



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**



**MARCO AURÉLIO OLIVEIRA LIMA**

**DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PASSIVO PARA  
AMÔNIA NA ATMOSFERA**

**SALVADOR-BAHIA  
ABRIL/2011**

MARCO AURÉLIO OLIVEIRA LIMA

DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PASSIVO PARA  
AMÔNIA NA ATMOSFERA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Vânia Palmeira Campos

SALVADOR-BAHIA  
ABRIL/2011

Sistema de Bibliotecas da IQ/UFBA

Lima, Marco Aurélio Oliveira.  
Desenvolvimento de amostrador passivo para amônia na atmosfera / Marco Aurélio Oliveira  
Lima. - 2011.  
100 f. : il.

Inclui anexo.

Orientadora: Profª. Drª. Vânia Palmeira Campos.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2011.

1. Análise do ar. 2. Monitoramento ambiental. 3. Amônia. I. Campos, Vânia Palmeira. II.  
Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 504.3:543.26  
CDU - 504

TERMO DE APROVAÇÃO

**MARCO AURÉLIO OLIVEIRA LIMA**

DESENVOLVIMENTO DE AMOSTRADOR PASSIVO PARA AMÔNIA NA  
ATMOSFERA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química,  
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profª. Dra. Lícia Passos dos Santos Cruz



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

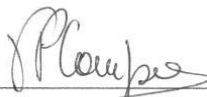
Profª. Dra. Marta Valéria de Almeida Santana Andrade



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade do Estado da Bahia

Profª. Dra. Vânia Palmeira Campos - Orientadora



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 08 de abril de 2011.

Aos meus pais, Adroaldo e Perpétua, e Charles, meu irmão, que contribuíram para minha formação pessoal e profissional e que sempre me apoiaram nas minhas escolhas.

A Beth, grande amor da minha vida, pelo carinho, companheirismo, rumo e luz.

Ao inesquecível amigo, Mauro Agildo, pela vontade e alegria de viver.

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades,  
lembrai-vos de que as grandes coisas do homem  
foram conquistadas do que parecia impossível.

Charles Chaplin

## AGRADECIMENTOS

O meu sincero agradecimento aqueles que muito contribuíram para a realização deste trabalho:

Primeiramente a Deus por ter me concedido a vida, saúde, e força durante este trabalho.

Prof<sup>a</sup> Dra Vânia Palmeira Campos, minha orientadora querida, pela amizade, críticas, por todos os ensinamentos.

Prof<sup>a</sup> Dra Lícia Passos dos Santos Cruz pelo apoio e esclarecimentos.

A equipe do LAQUAM em especial a: Beth, Juliana, Jacqueline, Tadeu, Aline, Jorge e Carol, pelo apoio imprescindível.

Elizabeth da Rocha Couto, coordenadora da Área de Monitoramento do Ar da Cetrel, por permitir a utilização das estações de monitoramento de ar para exposição dos amostradores passivos e disponibilizar os dados meteorológicos e dos analisadores contínuos destas estações durante o período de amostragem.

Eduardo Fontoura, gerente de Monitoramento e Laboartório da Cetrel, pelo reconhecimento desse estudo e autorização para uso das estações e dados de monitoramento.

Washington Lima, técnico de monitoramento da Cetrel, pelo apoio nas amostragens.

Aos colegas da Gerdau S.A, por compreender a busca dessa realização e incentivar meu crescimento profissional.

Prof<sup>a</sup> Dra Zenis pelo apoio e ajuda ao ceder (pós incêndio do Instituto de Química) espaço no seu laboratório para o desenvolvimento da parte experimental.

Professores Sérgio Ferreira e Maria das Graças Korn por permitirem acesso aos laboratórios de analítica nos finais de semana para o uso do espectrofotômetro.

Todos meus amigos que me apoiaram e entenderam minhas ausências.

E a todos que não foram citados, mas que contribuíram para a realização desse estudo.

