



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/06.23.17.53-MAN

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

Maria Cristina Forti  
José Roberto Chagas  
Stéphane Palma Crispim  
Carlos Daniel Meneghetti

URL do documento original:

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

INPE  
São José dos Campos  
2015

**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

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

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 E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/06.23.17.53-MAN

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

Maria Cristina Forti  
José Roberto Chagas  
Stéphane Palma Crispim  
Carlos Daniel Meneghetti

URL do documento original:

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

INPE  
São José dos Campos  
2015



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)

Mariana de Almeida Souza (bolsista PCI-INPE)

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 revisão do PROTOCOLO DE USO DE DENUDERES E AMOSTRADORES PARA AMOSTRAGEM DE GASES E AEROSSÓIS (<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GQ3J7B>) e tem como objetivo aperfeiçoar 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 descreve-se a metodologia usada com foco na adaptação do sistema para as condições tropicais procurando explicar as possíveis dúvidas sobre o manuseio e armazenamento das amostras. 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, utilizando de diversos sistemas com abordagens diversificadas. 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).

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

### ABSTRACT

This document is a revision of the previous one “PROTOCOLO DE USO DE DENUDERES E AMOSTRADORES PARA AMOSTRAGEM DE GASES E AEROSSÓIS (<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GQ3J7B>) and aims to improve its content in order to guide the user in the assembly, installation, sampling, preparation and analysis of denuderes and filters for the “**DE**nuder for Long Term Atmospheric sampling – DELTA. Here it is described the whole methodology used focusing on the adaptation of the system for the tropical condition seeking to explain any doubts regarding the handling and storage of the samples. Since 1979, this sampling technique is in use and its initial purpose was ammonia capture however, its improvement led to a broad application of its principle and currently this technique has been extended to capture other gases as well as particles using diverse systems and approach. All procedures for the preparation and analysis of the denuders and filters as well as the maintenance of the system 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).

## LISTA DE FIGURAS

|  | <b><u>Pág.</u></b> |
|--|--------------------|
| Figura 1 – Esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás com partículas e o revestimento. .... | 4                  |
| Figura 2 – Esquema do amostrador passivo ALPHA .....   | 8                  |
| Figura 3 – Suporte para fixação do ALPHA .....   | 9                  |
| Figura 4: Esquema de montagem. ....  | 15                 |
| Figura 5: Sistema montado para coleta de campo. ....   | 16                 |
| Figura 6: Esquema de montagem do sistema de secagem .....  | 22                 |
| Figura 7: Sistema de secagem montado na capela .....   | 23                 |



## **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 Atmosférica por denuder            |
| EXTRAN   | Detergente de uso profissional neutro                    |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| NH <sub>3</sub>               | Gás Amônia                                |
| HNO <sub>3</sub>              | Ácido Nítrico                             |
| SO <sub>2</sub>               | Dióxido de Enxofre                        |
| HCl                           | Ácido Clorídrico                          |
| Na <sup>+</sup>               | Íon Sódio                                 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | Íon Amônio                                |
| K <sup>+</sup>                | Íon Potássio                              |
| Ca <sup>2+</sup>              | Íon Cálcio                                |
| Mg <sup>2+</sup>              | Íon Magnésio                              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Íon Nitrato                               |
| Cl <sup>-</sup>               | Íon Cloreto                               |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Íon Nitrato                               |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Íon Sulfato                               |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 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                   |
| 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, micromolar       |
| M                             | Unidade de concentração, molar            |

## SUMÁRIO

|   | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>1</b>    |
| 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           |
| <b>2 SISTEMA DE DENUDEF PASSIVO.....</b>  | <b>8</b>    |
| 2.1 PREPARAÇÃO DO AMOSTRADOR ALPHA.....   | 10          |
| 2.2 ANÁLISE DOS AMOSTRADORES ALPHA.....   | 11          |
| 2.3 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA .....   | 12          |
| <b>3 CONSTRUÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM<br/>ATMOSFÉRICA POR DENUDEF ATIVO (SAAD). .....</b>  | <b>14</b>   |
| 3.1 PREPARAÇÃO DOS DENUDEFERES E FILTROS .....  | 16          |
| 3.1.1 <i>Revestimento de caráter ácido para capturar NH<sub>3</sub>(g) e Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,<br/>K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> (particulado):.....</i>  | <i>16</i>   |
| 3.1.2 <i>Revestimento de caráter básico para a amostragem das fases<br/>gasosas e particulada das espécies: HNO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HONO/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,<br/>HCl/Cl<sup>-</sup> .....</i> | <i>19</i>   |
| 3.2 EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE PARA ANÁLISES QUÍMICAS.....  | 23          |
| 3.2.1 <i>Procedimento para extração do material caráter ácido</i> .....   | <i>23</i>   |
| 3.2.2 <i>Procedimento para extração do material caráter básico</i> .....  | <i>24</i>   |
| 3.3 PROCEDIMENTO PARA DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL APÓS A COLETA .....   | 25          |
| <b>4 ANÁLISES QUÍMICAS E A INSTRUMENTAÇÃO .....</b>   | <b>26</b>   |
| <b>5 CALCULO DAS CONCENTRAÇÕES .....</b>  | <b>38</b>   |
| 5.1 CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES NA FASE GASOSA. ....   | 38          |
| 5.2 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE NA FASE<br>PARTICULADA.....   | 39          |
| <b>6 RECOMENDAÇÕES.....</b>   | <b>40</b>   |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>41</b>   |

## 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 a identificação de gases tóxicos 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 filtros 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 e filtração, onde as partículas são retidas nos filtros 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 o sistema pode ser movido através de um dispositivo eólico ou utilizando painéis solares como fonte de energia.

