

USO DE DENUDERES PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS NA ATMOSFERA: ESPÉCIES REATIVAS DE NITROGÊNIO

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Amanda da Silva Santos (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)
amanda.santos@inpe.br

Dra. Maria Cristina Forti (CCST/ INPE, Orientadora)
cristina.forti@inpe.br

Julho 2017

RESUMO

Neste trabalho, iniciado em Agosto de 2016, foi realizado um estudo para calibração de denuderes utilizados para amostragem de espécies reativas de nitrogênio em sua forma gasosa (HNO_3 , HONO e NH_3). A calibração é necessária para que as amostragens forneçam resultados de concentração atmosférica das espécies de interesse, de forma precisa, auxiliando nos requisitos de qualidade. O objetivo específico deste estudo é desenvolver protocolos de calibração de denuderes, específicos para amostragens atmosféricas, com ênfase no estudo das espécies inorgânicas reativas de nitrogênio tanto na fase gasosa como na fase particulada. O método empregado teve como base a captura de gases na atmosfera da câmara de calibração, utilizando-se denuderes, impregnados com uma solução absorvedora das espécies de interesse. Realizou-se a montagem de um sistema de calibração composto por uma câmara, onde é bombeado o ar limpo com uma concentração conhecida do reagente específico, contendo denuder revestido com a solução específica. O Sistema serve para verificar se o sistema está capturando eficientemente as espécies químicas de interesse. A técnica empregada constituiu-se na construção de uma curva de calibração com base em concentrações conhecidas. Nesta primeira etapa, a comparação entre as curvas obtidas, com os reagentes utilizados (HCL, HNO_3 e NH_4OH), evidenciou que a escolha dos volumes de injeção não foi apropriada. Foi necessário modificar o volume da solução introduzida na câmara para 2 μL , 4 μL , 6 μL e 8 μL . Utilizando-se esses volumes para o NH_4OH verificou-se que a saturação do denuder em 8 μL ocorre na concentração entorno de 200 μM .

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1: Exemplo de curva de calibração	1
Figura 2: Foto da câmara de calibração; Autora: Amanda da S. Santos (22/09/2016)	3
Figura 3: Foto do Cromatografo gasoso; Autora: Amanda da S. Santos (20/03/2017) ...	6
Figura 4: Curva de calibração da solução padrão de HCl	7
Figura 5: Curva de calibração da solução padrão de HNO ₃	8
Figura 6: Curva de calibração da solução padrão de NH ₄ OH	9
Figura 7: Curva de calibração da solução padrão de NH ₄ OH (repetição 1)	10
Figura 8: Curva de calibração da solução padrão de NH ₄ OH (repetição 2)	11

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1: Valores obtidos para a calibração do HCl	7
Tabela 2: Valores obtidos para a calibração do HNO ₃	8
Tabela 3: Valores obtidos para a calibração do NH ₄ OH	8
Tabela 4: Valores obtidos para a calibração do NH ₄ OH (repetição 1)	10
Tabela 5: Valores obtidos para a calibração do NH ₄ OH (repetição 2)	11

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	1
2. MATERIAL E MÉTODO	2
2.1 Câmara de calibração	2
2.2 Preparação dos denuderes	3
2.2.1 Denuderes de caráter básico	3
2.2.2 Denuderes de caráter ácido	4
2.3 Preparação das soluções de calibração	4
2.4 Procedimento de amostragem	4
2.4.1 Amostragem do HCl e HNO ₃	4
2.4.2 Amostragem do NH ₄ OH	5
2.5 Análises químicas	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	6
4. CONCLUSÃO	12
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13

1. INTRODUÇÃO

Este estudo tem como base um sistema já em funcionamento denominado Sistema de Amostragem de Aerossóis por Denuder – SAAD que foi construído a partir de um sistema desenvolvido no Centro de Ecologia e Hidrologia de Edimburgo e que tem como base o método inicialmente proposto por Martin Ferm (1979). Este sistema utiliza um tubo de vidro para montar um denuder no qual, por difusão, as espécies gasosas de interesse, ao atravessá-lo são adsorvidas em seu revestimento interno as quais são, posteriormente, extraídas e analisadas.

