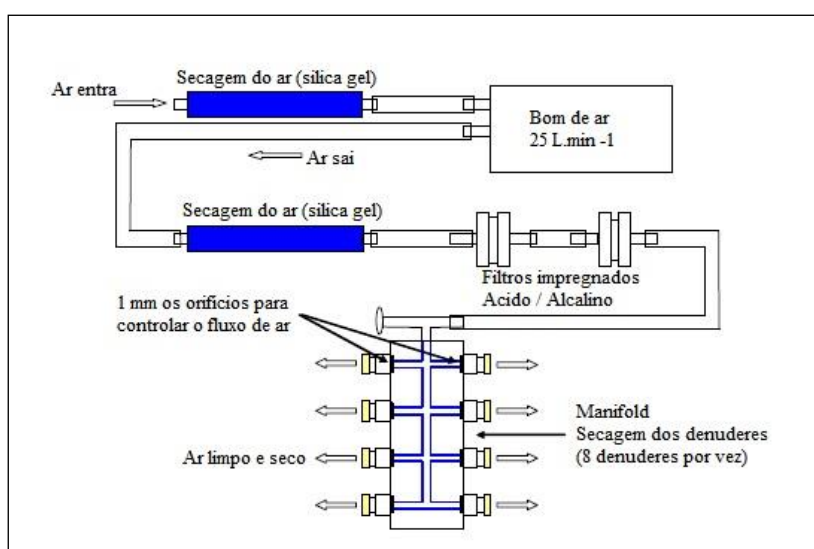


Figura 4: Esquema de montagem do sistema de secagem (Fonte: SUTTON Y.S. (2007)).

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 10% da quantidade total de conjuntos preparados.

- Sistema de secagem

O sistema de secagem deve ser preparado dentro de uma capela limpa, como mostrado na Figura 5, e se possível exclusiva especificamente para esse

procedimento, para que não ocorra possíveis contaminações do material que será utilizado.

Para a montagem do sistema de secagem, Figura 3, são utilizados uma bomba (20 – 25 l.min<sup>-1</sup>), filtros de linhas de caráter ácido e básico para descontaminar o ar que secará os *denuderes*, e compartimentos com sílica responsável por retirar toda umidade presente. para a sequência de montagem do sistema segue-se o esquema abaixo:



Figura 5: Sistema de secagem montado na capela (Foto: Crispim S.P., 2013)

- Revestimento dos filtros

Os filtros que utilizados são de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro, (poro médio: 11 micrometros).

Solução de ácido cítrico (PA) 6,5g/50 ml (13% m/v) em Metanol

Procedimento: a solução deve ser preparada no dia da utilização. Colocar a solução em um frasco de vidro. Distribuir de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas e, com o auxílio de uma micropipeta, revestir

o filtro com exatamente 60  $\mu\text{L}$  da solução preparada, adicionando a solução no centro do filtro. Este recobrimento inicia-se do centro para as bordas, e é necessário esperar alguns segundos até que o filtro fique todo visivelmente recoberto. Coloque a placa de petri dentro do dessecador e conecte a bomba de vácuo no dessecador para ser realizada a secagem a vácuo. 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 3 minutos, estando prontos para ser embalados em filme plástico e identificados.

- Cálculo da capacidade do filtro de absorver a espécie de interesse:



Peso molecular = 192,12

$\text{pKa}(1) = 3.13 \text{ g.mol}^{-1}$

$\text{pKa}(2) = 4.76 \text{ g.mol}^{-1}$

$\text{pKa}(3) = 6.40 \text{ g.mol}^{-1}$

O volume utilizado foi de 60  $\mu\text{L}$  que corresponde a 13% m/v da solução, sendo 7,8 mg de ácido cítrico no filtro que, transformando para moles obtém-se  $4.06 \times 10^{-5} \text{ M}$  de ácido cítrico. Os equivalentes em capacidade para Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), Potássio ( $\text{K}^+$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) são estimados como:

Capacidade para o  $\text{Na}^+$

$(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 23 = 2,8 \times 10^{-3} \text{ g por unidade de volume.}$

Para a amostragem quinzenal com volume típico de 11  $\text{m}^3$  obtém-se  $254 \mu\text{g Na}^+ \cdot \text{m}^{-3}$

Capacidade para o  $\text{NH}_4^+$

$(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 18 = 2,19 \times 10^{-3}$  g por unidade de volume.

Para a amostragem quinzenal com volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $199 \mu\text{g NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ .

Capacidade para o  $\text{K}^+$

$(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 39 = 4,7 \times 10^{-3}$  g por unidade de volume.