Neste documento são apresentados o princípio de funcionamento do amostrador, a eficiência das amostragens, a preparação dos materiais, a 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 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 (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 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**, representada pelas equações (1) e (2):

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

Onde:

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

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 e equação (1) é:

$$F = -D \nabla \phi \quad (2)$$

### 1.2.1 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 sorvente químico no aparato e assim ficar preso ao amostrador (gás específico ou de ar), (Figura 1).

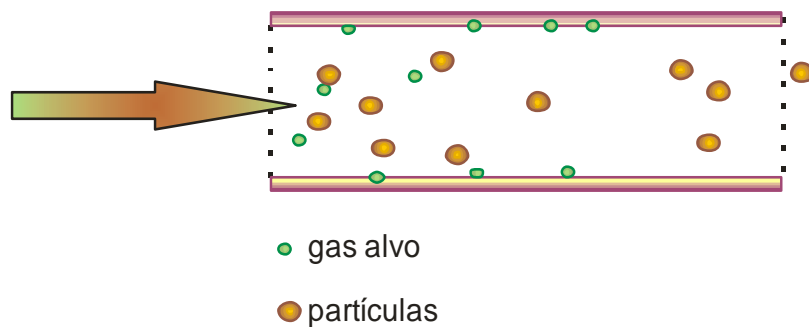


Figura 1 – Esquema de um denuder ilustrando a passagem de um gás com partículas e o revestimento.

Existem dois problemas 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 por que a 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 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 (3):

$$W = \frac{DA Ct}{L} \quad (3).$$

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 foi solucionado selando-se o amostrador, 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; outros compostos; Capacidade de adsorção; Estabilidade ao armazenamento.

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

### 1.2.2 Princípio do Amostrador ativo ou denuder ativo.

Esse tipo de amostrador permite separar gases e partículas, 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 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, 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 sorvedor



perfeito para o gás sua concentração é dada pela equação (4) de Gormley-Kennedy (1949, citado em Ali et al, 1989).

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = 0.819 \exp(-14.6272\Delta) + 0.0976 \exp(-89.22\Delta) + 0.01896 \exp(-212\Delta) \quad (4)$$

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

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.

Vantagens e Desvantagens desse 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 as amostragens de campo não requerem mão de obra especializada.

Por outro lado, as 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 immobilizando 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 foi denominado ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption) (Fig. 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](http://www.ceh.ac.uk/products/publications/documents/nitrobrochure_lowres.pdf) f).

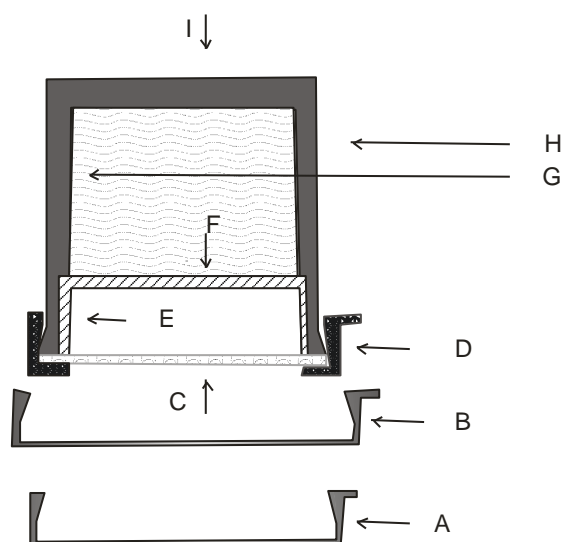


Figura 2 – Esquema do amostrador passivo ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption); A: Tampa sólida para transporte, B: Tampa protetora superior de proteção, C: filtro de membrana PTFE 5  $\mu\text{m}$  (27 mm de diâmetro de poro)

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 tampado 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 (suporte de vaso de flor invertido: Fig.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. Nesse prato devem ser fixados no mínimo 3 amostradores para garantir amostragem replicadas.

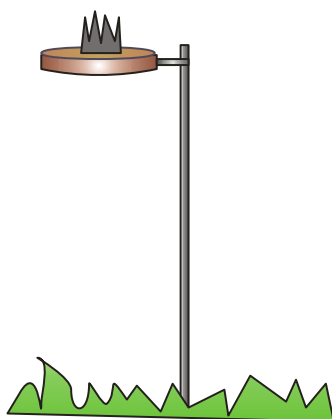


Figura 3 – Suporte para fixação do ALPHA (prato de planta invertido e com pontas para espantar pássaros)

É importante salientar que a manipulação tanto no campo como no laboratório deve ser rápida e com luvas, 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 $\mu$ m) celulose 1540-324, Glass microfiber 24 mm, GF/A par. Ret. 1.6  $\mu$ 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: 13% (m/v) de ácido cítrico em metanol, preparada fresca 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 e avolumar 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  $\text{NH}_3$  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  $\mu$  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 à 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: 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, ex. a cada 10 filtros 1 branco. Branco de campo: são preparados exatamente como os do laboratório, porém devem fazer a viagem ao campo (ida e volta) permanecendo selados, também separados a intervalos regulares, representando 10% do total preparado. Branco da amostragem: são preparados exatamente como os do laboratório e campo, porém devem ser expostos no campo permanecendo selados; também separados a intervalos regulares, representando 10% do total preparado.