A calibração do sistema, é necessária para verificar se o mesmo está capturando eficientemente as espécies químicas de interesse. O conjunto de calibração é composto por uma câmara, através da qual é bombeado o ar limpo com uma concentração conhecida do reagente de interesse. Dentro dessa câmara é introduzido o denuder revestido com a solução absorvedora da espécie de interesse. Neste estudo, os reagentes a serem utilizados serão HCl, HNO₃ e NH₄OH, com o objetivo de desenvolver protocolos de calibração dos denuderes, específicos para amostragens atmosféricas, com ênfase no estudo das espécies inorgânicas reativas de nitrogênio na fase gasosa. Para atingir esse objetivo, são injetadas na câmara de calibração, as espécies de interesse, variando-se as concentrações; desta forma, é possível traçar uma curva de calibração com quatro pontos como exemplificado na figura 1. A confiabilidade dos resultados obtidos com o sistema descrito depende de uma boa calibração dos componentes.

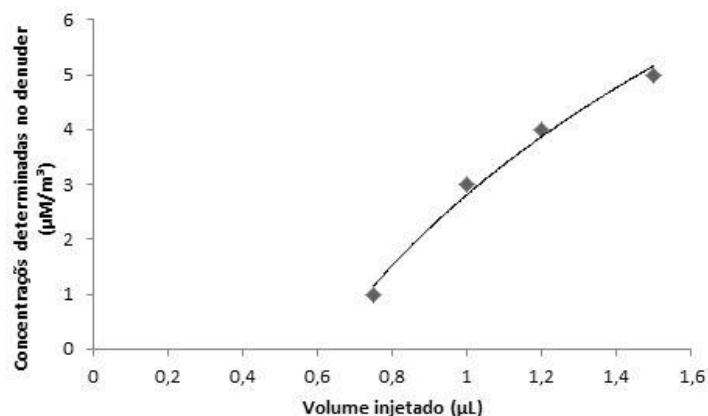


Figura 1: Exemplo de curva de calibração

2. MATERIAL E MÉTODO

Neste item, é descrito o material e os métodos empregados para a construção das curvas de calibração. Descreve-se, em primeiro lugar a câmara utilizada e em seguida os procedimentos de medidas.

2.1 Câmara de calibração

Foi realizado a montagem de uma câmara no laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologia (LAQUATEC) no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos. A câmara serve para verificar se o sistema está capturando eficientemente as espécies químicas de interesse.

Na figura 2, apresenta-se o sistema de calibração composto por:

1. Mangueiras para fazer as ligações e capturar o ar atmosférico;
2. Dois tubos de vidro, um contendo carvão com a função de filtrar as impurezas (1) e o outro a sílica em gel com a função de absorver a umidade (2);
3. Um kitassato para a injeção dos reagentes com volume definido (3);
4. Denuder para a adsorção das espécies de interesse (4);
5. Rotâmetro para controlar o fluxo, que deve ser entre 3 L/min e 4 L/min (5)
6. Uma bomba de diafragma para bombear o ar limpo (6).



Figura 2: Foto da câmara de calibração; Autora: Amanda da S. Santos (22/09/2016)

2.2 Preparação dos denuderes

Após a montagem da câmara efetuou-se a preparação dos denuderes. Entretanto, antes de utilizá-los, é necessário realizar uma pré-limpeza, para em seguida, prosseguir na preparação do revestimento.

2.2.1 Denuderes de caráter básico

O revestimento do denuder para a captura de íons Cl^- e NO_3^- , é de caráter básico (NaOH). Para a pré-limpeza dos tubos, foi utilizado uma solução desengordurante de Ácido nítrico 1M (v/v).