## RESUMO

Este estudo teve como principal objetivo desenvolver um amostrador passivo para monitoramento de amônia na atmosfera. A configuração do amostrador passivo (AP) desenvolvido minimiza problemas de turbulência do ar e outras interferências de amostragem: um cilindro de polietileno (21 x 12 mm), fechado no fundo, com uma tela de aço inox (0,08 x 0,125 mm) adaptada na entrada de ar seguida por um filtro de teflon. Após o caminho de difusão (12 mm), encontra-se um filtro (celulose) impregnado com reagente apropriado ( $C_2H_2O_4$ , ácido oxálico;  $C_6H_8O_7$ , ácido cítrico, solução a 0,3 %) para fixar  $NH_3$  gasosa difundida. Após reação com a solução ácida, a concentração de amônia fixada no filtro foi medida por espectrofotometria molecular Visível ( $\lambda = 630$  nm). O desempenho do amostrador passivo foi avaliado em campo a partir de medidas simultâneas com analisador contínuo para amônia em áreas sob influência industrial próximas ao Pólo Industrial de Camaçari, onde os amostradores passivos foram expostos em estações da Rede de Monitoramento de Ar da Cetrel: Gravatá em Camaçari, Leandrinho em Lamarão do Passé e Concórdia em Dias D'Ávila. Testes para avaliação das soluções absorvedoras utilizando três ácidos (oxálico, cítrico e fosfórico) foram desenvolvidos em diferentes períodos de exposição (1, 3 e 7 dias). As medidas com o AP proposto revelaram exatidão variando entre 2,4 a 13 % usando ácido cítrico como reagente no meio absorvedor, em períodos de exposição até 3 dias, e entre 1,3 a 12% para ácido oxálico com exposição de 7 dias. A precisão das medidas feitas usando conjuntos de 3 a 6 amostradores variou de 6,6 a 16% para o ácido cítrico (tempo de exposição até 3 dias) e de 2,8 a 19% para o ácido oxálico (tempo de exposição de 7 dias). Os limites de detecção para as medidas de  $NH_3$  na atmosfera utilizando o AP foram determinados como  $0,49 \mu g m^{-3}$  (0,71 ppb) para 1 dia de exposição usando ácido cítrico e  $0,071 \mu g m^{-3}$  (0,10 ppb) para 7 dias de exposição usando ácido oxálico, o que mostra sua adequação para medidas em atmosferas com concentração extremamente baixas como a de áreas remotas. A capacidade do amostrador passivo é de 159 e 227  $\mu g$  de  $NH_3$  utilizando-se ácido cítrico e ácido oxálico respectivamente, onde isso mostra que o AP pode ser usado também em ambientes de trabalho onde as concentrações são muitas vezes mais elevadas do que em ambientes externos.

Palavras-chave: amostrador passivo; monitoramento do ar; amônia.



## ABSTRACT

The main goal of this work is to develop a passive sampler for the monitoring of ammonia in the atmosphere. The configuration of the passive sampler developed (PS) minimizes problems related to air turbulence and other interference sampling: a cylinder of polyethylene (21 x 12 mm) closed at bottom with a stainless steel screen (0.08 x 0.125 mm), adapted at the entrance air followed by a teflon filter. After the diffusion path (12 mm), there is a filter (cellulose) impregnated with an appropriate reagent ( $C_2H_2O_4$ , oxalic acid,  $C_6H_8O_7$ , citric acid, 0.3% solution) to fix  $NH_3$  diffused gas. After reaction with the acid solution, the concentration of ammonia fixed in the filter was measured by molecular Visible spectrophotometry ( $\lambda = 630$  nm). The performance of the passive sampler was evaluated in field from simultaneous measurements with continuous analyzer for ammonia in areas under industrial influence located in the surroundings of the Industrial Complex of Camaçari, where passive samplers were exposed at stations of the Cetrel's Air Monitoring Network: Gravatá in Camaçari; Leandrinho in Lamarão do Passé and Concordia in Dias D'Avila. Tests to evaluate the absorbing solutions using three acids (oxalic, citric and phosphoric) were developed in different exposure periods (1, 3 and 7 days). The measures with the proposed PS showed accuracy ranging from 2.4 to 13% using citric acid as a reagent in the middle absorber in periods of exposure up to 3 days, and from 1.3 to 12% for oxalic acid with 7 days of exposure. The accuracy of the measurements made using sets of 3-6 samplers ranged from 6.6 to 16% for citric acid (exposure time up to 3 days) and 2.8 to 19% for oxalic acid (exposure time of 7 days). The detection limits for the ammonia measurements using the PS were determined as  $0.49 \mu g m^{-3}$  (0.71 ppb) for 1 day of exposure using citric acid and  $0.071 \mu g m^{-3}$  (0.10 ppb) for 7 days of exposure using oxalic acid, which shows its suitability for measurements in atmospheres with extremely low concentration such as remote areas. The capacity of the passive sampler is 159 and 227  $\mu g$  of  $NH_3$  using citric acid and oxalic acid respectively, where it shows that the PS can also be used in work environments where the concentrations are often higher than in external environments.