## 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, 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 analisis 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 por:

$$V = \frac{DA t}{L};$$

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  $\mu g m^{-3}$ ) pode ser calculada como:

$C = \frac{m_e - m_b}{V}$ ; 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 NO<sub>2</sub> 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 DENUDER 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 “DENuder for Long Term Atmospheric sampling – DELTA” (Sutton, et al., 2001; Tang et al, 2009)

O sistema de amostragem é constituído por tubo de estabilização de fluxo na entrada do sistema que é responsável por deixar o fluxo laminar para atravessar o sistema, dois denuderes de caráter ácido para a captura do  $\text{NH}_3$ , dois denuderes 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 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  $\text{m}^3$  de ar por mês. O esquema da configuração em uso é mostrado esquematicamente na figura 4.

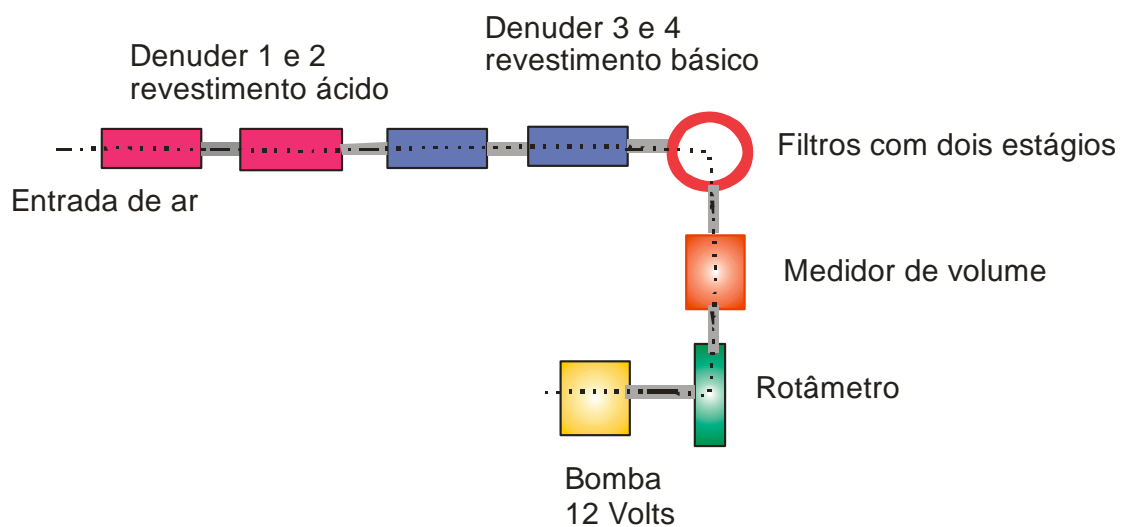


Figura 4: Esquema de montagem.

Os sistemas para coleta de campo devem ficar protegidos contra chuvas, ventos e poeiras para evitar possíveis danos, a sequência de denuderes acondicionado no interior de um compartimento de tudo de PVC seguindo a ordem conforme o esquema de montagem apresentado na figura 4, 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 então 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 e à bomba sucção, que será alimentada, neste caso, por baterias acopladas em painéis solares conforme ilustrado a figura 5:

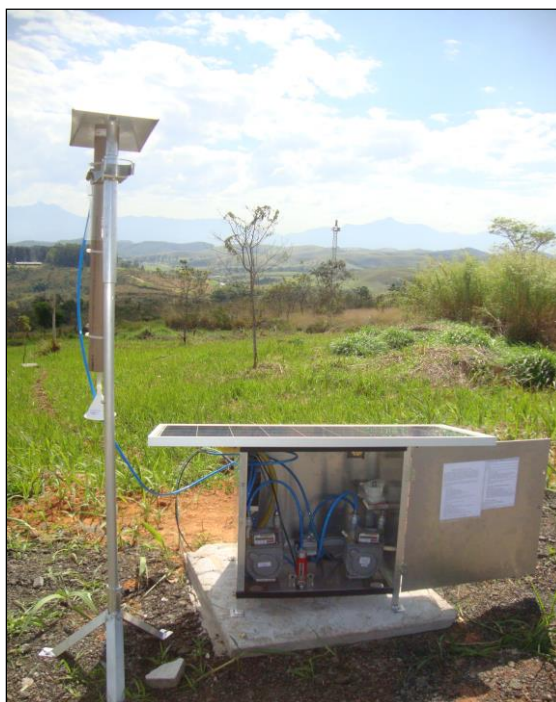


Figura 5: Sistema montado para coleta de campo. Fotografia: Crispim S.P. (2013)

Esse sistema está configurado para capturar as espécies através de dois sistemas: o denuder ativo que captura as formas gasosas  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , e  $\text{HCl}$  e os filtros que capturam as formas particuladas do  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{Cl}^-$ .