O revestimento para captura da fase gasosa foi preparado com uma solução de hidróxido de sódio 1% (m/v) e glicerina 1% (m/v) em metanol. Esta solução foi armazenada em um frasco de vidro com tampa para minimizar a evaporação do metanol e evitar contaminação do ar ambiente. Em seguida, conectou-se um lado do denuder a um pipetador, sugando-se, manualmente, a solução, cuidando-se para o revestimento fosse uniforme em todo o interior do tubo, após esse procedimento o tubo foi conectado ao sistema de secagem por um tempo de 5 a 7 minutos. (FORTI et al, 2016).

2.2.2 Denuderes de caráter ácido

O revestimento do denuder para a captura de NH_3 , é de caráter ácido utilizando-se uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 5% (m/v) em metanol. Para a pré-limpeza desses tubos, foi utilizado uma solução desengordurante de Hidróxido de Sódio 0,05% (m/v). Detalhes desse procedimento é encontrado em FORTI et al. (2016).

2.3 Preparação das soluções de calibração

Os gases HCl e HNO_3 foram retirados com seringa diretamente dos frascos com a solução na concentração de 37% e 69%, respectivamente. Com o gás NH_4OH foi preparado uma solução de 1 molar em um balão volumétrico de 50 ml, foi utilizado no primeiro experimento uma seringa de 5 μL para a injeção dos volumes (0,75 μl , 1,00 μL , 1,25 μL e 1,50 μL) dos gases no kitassato e no segundo experimento foi utilizado uma pipeta para a injeção dos volumes (2 μL , 4 μL , 6 μL e 8 μL).

2.4 Procedimento de amostragem

As amostras foram preparadas diariamente no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos (entre Agosto de 2016 a Julho de 2017) no laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologia (LAQUATEC). As amostras foram obtidas utilizando-se o sistema de calibração dos denuderes.

2.4.1 Amostragem do HCl e HNO_3 :

Utilizando as soluções de HCl e HNO_3 , os experimentos foram realizados em três etapas:

- Primeira etapa: Preparou-se um branco, passou-se o ar limpo no sistema ligado durante duas horas;
- Segunda etapa: Injetou-se a solução do gás direto do frasco no kitassato com auxílio de uma pipeta, com o sistema desligado e fechado;

- Terceira etapa: Amostragem - passou-se a solução gasosa por duas horas com o sistema ligado;

Após estas etapas, foi realizado o procedimento de extração do Cl^- e NO_3^- com 5 ml de solução de Peróxido de Hidrogênio a 0,05%, em seguida essas soluções foram congeladas para posterior análise. A quantificação foi feita em um cromatógrafo de íons da marca Metrohm.

2.4.2 Amostragem do NH_3 :

Utilizando a solução de NH_4OH (que será transformado em NH_3), o experimento foi realizado em quatro etapas:

- Primeira etapa: Preparou-se um branco, passou-se o ar limpo no sistema ligado durante duas horas;
- Segunda etapa: Injetou-se a solução do gás direto do frasco no kitassato com auxílio de uma pipeta, com o sistema desligado e fechado;
- Terceira etapa: Estabilização - Esperou-se quatro horas e meia para a estabilização com o sistema fechado;
- Terceira etapa: Amostragem - passou-se a solução gasosa por duas horas com o sistema ligado;

Após essas etapas foi realizado o procedimento de extração do NH_4^+ (redução do NH_3) com 6 ml de água purificada, em seguida essa solução foi congelada para posterior análise. A quantificação foi feita em um cromatógrafo de íons da marca Metrohm.

2.5 Análises químicas

Os íons foram analisados no laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologia (LAQUATEC) no INPE utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de íons com um equipamento 850 Professional IC Metrohm (Figura 4) com detector de condutividade elétrica. A mistura das espécies é separada pela técnica de cromatografia, através de análises físico-químicas. A separação ocorre em duas fases, sendo a primeira fase estacionária e a segunda móvel, fluindo em uma determinada direção. (Forti e Alcaide, 2011a, 2011b).



Figura 3: Foto do Cromatografo gasoso; Autora: Amanda da S. Santos
(20/03/2017)

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas tabelas (1, 2, 3, 4 e 5) apresentam-se os valores das concentrações encontradas para as calibrações utilizando-se HCl, HNO₃ e NH₄OH, respectivamente.