Para a amostragem quinzenal com volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $431 \mu\text{g NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ .

Capacidade para o  $\text{Ca}^{2+}$

$(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 40 = 4,8 \times 10^{-3}$  g por unidade de volume.

Para a amostragem quinzenal com volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $442 \mu\text{g NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ .

Capacidade para o  $\text{Mg}^{2+}$

$(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 24 = 2,9 \times 10^{-3}$  g por unidade de volume.

Para a amostragem quinzenal com volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $265 \mu\text{g NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$ .

#### **4.2. Revestimento de caráter básico amostragem $\text{HNO}_3$ , $\text{SO}_2$ , $\text{HCl}$ em estado gasoso e $\text{NO}_3$ , $\text{SO}_2$ , e $\text{Cl}$ em forma de particulado.**

- Pré- limpeza

Solução desengordurante:

Ácido Nítrico (PA) 6,301g/100ml (1M  $\text{HNO}_3$ )

Procedimento: Deixar os tubos que serão utilizados mergulhados na solução desengordurante por 24 horas. Enxaguar os tubos três vezes em água destilada e três vezes na água deionizada (água tipo 1) e secar na estufa a 100°C, durante 12 horas.

- Revestimento dos denuderes

Reagentes e solventes: hidróxido de sódio (PA), glicerina (PA) e metanol (PA).

Solução de revestimento: 2g de hidróxido de sódio (PA), 1 ml de glicerina (PA) em metanol. Concentrações para realizar uma solução de 100 ml. O preparo da solução requer cuidado devido à dificuldade de dissolução da glicerina.

Procedimento: a solução deve ser preparada no dia da utilização. Colocar a solução preparada em um frasco de vidro, sugar a solução para o interior do tubo de vidro com auxílio de uma pipeta manual para que o interior dos tubos sejam revestidos uniformemente. Deixar esta solução em contato com o tubo durante cerca de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas. Em seguida, esvaziar a solução de dentro do tubo, deixar escorrer o excesso da solução e conecta-los no sistema de secagem conforme mostrado na Figura 5. Ligar a bomba de vácuo e secar por 5 minutos. É importante ressaltar que a ponta inferior do tubo que ficou mergulhada na solução deverá ficar na extremidade fora do sistema para proporcionar uma secagem mais eficaz.

Realizar o controle dos lotes com data de preparo, e data de validade de 1 mês.

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

- Sistema de secagem

Para a secagem dos tubos é utilizado o mesmo sistema já descrito anteriormente, certificando-se que não há nenhum resíduo do procedimento anterior, para evitar contaminações.

- Revestimento dos filtros

Os filtros utilizados são de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro, (poro médio: 11 micrometros).

Material: hidróxido de sódio (PA), glicerina (PA) e metanol (PA).

Solução de revestimento: 3g de hidróxido de sódio (PA), 5 ml de glicerina (PA) em metanol. Concentrações para realizar uma solução de 50 ml. O preparo da solução requer cuidado devido a dificuldade de trabalho com a glicerina

Procedimento: a solução deve ser preparada no dia da utilização. Colocar a solução em um frasco de vidro. Distribuir de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas e, com o auxílio de uma micropipeta, revestir o filtro com exatamente 60  $\mu\text{L}$  da solução preparada, adicionando a solução no centro do filtro. Este recobrimento inicia-se do centro para as bordas, e é necessário esperar alguns segundos até que o filtro fique todo recoberto visivelmente. Coloque a placa de petri dentro do dessecador e conecte a bomba de vácuo no dessecador para ser realizada a secagem a vácuo. 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 ser embalados em filme plástico e identificados.

- Cálculo da capacidade do filtro de absorver a espécie de interesse:

Peso molecular NaOH = 40  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

O volume utilizado foi de 60  $\mu\text{L}$  que corresponde a 6% m/v da solução, sendo 3,6 mg de NaOH no filtro; transformando em moles obtém-se  $9,0 \times 10^{-5}$  M de NaOH. Os equivalentes em capacidade para Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são estimados como:

Capacidade para o  $\text{Cl}^-$ :

$$9,0 \times 10^{-5} \times 35,5 = 31,95 \times 10^{-3} \text{ g por unidade de volume.}$$

Com amostragem quinzenal e volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $290 \mu\text{g Cl}^- \cdot \text{m}^{-3}$

Capacidade para o  $\text{NO}_3^-$ :

$$9,0 \times 10^{-5} \times 62 = 5,58 \times 10^{-3} \text{ g por unidade de volume.}$$

Com amostragem quinzenal e com volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $507 \mu\text{g NO}_3^- \cdot \text{m}^{-3}$ .