### 3.1 Preparação dos denuderes e filtros

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

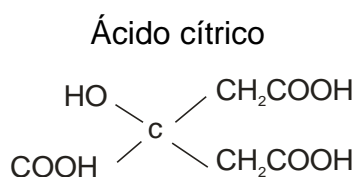
#### 3.1.1 Revestimento de caráter ácido para capturar $\text{NH}_3(\text{g})$ e $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ (particulado):

- i) Pré- limpeza: 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 borosilicato com seu interior quimicamente tratado com Ácido Fluorídrico ou jateado, procedimento necessário para que ocorra maior aderência do revestimento no tubo, sendo trabalhado com dois tamanhos diferentes de 10 cm e 15 cm.
  - Solução desengordurante: Hidróxido de sódio (NaOH PA) 1g /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 purificada e secar na estufa a 100°C durante 12 horas.
- ii) Impregnação dos denuderes: Solução de Ácido cítrico (PA) 5g/100 ml (5% m/v) em Metanol.
  - Procedimento: colocar a solução preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro com tampa, sugar com o auxílio de um pipetador manual para que sejam revestidos interiormente os tubos de vidro, marcar o tempo de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas. Esvaziar a solução de dentro do tubo, escorrer um pouco do excesso da solução, conecta-los no sistema de secagem (figura 6), ligar a bomba e secar por 5 minutos. Lembrando 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, no qual se quantifica as espécies químicas sem passarem pelo período de exposição da coleta, correspondente a 10% da quantidade total de conjuntos preparados.

- iii) Impregnação dos filtros: São utilizados filtros de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro (diâmetro médio de poro ~ 11 micrometros). Solução de ácido cítrico (PA) 6,5g/50 ml (13% m/v) em Metanol
- Procedimento: colocar a solução, preparada no mesmo dia de uso, em um frasco de vidro com tampa, distribuir de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas. Revestir o filtro com exatamente 60  $\mu$ L da solução preparada, este recobrimento inicia-se do centro para as bordas, esperar alguns segundos até que o filtro fique todo recoberto visivelmente. Coloque a placa de petri dentro do dessecador e conecte a bomba, 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 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 foi de 60  $\mu\text{L}$  que corresponde a 13% m/v da solução, sendo 7,8 mg de Ácido Cítrico no filtro, transformando para unidade molar serão  $4.06 \times 10^{-5}$  moles de Ácido Cítrico. Os equivalentes em capacidade para Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), Potássio ( $\text{K}^+$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), considerando um volume típico mensal de  $15 \text{ m}^3$  são estimados como:

- Capacidade para o  $\text{Na}^+$ :  $(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 23 = 280,14 \times 10^{-5} \text{ g}$ ; por unidade de volume:  $186 \mu\text{g Na}^+\text{m}^{-3}$ .
- Capacidade para o  $\text{K}^+$ :  $(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 39 = 475 \times 10^{-5} \text{ g}$ ; por unidade de volume:  $316 \mu\text{g K}^+\text{m}^{-3}$
- Capacidade para o  $\text{Mg}^{2+}$ :  $(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 24 = 292 \times 10^{-5} \text{ g}$ ; por unidade de volume:  $195 \mu\text{g Mg}^{2+}\text{m}^{-3}$ .
- Capacidade para o  $\text{Ca}^{2+}$ :  $(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 40 = 487 \times 10^{-5} \text{ g}$ ; por unidade de volume:  $325 \mu\text{g Ca}^{2+}\text{m}^{-3}$
- Capacidade para o  $\text{NH}_4^+$ :  $(4.06 \times 10^{-5}) \times 3 \times 18 = 219,24 \times 10^{-5} \text{ g}$ ; por unidade de volume:  $146 \mu\text{g NH}_4^+\text{m}^{-3}$

3.1.2 Revestimento de caráter básico para a amostragem das fases gasosas e particulada das espécies:  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HONO}/\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$ .

i) 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 purificada e secar na estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 12 horas.

- ii) Revestimento dos denuderes: Hidróxido de sódio (PA), Glicerina (PA) e Metanol (PA). Solução de revestimento: 1g (1% m/v) de Hidróxido de sódio (PA), adicionar 75ml de metanol e levar ao ultrassom por 1 hora para dissolver. Após a completa dissolução adicionar 1g (1% m/v) de Glicerina (PA) na solução em metanol. Concentrações para realizar uma solução de 100 ml. O preparo da solução requer cuidado devido à dificuldade de trabalho com a glicerina.
  - o Procedimento: colocar a solução preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro com tampa, sugar com o auxílio de um pipetador manual para que sejam revestidos interiormente os tubos de vidro, marcar o tempo de 10 segundos para que o revestimento possa aderir nas paredes internas. Esvaziar a solução de dentro do tubo, escorrer um pouco do excesso da solução, conectar os tubos no sistema de secagem conforme a figura 6, ligar a bomba e secar por 5 - 7 minutos. Lembrando 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.

- iii) Revestimento dos filtros: Os filtros utilizados são de fibra de celulose com 25 mm de diâmetro, (diâmetro médio de poro ~ 11 micrometros).  
Material: Hidróxido de sódio (PA), Glicerina (PA) e Metanol (PA).
  - o Solução de revestimento: Solução de revestimento: 2,5g (5% m/v) de Hidróxido de sódio (PA), adicionar 25ml de metanol e levar ao

ultrassom por 1 hora para dissolver. Após a completa dissolução adicionar 5g (10% m/v) de Glicerina (PA) na solução 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: colocar a solução preparada no mesmo dia de uso em um frasco de vidro, distribuir de forma apropriada os filtros em placas de petri descontaminadas. Revestir o filtro com exatamente 60  $\mu\text{L}$  da solução preparada, este recobrimento inicia-se do centro para as bordas, espera alguns segundos até que o filtro fique todo recoberto visivelmente. Coloque a placa de petri dentro do dessecador e conecte a bomba, 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.