Keywords: passive sampler, air monitoring, ammonia.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01:	Representação do funcionamento de amostradores passivos: a) amostrador difusivo; b) amostrador por permeação	29
Figura 02:	Representação de um tubo de difusão	32
Figura 03:	Camada limite sobre a superfície de um amostrador passivo	35
Figura 04:	Esquema do amostrador passivo utilizado neste estudo	46
Figura 05:	Foto dos amostradores passivos para monitoramento de amônia na atmosfera	47
Figura 06:	Curva analítica de calibração típica utilizada na análise de amônio	50
Figura 07:	Descrição da área amostral e das estações de monitoramento utilizadas no estudo	56
Figura 08:	Topografia da Área de Influência do Pólo e seu entorno	57
Figura 09:	Climatologia dos ventos próximos à superfície (média de 30 anos) em: a) janeiro; b) abril; c) julho; d) outubro	58
Figura 10:	Exposição dos amostradores passivos para monitoramento de amônia na atmosfera na estação Leandrino (2011)	60
Figura 11:	Correlação entre medidas passivas de amônia utilizando ácido cítrico como meio absorvedor, exposição de 24 h, e com analisador contínuo na estação Leandrino, Lamarão do Passé (18-25/02/2011)	70
Figura 12:	Correlação entre medidas passivas de amônia utilizando ácido oxálico como meio absorvedor, exposição de 7 dias, e com analisador contínuo na estação Leandrino em Lamarão do Passé (19/02 a 26/03/2011)	71
Figura 13:	Correlação entre as concentrações de amônia na atmosfera com AP e a exatidão da medida, utilizando ácido cítrico e oxálico com períodos de exposição de 1, 3 e 7 dias, nas estações Leandrino, Condórdia e Gravatá	72
Figura 14:	Correlação entre as velocidades de vento e a exatidão da medida, utilizando ácido cítrico e oxálico com períodos de exposição de 1, 3 e 7 dias, nas estações Leandrino, Condórdia e Gravatá	73
Figura 15:	Concentrações médias de $\text{NH}_3$ medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo $\text{CNH}_3\text{S}_2$ ) e amostradores passivos (com ácido cítrico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 18-21/02/2011	77
Figura 16:	Concentrações médias de $\text{NH}_3$ medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo $\text{CNH}_3\text{S}_2$ ) e amostradores passivos (com ácido cítrico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 21-24/02/2011	78
Figura 17:	Concentrações médias de $\text{NH}_3$ medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo $\text{CNH}_3\text{S}_2$ ) e amostradores passivos (com ácido cítrico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 24-25/02/2011	79
Figura 18:	Concentrações médias de $\text{NH}_3$ medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo $\text{CNH}_3\text{S}_2$ ) e amostradores passivos (com ácido oxálico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 11-18/02/2011	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Medidas ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de vários locais no Brasil	20
Tabela 02: Medidas ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de outros locais no mundo	21
Tabela 03: Medidas de amônia (ppb) na atmosfera de vários locais no mundo utilizando amostragem passiva	42
Tabela 04: Preparação de padrões da curva padrão analítica e amostras extraídas dos filtros do amostrador passivo para análise de amônio por espectrofotometria Visível	51
Tabela 05: Identificação das estações de Monitoramento (RMA, Cetrel), parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados	55
Tabela 06: Avaliação dos reagentes como meio absorvedor de $\text{NH}_3$ através de medidas de campo com AP comparado com analisador contínuo AC32M com módulo $\text{CNH}_3\text{S}_2$ (Environnement S.A) na estação Gravatá em Camaçari (agosto-setembro, 2010)	63
Tabela 07: Avaliação dos reagentes como meio absorvedor de amônia através de medidas de campo com AP comparado com analisador contínuo AC32M com módulo $\text{CNH}_3\text{S}_2$ (Environnement S.A) na estação Gravatá em Camaçari (janeiro, 2011)	63
Tabela 08: Validação do amostrador passivo através de medidas de campo com amostrador passivo para $\text{NH}_3$ e comparação com analisador contínuo nas estações Leandrino e Concórdia (fevereiro, 2011)	66
Tabela 09: Desempenho do AP – Medidas de campo com amostrador passivo utilizando ácido cítrico como solução absorvedora de $\text{NH}_3$ e comparação com analisador contínuo nas estações Gravatá, Leandrino e Concórdia (agosto, 2010 a fevereiro, 2011)	68
Tabela 10: Desempenho do AP – Medidas de campo com amostrador passivo utilizando ácido oxálico como solução absorvedora de $\text{NH}_3$ e comparação com analisador contínuo nas estações Gravatá, Leandrino e Concórdia (agosto, 2010 a março, 2011)	69
Tabela 11: Efeito do tempo de estocagem sobre os amostradores passivos expostos para medidas de amônia na atmosfera na estação Leandrino, em Lamarão do Passé no período de 19/02 a 26/03/2011	75