Capacidade para o  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$9,0 \times 10^{-5} \times 96 = 8,64 \times 10^{-3} \text{ g por unidade de volume.}$$

Com amostragem quinzenal e com volume típico de  $11 \text{ m}^3$  obtém-se  $785 \mu\text{g SO}_4^{2-} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## 5 EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE PARA ANÁLISE

### 5.1. Extração do material caráter ácido

- Denuder:

Desmontar o sistema, tampar as extremidades dos denuderes, colocar em estantes de tubo de ensaio. Adicionar 3 ml de água deionizada (tipo 1) nos tubos de 100 mm, e 5 ml nos tubos de 150 mm, tampar novamente certificando que não há vazamentos. Agitar o denuder suavemente invertendo de um lado para o outro para garantir que a solução extratora passe por todo o material coletado. Realizar este procedimento por 15 minutos, em seguida, transferir toda amostra para frascos de polietileno. Repetir esta etapa novamente com o denuder de 100 mm e depois de finalizado acondicionar a temperaturas de  $4^\circ\text{C}$  até serem analisados.



- Filtro:

Com o auxílio de uma pinça retirar os filtros do suporte colocar em um frasco de polietileno, adicionar 4 ml de água deionizada (tipo 1). Tampar o frasco, identificar e deixar em repouso por 1 h e 15 minutos. Em seguida, transferir toda a amostra para o frasco de polietileno e acondicionar a 4°C até serem analisados.

**Importante:**

- Todo o procedimento de manuseio com as amostras deve ser efetuado no menor tempo possível, e com luvas para evitar contaminação do material amostrado;
- As amostras devem ser analisadas em até uma semana após a solubilização. Caso este período seja mais extenso, as amostras devem ser congeladas e somente descongeladas quando forem analisadas.

**5.2. Extração do material de caráter básico**

- Denuder:

Repetir o mesmo procedimento citado acima, no entanto a solução utilizada como extratora é solução de Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ), 0,05 ml para 100 ml de solução (0,05%  $H_2O_2$ ).

- Filtro:

Repetir o mesmo procedimento citado anteriormente no entanto, a solução utilizada como extratora é solução de Peróxido de Hidrogênio, ( $H_2O_2$ ) 0,05 ml para 100 ml de solução (0,05%  $H_2O_2$ ) e adota-se o volume de 5 ml para realizar a extração.

**6 PROCEDIMENTO DE DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL**

**Tubos de vidro:** remover as etiquetas, mergulhar em solução de extran 10% por 24 horas, enxaguar três vezes com água destilada e uma vez com água deionizada (tipo 1). Retirar o excesso de água colocar em um béquer e levar para a estufa com temperatura de 100°C por 12 horas.

**Componentes plásticos e ligações de silicone:** remover as etiquetas, desmontar todo o sistema, mergulhar em solução de extran 10% por 24 horas, enxaguar três vezes com água destilada e uma vez com água deionizada (tipo 1). Retirar o excesso de água colocar em um béquer (com exceção das ligações de silicone) levar a estufa com temperatura de 50°C por 12 horas.

## 7 INSTRUMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISES

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para analisar o extrato aquoso das amostras, podendo ser por dessorção térmica, colunas capilares, detectores seletivos de massa, cromatografia gasosa, injeção em fluxo. A técnica escolhida para este estudo é a cromatografia líquida de íons.

Condições analíticas utilizadas para a análise de ânions:

Coluna cromatográfica Metrosep A Supp 5 100/4.0, com volume de injeção de 10 $\mu$ L, fluxo de 0,7 ml.min<sup>-1</sup>, pressão da bomba de 4,5 MPa, temperatura de 25°C, e a concentração do eluente utilizado é 3,2 mM de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e 1,0 mM de carbonato ácido de sódio (NaHCO<sub>3</sub>); com essas condições o tempo de análise é de 25 minutos

Condições analíticas utilizadas para a análise de cátions:

Coluna cromatográfica Metrosep C 6 - 250/4.0, com volume de injeção 300,42 $\mu$ L, fluxo de 0,9 ml.min<sup>-1</sup>, pressão da bomba de 9,86 MPa, temperatura de 25°C, e a composição do eluente usado é 2,0 mM de ácido dipicolínico e 2,0 mM de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>); com essas condições o tempo de análise é de 35 minutos.