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

Peso molecular NaOH = 40

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, realizando a transformação para moles obtém-se  $9,0 \times 10^{-5}$  de NaOH. Os equivalentes em capacidade para Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) com volume de amostragem mensal típico de  $15 \text{ m}^3$ , são estimados como:

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



- Capacidade para o  $\text{NO}_3^-$ :  $9,0 \times 10^{-5} \times 62 = 5,58 \times 10^{-3} \text{g}$ ; por unidade de volume:  $372 \mu\text{m}^{-3}$  de  $\text{NO}_3^-$ .
- 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:  $576 \mu\text{m}^{-3}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

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 básico para descontaminar o ar que secará os denuderes, e compartimentos com sílica responsável por retirar toda umidade presente. O esquema da sequência da montagem do sistema de secagem é apresentado no esquema da figura 6 e, na figura 7 apresenta-se uma foto do sistema em uso no LAQUATEC.

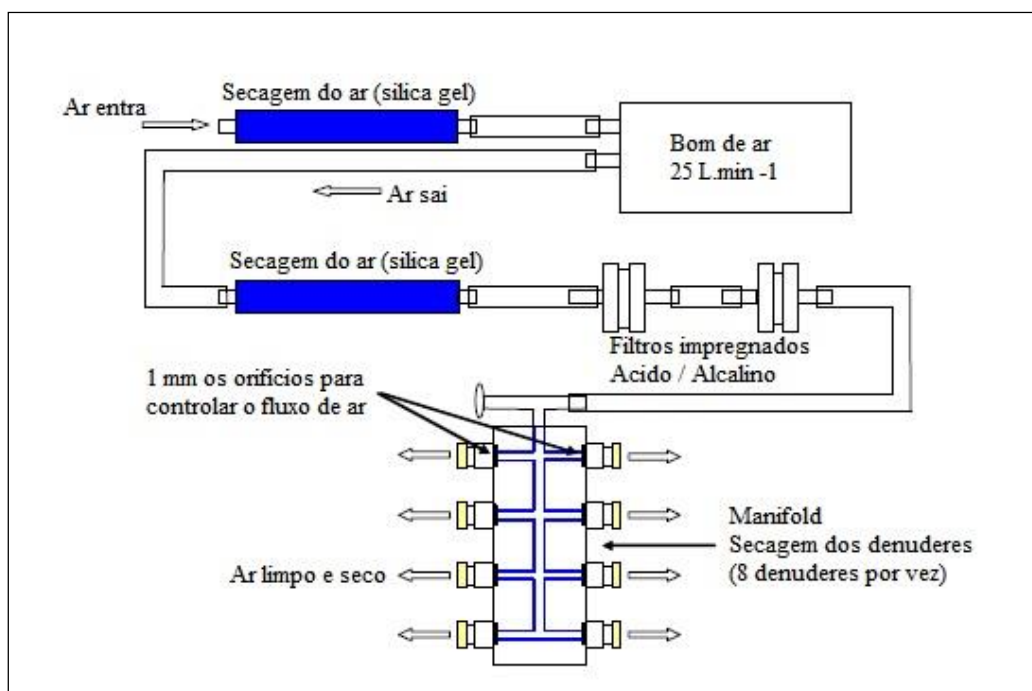


Figura 6: Esquema de montagem do sistema de secagem. Fonte: SUTTON (2007).



Figura 7: Sistema de secagem montado na capela. Fotografia: Crispim S.P. (2013)

O sistema de secagem dos denuderes deve ser instalado no interior de uma capela dedicada a esse procedimento para evitar a contaminação do material.

### 3.2 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, desta forma eles descritos de forma distinta.

#### 3.2.1 Procedimento para extração do material caráter ácido

- i) Denuder: Desmontar o sistema, tampar as extremidades dos denuderes, colocar em estantes de tubo de ensaio. Adicionar 3 ml de água purificada nos tubos de 10cm, e 5 ml nos tubos de 15 cm, tampar novamente certificando-se 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, logo após transferir toda amostra para potes de polietileno, repetir-se esta etapa novamente com o denuder de 10 cm e depois de finalizado acondicionar a temperaturas de 4°C até serem analisados.
- ii) Filtro: Com o auxílio de uma pinça retirar os filtros do suporte colocar em um pote de polietileno, adicionar 4 ml de água purificada. Tampar o frasco e identifica-lo e deixar em repouso por 1 h e 15 minutos. Logo após realizar a retirada do filtro de dentro do frasco 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 para evitar contaminação do material coletado.

### 3.2.2 Procedimento para extração do material caráter básico

- i) Denuder: Repetir o mesmo procedimento usado para extração do material ácido, porém a solução extratora utilizada é a solução de Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ), 0,05 ml para 100 ml de solução (0,05%  $H_2O_2$ ).
- ii) Filtro: Repetir o mesmo procedimento usado para extração do material ácido, porém a solução extratora é uma 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.

### 3.3 Procedimento para descontaminação do material após a coleta

Denuderes de vidro: remover as etiquetas, mergulhar em solução de Extran 10% por 24 horas, enxaguar três vezes com água destilada e água purificada. Retirar o excesso de água colocar em um béquer e levar 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 água purificada. 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.