Tabela 1: Valores obtidos para a calibração do HCl

Ácido Clorídrico	
Volumes injetados (µL)	Concentração (µM/m ³)
0,75	1,090
1,00	13,61
1,25	21,33
1,50	256,3

Curva de calibração - HCl

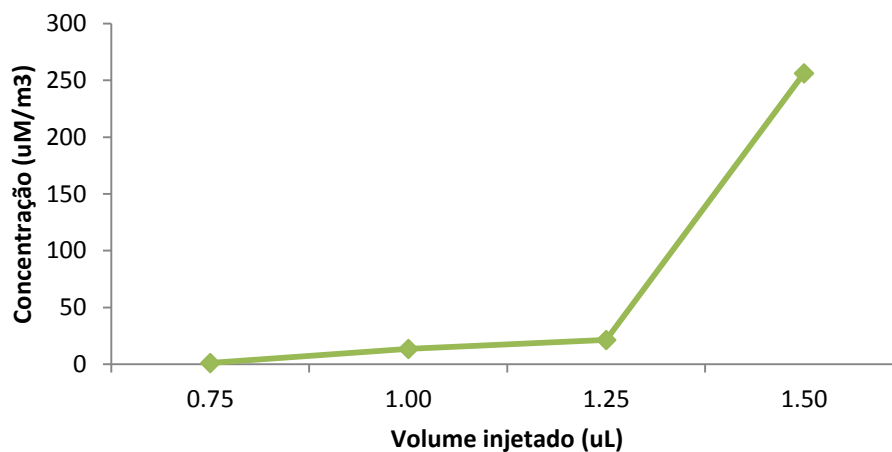


Figura 4: Curva de calibração da solução padrão de HCl

Tabela 2: Valores obtidos para a calibração do HNO₃

Ácido Nítrico	
Volumes injetados (μL)	Concentração (μM/m³)
0,75	3,273
1,00	9,329
1,25	22,42
1,50	1,056

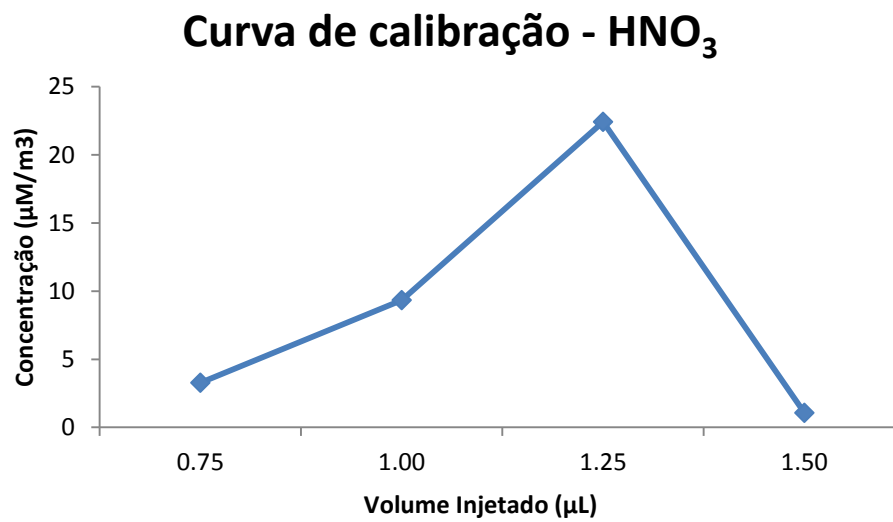


Figura 5: Curva de calibração da solução padrão de HNO₃

Tabela 3: Valores obtidos para a calibração do NH₄OH

Hidróxido de Amônio	
Volumes injetados (μL)	Concentração (μM/m³)
0,75	0,484
1,00	1,916
1,25	0,000
1,50	2,424