Todos os padrões utilizados para realizar a curva de calibração são feitos a partir de sais, e nas faixas de concentrações abaixo:

Tabela 1: Concentrações dos padrões utilizados (Fonte: TANG, Y.S., 2009)

Íons	Espécie Química	Concentração dos Padrões ( $\mu\text{M}$ )				
		P1	P2	P3	P4	P5
Cátions	$\text{Na}^+$	10,00	50,00	100,00	505,5	1002
	$\text{NH}_4^+$	5	25,00	50,00	252,5	501,0
	$\text{K}^+$	1	5,00	10,00	50,50	100,2
	$\text{Ca}^{+2}$	1	5,00	10,00	50,50	100,2
	$\text{Mg}^{+2}$	1	5,00	10,00	50,50	100,2
Ânions	$\text{Cl}^-$	11	55,99	110,00	555,5	1102,2
	$\text{NO}_3^-$	4	20,00	40,00	202,00	400,8
	$\text{SO}_4^{-2}$	2,5	12,50	25,00	126,25	250,5

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 e Amostrador 858 Professional Sample.

## 8 CALCULO DAS CONCENTRAÇÕES

Cálculo da concentração do gás

A quantidade de gás capturado no denuder ( $C_g$ ) é dada pela equação 6, onde  $C_i$  é a concentração amostrada,  $C_b$  é a concentração do branco e  $V$  é o volume da solução extratora:

$$C_g = (C_i - C_B) \cdot v \quad (\text{equação 6})$$

Concentração do gás na atmosfera ( $G_i$ ) é dada por:

$$G_i = C_g / V \quad (\text{equação 7})$$

Onde:

$V$  = volume de ar lido no medidor de gás.

Concentração total do gás de interesse na atmosfera é então dada pela equação 8, abaixo:

$$G_t = G_{i(\text{denuder1})} + G_{i(\text{denuder 2})} \quad (\text{equação 8})$$

O cálculo de eficiência do sistema é feito a partir das determinações nos dois *denuders*, comparando – se a concentração em cada um através da equação 9:

$$\text{Eficiência \%} = (1 - (C_{gD2}/C_{gD1}) \cdot 100 \quad (\text{equação 9})$$

Cálculo da concentração do aerossol

As mesmas expressões anteriores são utilizadas para calcular as concentrações das espécies no aerossol 1,2. As concentrações calculadas para os aerossóis devem ser corrigidas para captura incompleta do gás reativo pelo denuder duplo. Determinada através da equação 10:

$$G_i(\text{gas corrig.}) = G_i(D1) \cdot [1 / (1 - G_i D2 / G_i D1)] \quad (10)$$

## 9 RECOMENDAÇÕES

A amostragem deve ter boa precisão e exatidão no sistema de fluxo aceitando uma variação de 0,4 a 0,6 L.min<sup>-1</sup> sem interferir no estudo, no entanto dependendo das condições climáticas essas condições poderão ser modificadas para obtenção da eficiência máxima. 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

CENTRE FOR ECOLOGY & HIDROLOGY. Y.S., SUTTON, M.A. TANG. **Operation Manual for the CEH DELTA System**. Edimburgo. 2007. 17p.

CENTRE FOR ECOLOGY & HIDROLOGY. TANG, Y.S., SIMMONS, I. **DELTA System Components**. Edimburgo. 2009. 10p.

CRUZ, L.S.; CAMPOS, V.P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>. **Química Nova**. V. 25, p 406-411. 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n3/9334.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

FERM, M. Method for determination of atmospheric ammonia. **Atmospheric Environmet**. v. 13. 1385 – 1393. 1979. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698179901070#>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. **Manual de procedimentos de cromatografia iônica do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1. 52 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.41-MAN). Disponível em: <<http://mtc-m19.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.41/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2014.

GORMLEY, P.G.; KENNEDY, M. **Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube**. Proceedings of the Royal Irish Academy, Section, A 52. 1949, p. 163–169.

SUTTON, M.A, TANG Y.S., MINERS B., FOWLER D. A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. **Water Air and Soil Pollution: Focus**. v. 1. 145 – 156 p. Disponível

em:<<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013138601753#page-1>>.

Acesso em: 23 jan. 2014.

TANG, Y.S. AND SUTTON, M.A. **Operation Manual for the CEH DELTA System For sampling gaseous NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HONO, SO<sub>2</sub>, HCl and aerosol NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>**. Centre for Ecology & Hydrology Edinburgh Research Station Bush Estate Penicuik Midlothian EH26 0QBScotland February 2007 DELTA\_FullProtocol\_v2.doc CONFIDENTIAL. 17p.

TANG, Y.S., SIMMONS, I. **DELTA System Components**. Centre for Ecology & Hidrology. Edimburgo. 2009. 10p.