#### 4 ANÁLISES QUÍMICAS E A INSTRUMENTAÇÃO

Há diversas técnicas que podem ser usadas para analisar o extrato aquoso das coletas, podendo ser por desorção térmica, colunas capilares, detectores seletivos de massa, cromatografia gasosa, injeção em fluxo. No entanto a que está sendo usada é cromatografia líquida de íons, aplicando-se as seguintes condições analíticas para análise.

- i) Ânions: coluna cromatográfica Metrosep A Supp 5 250/4.0, com supressão química, volume de injeção de 10 $\mu$ L, fluxo: 0,7ml /min, pressão da bomba de 4,5 MPa, temperatura de 25°C, tempo de análise de 37 minutos e o eluente utilizado foi 3,2 mM de Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e 1,0 mM de Carbonato Ácido de Sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).
- ii) Cátions utiliza-se uma coluna cromatográfica Metrosep C 6 - 250/4.0, com volume de injeção 300,42 $\mu$ L, fluxo:0,9 ml/min pressão da bomba de 9,86 MPa, temperatura de 25°C, tempo de análise de 35 minuto e o eluente usado foi 2,0 mM de Ácido Dipicolínico e 2,0 mM de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

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

Tabela 1: Concentrações dos padrões utilizados.

| Íons    | Espécie Química    | Concentração dos Padrões ( $\mu\text{M}$ ) |      |       |       |       |
|---------|--------------------|--|------|-------|-------|-------|
|         |                    | P1   | P2   | P3    | P4    | P5    |
| Cátions | $\text{Na}^+$      | 10,0                                       | 50,0 | 100   | 505,5 | 1002  |
|         | $\text{NH}_4^+$    | 5,00                                       | 25,0 | 50,0  | 252,5 | 501,0 |
|         | $\text{K}^+$       | 1,00                                       | 5,00 | 10,0  | 50,5  | 100,2 |
|         | $\text{Ca}^{+2}$   | 1,00                                       | 5,00 | 10,00 | 50,5  | 100,2 |
|         | $\text{Mg}^{+2}$   | 1,00                                       | 5,00 | 10,0  | 50,5  | 100,2 |
| Ânions  | $\text{Cl}^-$      | 11,0                                       | 56,0 | 110   | 555,5 | 1102  |
|         | $\text{NO}_3^-$    | 4,00                                       | 20,0 | 40,0  | 202,0 | 400,8 |
|         | $\text{SO}_4^{-2}$ | 2,50                                       | 12,5 | 25,0  | 126,3 | 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. 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. As amostras enviadas pelo programa (a cada seis meses) são utilizadas para validação das curvas de calibração.

A instrumentação utilizada até o momento para a montagem do sistema está descrita na tabela 2, essa tabela fornece as marcas e especificações de material empregado como guia para futuras montagens. Durante o desenvolvimento deste sistema houveram muitos problemas com fornecedores e qualidade. 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 bombas, 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.

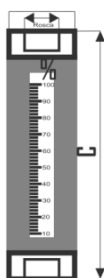
Tabela 2 – Instrumentos e materiais utilizados na montagem do sistema SAAD

**Itens**

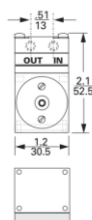
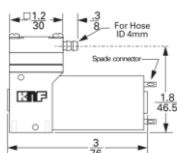


**Especificações**

Medidor de Gás Diafragma  
 Marca: LAO Indústrias  
 Modelo: G 1,6 Linha Residencial  
 Vazão Max.: 2,5 m<sup>3</sup>/h  
 Vazão Min.: 0,016 m<sup>3</sup>/h  
 Pressão Max.:50 kPa



Rotâmetro  
 Marca: Blaster  
 Modelo: BL 14  
 Pressão Máxima: 10kgf/cm<sup>2</sup>  
 T=21 °C  
 Faixa de vazão: 0,15~1,5L/H  
 C = 140 mm L = 38 mm

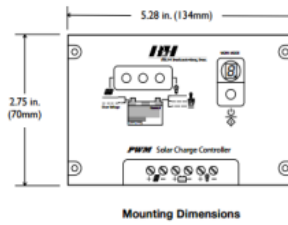
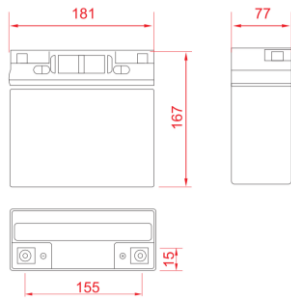


UNMP830 DC

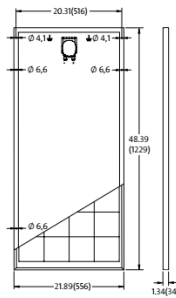
Bomba  
 Marca: KNF Neuberger  
 Modelo: UNMP830KNDC  
 Volt: 12 DC  
 Fluxo máximo: 3,1 L/m  
 Vida útil: 10.000 horas/ aprox. 1 ano



Bateria  
 Marca: UNIPOWER  
 Modelo: UP 12180  
 Tensão Nominal: 12V  
 Capacidade Nominal: 18 Ah