## LISTA DE SIGLAS

AC	Analisador Contínuo
AIP	Área de Influência do Pólo Industrial de Camaçari
AP	Amostrador Passivo
CETREL	Empresa de Proteção Ambiental
CFC	Clorofluorcarbono
CONAMA	Conselho Nacional para Meio Ambiente
EPA	Agência de Proteção Ambiental
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MP	Material Particulado
NOx	Óxidos de Nitrogênio
RMA	Rede de Monitoramento do Ar
TRS	Compostos Reduzidos de Enxofre
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UR	Umidade Relativa
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis
WHO	Organização Mundial de Saúde
WMO	Organização Mundial de Meteorologia

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. CONCEITUAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Características e propriedades da amônia	23
2.2 Principais fontes de emissão de amônia	24
2.3 Mecanismos envolvidos com amônia na atmosfera	25
2.4 Amostragem passiva	28
2.4.1 Princípio do funcionamento dos amostradores passivos	29
2.4.2 Fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo	33
2.4.3 Meios de coleta em amostragem passiva	39
2.4.4 Amostragem passiva de amônia na atmosfera	40
3. METODOLOGIA APLICADA AO ESTUDO	44
3.1 Descrição do amostrador passivo de amônia	45
3.1.1 Procedimento de preparo dos amostradores passivos para monitoramento de amônia na atmosfera	46
3.2 Metodologia Analítica	48
3.2.1 Reagentes e vidraria para análise de $\text{NH}_4^+$ por Espectrofotometria Molecular	51
3.3 Metodologia Amostral	54
3.4 Avaliação das soluções absorvedoras de amônia	61
3.5 Validação do amostrador passivo de amônia em relação a parâmetros que afetam o seu desempenho	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Validação do desempenho do amostrador passivo para amônia	67
4.2 Exatidão e precisão do amostrador passivo para amônia	76
4.3 Condições limite de operação em função do nível de concentração atmosférica	80
4.4 Capacidade amostral do amostrador passivo proposto	80
5. CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS	96

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação mundial com a degradação da qualidade do ar tem sido crescente, e muitas pesquisas têm mostrado os impactos causados no meio ambiente e na saúde humana resultantes das emissões de grandes quantidades de gases e partículas potencialmente nocivos para a atmosfera. Por diferentes processos, os poluentes atmosféricos podem ser depositados sobre o solo, florestas ou corpos de águas superficiais, alcançando também os lençóis subterrâneos e, conseqüentemente, causando diversos danos aos ecossistemas (Desauziers, 2004 *apud* Cruz, 2007).

Sendo o ar um sistema heterogêneo de gases, partículas líquidas e sólidas, torna-se um desafio contínuo a amostragem de poluentes atmosféricos. Além disso, a emissão das espécies para a atmosfera está sujeita à dispersão, transporte, reações químicas e transformações físicas, como por exemplo, mudança de fase entre gasosa e particulada.