Curva de calibração - NH₄OH

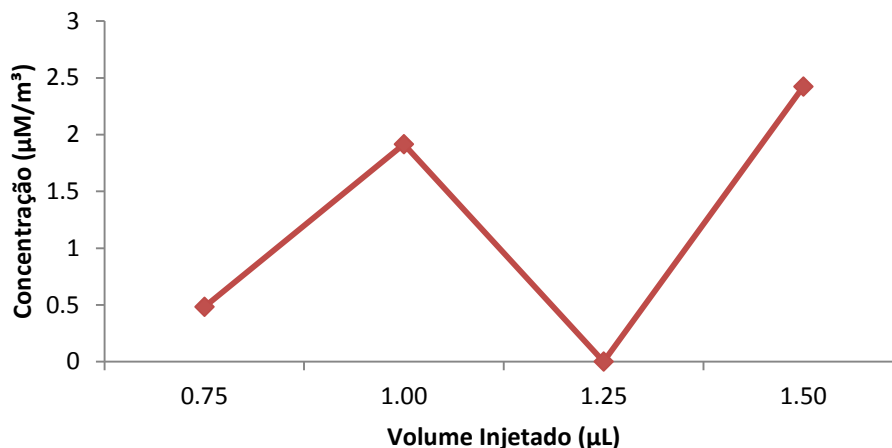


Figura 6: Curva de calibração da solução padrão de NH₄OH

As curvas obtidas (Figuras 2, 3 e 4) apresentaram o padrão de variação muito alto. Para o HCl e HNO₃, como o volume injetado foi muito baixo, optou-se por não realizar a etapa de estabilização. As curvas das Figuras 2, 3 e 4 evidenciam que a escolha dos volumes de injeção não foi apropriada.

Para a calibração com solução de NH₄OH realizou-se a etapa de estabilização na amostragem. Além disso, as injeções com NH₄OH foram feitas em duplicata, a fim de verificar a precisão da seringa. Foi possível concluir que o volume injetado, apesar do nível de precisão da seringa, não foi reprodutivo.

A partir desses resultados, o experimento foi realizado em duplicata com o aumento do volume da solução de NH₄OH, obtendo-se os resultados apresentados nas tabelas 4 e 5 e nas figuras 7 e 8.

Tabela 4: Valores obtidos para a calibração do NH₄OH (repetição 1)

Hidróxido de Amônio	
Volumes injetados (μL)	Concentração (μM/m³)
2,00	53,60
4,00	127,4
6,00	233,7
8,00	245,3

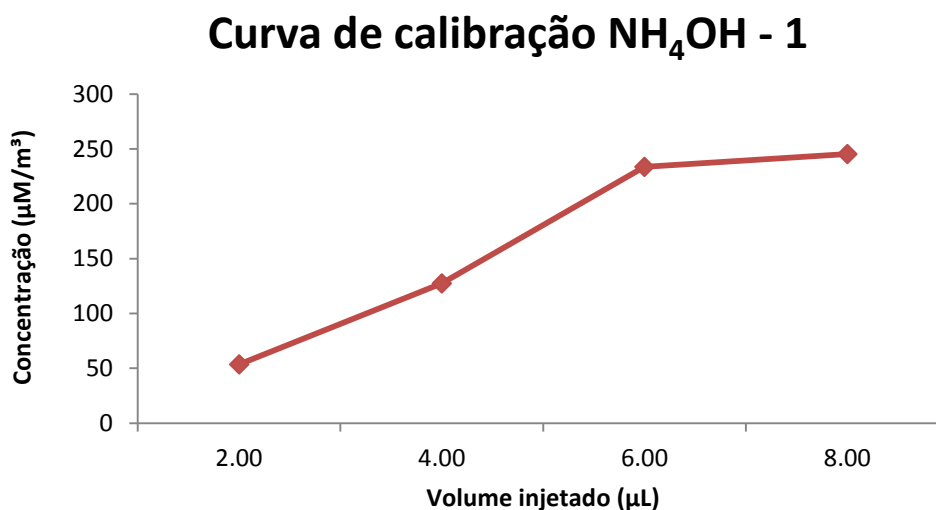


Figura 7: Curva de calibração da solução padrão de NH₄OH (repetição 1)

Tabela 5: Valores obtidos para a calibração do NH₄OH (repetição 2)