Controlador de carga solar  
 Marca: PWM  
 Volt: 12V/24V



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



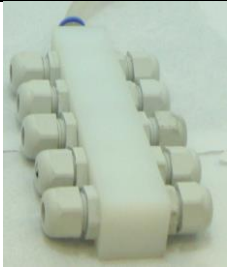
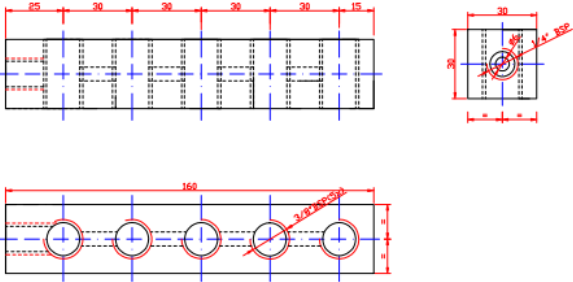








Montagem do sistema dentro do abrigo.


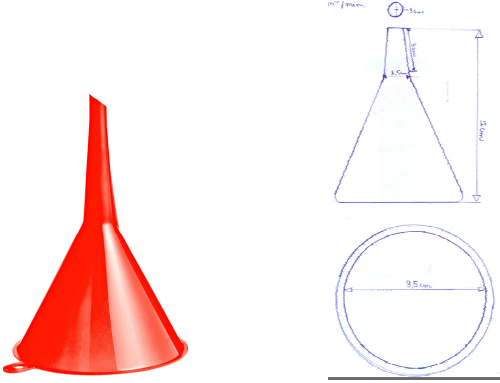


Montagem completa em Campo

|   |   |
|---|---|
|    | <p>Bomba de alto vácuo de pistão isento de óleo, utilizada no sistema de secagem dos denuderes.</p> <p>Marca: Biomec<br/> Modelo: ECO 740<br/> Vácuo Max.:740 mm Hg<br/> Potência: 85w<br/> Dimensões máx. em mm:<br/> CxLxA (230x150x207)</p>  |
|   | <p>Capela de Exaustão de Gases para uso exclusivo na montagem de denuderes e filtros</p> <p>Marca: Speencer<br/> Modelo: SP80N<br/> Iluminação interna: lâmpada fluorescente de 25W<br/> Exaustor centrífugo siroco em conjunto com motor FS30 de 25W,<br/> Vazão máx.: 250m<sup>3</sup>/h.<br/> Dimensões (L x P x A) :<br/> 800x600x900mm</p> |
|  | <p>Balança Analítica de uso geral</p> <p>Marca: Shimadzu<br/> Modelo: AUW 220D;<br/> Capacidade: 220g/82g;<br/> Precisão 0,00001g<br/> Legibilidade: 0.1 mg/0.01 mg;<br/> Diâmetro do prato: 80 mm.</p>   |

|   |   |
|---|---|
| <br> | <p>Peça de secagem dos denuderes.</p>   |
|    | <p>Adaptação Tipo: Prensa Cabo<br/> BPS 3/8<br/> Marca: Steck<br/> Código: S851Cl<br/> Material Termoplástico auto<br/> extinguível (Poliamida 6.6)</p> |
|    | <p>Frasco de vidro com duas saídas<br/> para sistema a vácuo.</p>   |

|   |  |
|---|--|
|    | <p>Pipetador "Pi-pump"<br/>         Marca Plastbio.<br/>         Modelo HS-YL.<br/>         Para volumes até 25ml.</p>         |
|   | <p>Pinça de Aço.<br/>         Tipo: Ponta reta<br/>         Tamanho: 12 cm.</p>  |
|  | <p>Frascos de Polietileno de alta densidade.<br/>         Volume: 50 ml.</p>   |
|  | <p>Filtros de Celulose<br/>         Whatman No1 (1001-325)<br/>         com 25 mm de diâmetro (poro médio: 11 micrometros)</p> |

|  |   |
|--|---|
|   | <p>Porta filtros Millipore<br/>Tipo M000025A0 A<br/>25 mm.</p>                                    |
| <p>Utilizar mangueiras (tubos) de silicone 8,5 mm DI e 1,75 mm espessura de parede<br/>Podem ser necessários também:<br/>9 mm DI 2 mm espessura<br/>6 mm DI 2 mm espessura<br/>4 mm DI 2 mm espessura<br/>Buscar um de boa qualidade para não colar nas paredes externas dos denuderes</p> | <p>Encontrado no comércio de plásticos/borrachas específicos</p>                                  |
|    | <p>Funil de Plástico Polipropileno<br/>Tipo: Reto<br/>Diâmetro da boca aproximadamente 95 mm.</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.**

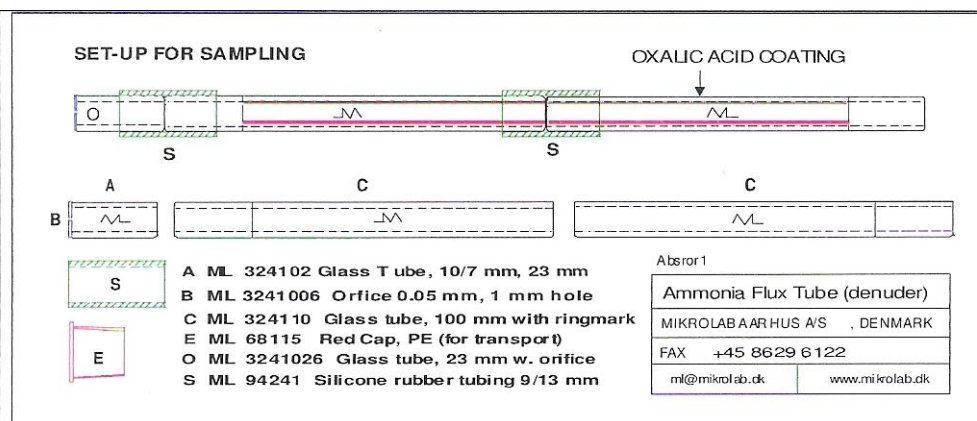
PTFE tube = for developing laminar flow in denuder sampling for HNO3.