Segundo Santos (2000), os poluentes atmosféricos geralmente encontram-se em concentrações muito baixas devido à diluição e dispersão no ar, de modo que o método de amostragem deve ser o mais eficiente possível, ou seja, o ar amostrado deve ser representativo, o procedimento deve ser simples, de modo a poder ser utilizado em qualquer região, não devendo ocorrer perdas e/ou degradação da amostra durante a amostragem, o transporte e a análise.

O monitoramento de poluentes atmosféricos tradicionalmente envolve a aplicação de técnicas ativas, o que pode se tornar muito laborioso quando levados em consideração problemas com a seleção de locais para monitoramento adequado, natureza dos equipamentos envolvidos, necessidade de suprimento contínuo de energia elétrica, pessoal capacitado para operação de equipamentos, entre outros. Portanto, é necessário o desenvolvimento de métodos de amostragem que não dependam desses fatores e que possibilitem a coleta de amostras em regiões onde tais facilidades não estejam disponíveis (Cruz; Campos, 2002).

Amostradores passivos, também conhecidos como monitores ou dosímetros passivos, são dispositivos capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador, não necessitando, portanto, de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado, como se faz na amostragem ativa (Brown *et al.*, 1984 *apud* Santos, 2000). A aplicação dos amostradores passivos quando comparados com as técnicas ativas convencionais, ainda apresentam outras vantagens, tais como: são mais simples, de custo bem mais reduzido (por não necessitarem de bateria ou bombeamento externo), exigem pouca manutenção, não dependem de calibração de fluxos de ar e são de fácil operação. Estas características tornam este tipo de amostrador adequado não apenas para o monitoramento de exposição pessoal, como vem sendo utilizado por muitos anos para medir concentrações de compostos potencialmente perigosos em ambientes de trabalho, mas também para aplicações no ar ambiente, inclusive em áreas remotas onde não há disponibilidade de energia elétrica e, portanto, outras técnicas não podem ser usadas (Cruz; Campos, 2002).

Na atmosfera, a amônia é a mais importante substância gasosa com propriedade alcalina, podendo reagir com os ácidos sulfúrico e nítrico, dando origem a partículas finas de sais de amônio. Atualmente, somente cerca de 20% das emissões globais de  $\text{NH}_3$  provém de fontes naturais (solos e oceanos) o restante tem como origem as atividades agrícolas e pecuárias, a queima de biomassa, a queima de combustíveis fósseis, a excreta humana e os catalisadores de veículos (Guimarães; Mello, 2006).

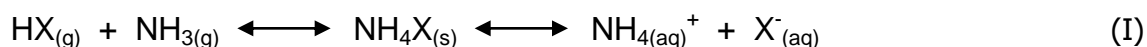
Amônia é um gás incolor e com forte odor, largamente usado em uma variedade de processos industriais e também na fabricação de fertilizantes. Em vários locais no mundo ocorre a liberação de amônia diretamente das fontes emissoras, sejam estas naturais ou antropogênicas. No Brasil isso também acontece e em algumas regiões, principalmente aquelas sob influência industrial, com mais intensidade. Em Camaçari na Bahia, na área de influência do Pólo Industrial, a amônia é liberada, principalmente, de

chaminés e de tanques de armazenamento para utilização como insumo em diversos processos industriais de empresas do Pólo. Dados recentes de amônia na chuva da área de influência daquele Pólo mostram a predominância do íon amônio na precipitação (Couto *et al.*, 2009).

Amônia é bastante irritante aos olhos e ao trato respiratório. Danos pulmonares têm sido documentados por exposições a altas concentrações de amônia, enquanto exposições severas podem levar à morte em poucos minutos (Ontario, 2001).

A amônia atmosférica tem uma grande importância para a química ambiental, pois se trata de um composto capaz de tamponar, em determinada extensão, a acidez provocada por uma quantidade significativa de ácidos inorgânicos presentes na atmosfera. Estes ácidos, formados principalmente pela oxidação do SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, são neutralizados por NH<sub>3</sub> e geram sais de amônio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) como produtos de transformação na forma de material particulado (Campos, 1995).

Estimativas apontam que a amônia emitida anualmente para a atmosfera pode neutralizar até 32% da produção anual de H<sup>+</sup> proveniente de fontes naturais e antropogênicas. A reação geral desses processos de neutralização é descrita abaixo (Felix; Cardoso, 2004).