Hidróxido de Amônio	
Volumes injetados (μL)	Concentração (μM/m³)
2,00	50,38
4,00	144,9
6,00	225,8
8,00	231,8

Curva de calibração NH_4OH - 2

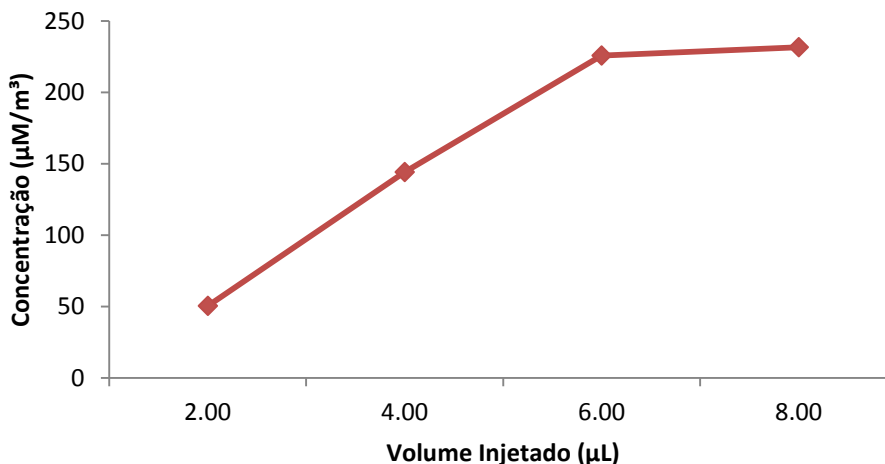


Figura 8: Curva de calibração da solução padrão de NH_4OH (repetição 2)

Esses resultados evidenciam que com a injeção de um volume maior da solução de NH_4OH obteve-se curvas (Figura 7 e 8) de calibração de acordo com a teoria. Desta forma, pode-se concluir que, com a injeção de 8 μl de NH_4OH , a concentração de saturação é aproximadamente 200 μM , o que corresponde ao valor máximo da quantidade desse íon que é adsorvido no denuder indicando que esse tipo de sistema não pode ser utilizado, por longo período de tempo em atmosferas com concentrações no entorno desse valor.

A partir desses procedimentos, na próxima etapa, será efetuada a repetição do teste com NH_4OH , com volumes de 2,00 μL , 4,00 μL , 6,00 μL , 8,00 μL para obtenção dos desvios padrão das medidas, com três curvas de calibração, e estabelecimento dos valores de saturação dos denuderes. Após esta etapa, será praticado a realização de testes análogos aos realizados com o NH_4OH para o HCl e HNO_3 . Além disso, será realizado um estudo para o estabelecimento de protocolo para calibração do SO_2 .

4. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o sistema de calibração foi adequado para a adsorção da amônia. A partir de vários testes experimentais, foi obtido o resultado esperado com a solução de hidróxido de amônio. De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que, foi necessário a modificação do volume da solução introduzida na câmara para 2 μL , 4 μL , 6 μL e 8 μL . A partir das alterações dos volumes, verificou-se que em 8 μl de volume de injeção, a saturação do denuder ocorre na concentração entorno de 200 μM , ou seja, atinge a capacidade máxima de adsorção.

Entretanto, este trabalho deverá ser continuado para permitir a obtenção de mais curvas para o NH_4OH e das curvas de calibração para o HCl e HNO_3 , com objetivo de adquirir os desvios padrão das medidas, com três curvas de calibração, e estabelecimento dos valores de saturação dos denuderes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ferm, M. Method for determination of atmospheric ammonia. **Atmospheric Environment**, v. 3, p. 1385–1393, 1979.

FORTI, M. C., et al. **Sistema de amostragem atmosférica com base em denuderes: Protocolo de montagem, instalação, amostragem, preparação e análise de denuderes e filtros**. São José dos Campos: INPE, 2016 v.1, 50 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.05.17.38-MAN).

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

FORTI, M. C., et al. **Manual de procedimentos de cromatografia iônica do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011(b). v. 1, 52 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.41-MAN).

Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ77E>.