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

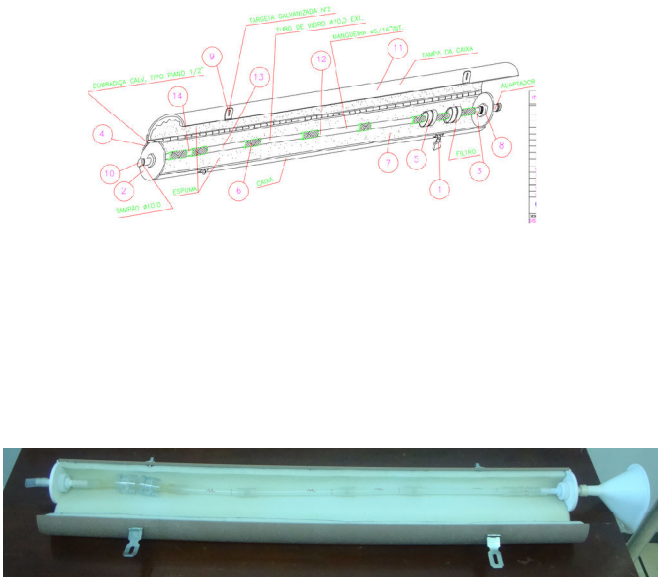

Surface area can also be increased by treating the glass tubes with Hydrofluoric acid (HF), but Mikrolab does not do HF pre-treatment of glass tubes.

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              |                           |       |      |      |      |      |

|   |   |
|---|---|
|    | <p>Estojo do sistema<br/> Material: Pvc<br/> Dimensões:<br/> Diâmetro interno: 75 mm<br/> Altura: 900mm</p>   |
|  | <p>1) Conexão Pneumática Reta Rápida fêmea rosca 1/4, mangueira 10 mm Bsp<br/> Marca: Conecfit Pcf 10G02</p> <p>2) Conexão Pneumática Reta Rápida macho rosca 1/4, mangueira 10 mm Bsp<br/> Marca: Conecfit Pcf 10G02</p> <p>3) Conexão Emenda Diâmetros diferentes.<br/> 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<br/> Marca: Conecfit Pcf 10G02<br/> (idem imagem 2)</p> |

|   |   |
|---|---|
|  | <p>Válvula reguladora de fluxo de linha.<br/>Utilizada quando o fluxo esta maior que o trabalhado (0,3 – 0,4 L/min)</p> |
|---|---|



## 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 1, onde  $C_i$  é a concentração amostrada,  $C_b$  é a concentração do branco e  $V$  é o volume da solução extratora:

$$C_g = (C_i - C_b) \cdot V_{ext} \quad (1)$$

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

$$G_i = C_g / V_i \quad (2)$$

Onde:

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

Concentração total do gás de interesse na atmosfera é então dada pela expressão 3, abaixo:

$$G_t = G_i (\text{denuder1}) + G_i (\text{denuder 2}) \quad (3)$$

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 4:

$$\text{Eficiência \% } E_f = (1 - (C_g D_2 / C_g D_1)) \cdot 100 \quad (4)$$

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 a devem ser corrigidas para captura incompleta do gás reativo (amônio, cloreto, nitrato e sulfato) pelo denuder duplo. Determinada através da equação 5:

$$G_{i(\text{gas corrig.})} = G_i(D_1) * [ 1 / (1 - G_i D_2 / G_i D_1) ] \quad (5)$$

## **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<sup>-1</sup> 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.; ALDER, J. F. Denuder tubes for sampling of gaseous species. a review. **Analyst**, v.114, n.7, p.759-769, 1989.
- FERM, M. Method for determination of atmospheric ammonia. **Atm. Environ.**, v.13, p.1385 – 1393, 1979.
- FERM, M.; SVANBERG, P-A. Cost efficient techniques for urban and background measurement of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Atmos. Environ.**, v.32, n. 8, 1377-1381, 1998.
- PALMES, E.D. Development and application of diffusional sampler for NO<sub>2</sub>. **Atmos. Inter.**, v. 5, p. 97-100, 1981.
- 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, p.145-156, 2001.  
Disponível em:  
<<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013138601753#page-1>.
- TANG, Y.S.; POSKITT, J. **User Instructions for the CEH-ALPHA samplers**. CEH, August, 2010. 4p.
- TANG, Y.S.; SIMMONS, I. **DELTA system components**. Edimburgo: Centre For Ecology & Hidrology, 2009.10p.
- TANG, Y.S.; 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>**. Edimburgo: Centre for ecology & hydrology edinburgh research station bush estate penicuik midlothian EH26 0QB Scotland February. 2007. 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.; HANSEN, 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. European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.133, p.183–195, 2009.
-