Por outro lado, o aumento da concentração de amônia pode vir a favorecer o aumento na concentração de partículas inaláveis e assim agravar o risco à saúde humana, quando o produto formado é cloreto, nitrato ou sulfato de amônio. Alguns poluentes secundários, a exemplo do sulfato de amônio, podem ser mais perigosos à saúde humana do que os seus precursores (SO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>) presentes na atmosfera (Campos, 1995).



Apesar de a amônia estar presente em vários ambientes e ter uma importância significativa em diferentes áreas do conhecimento, existem poucos dados disponíveis sobre sua concentração na atmosfera no Brasil. Assim, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de um amostrador passivo para o monitoramento de amônia na atmosfera. Como objetivos específicos destacam-se:

- escolher o reagente adequado como meio de fixação da amônia no amostrador passivo;
- determinar o desempenho do amostrador desenvolvido em ambientes externos;
- testar a aplicabilidade do amostrador passivo para  $\text{NH}_3$  em áreas sob influência Industrial (AIP);
- desenvolver um amostrador de baixo custo, especialmente para amostragens múltiplas em grandes áreas, podendo ser aplicado para monitoramento auxiliar na validação de modelos atmosféricos.

Atualmente, existe uma demanda para desenvolvimento de novas técnicas alternativas para monitoramento ambiental, que possam ser adequadas, cada vez mais, às necessidades das indústrias.

Apesar de a amônia estar presente em vários compartimentos ambientais como solos, ar, recursos hídricos em áreas industriais e urbanas (entre outros locais), existem poucos estudos realizados com dados de concentração disponíveis no Brasil.

As informações sobre emissões, concentrações, taxas de transformações e fluxos de deposição possibilitam o melhor entendimento sobre os mecanismos que ocorrem na atmosfera para os poluentes. Esse conhecimento gerado, especificamente para amônia disposta na atmosfera por diferentes fontes emissoras, poderá ser utilizado para minimizar as conseqüências resultantes de possíveis alterações ambientais em uma dada região.

Os resultados desse estudo, entre outras aplicações científicas, poderão ser utilizados com objetivo de avaliar o uso do amostrador desenvolvido para realizar diagnósticos ambientais de amônia na atmosfera, em múltiplos pontos de amostragem, principalmente em áreas sob influência industrial.

## 2. CONCEITUAÇÃO TEÓRICA

A poluição atmosférica provoca os mais variados impactos ao meio ambiente com reflexo direto em todo o ecossistema e também na qualidade de vida de uma população.

A emissão das espécies para a atmosfera está sujeita à dispersão, transporte, reações químicas e transformações físicas de mudança de fase entre gasosa e particulada (por exemplo). O termo emissão é relativo a uma dada fonte, ou seja, ao ponto ou área onde a descarga da emissão ocorre e expressa (normalmente em massas por unidade de tempo) a taxa total, segundo a qual um poluente sólido, líquido ou gasoso é emitido na atmosfera. A forma como um determinado componente, ao ser emitido por fontes naturais ou antropogênicas, se comporta na atmosfera está relacionada, diretamente, aos fatores físicos, químicos, meteorológicos e topográficos (Campos, 1995; Seinfeld, 1998).

As emissões podem ser naturais ou antropogênicas, dependendo do tipo de fonte. As espécies emitidas diretamente para a atmosfera ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  e outros.) são consideradas contaminantes/poluentes primários. Aqueles que são formados quando os primários se transformam, participando de reações químicas ou fotoquímicas (ozônio; ácido sulfúrico; ácido nítrico; sais resultantes de reações de neutralização entre amônia e ácidos na atmosfera e outros.), são normalmente espécies com propriedades diferentes daquelas que lhes deram origem (Seinfeld, 1998; Martins; Andrade, 2002).

Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000), entre as emissões antropogênicas gasosas, uma das principais é a de  $\text{SO}_2$ , proveniente da queima de combustíveis contendo enxofre. É possível estimar a taxa de emissão de  $\text{SO}_2$ , conhecendo-se o consumo de combustível e o percentual de enxofre nele contido (e considerando-se que 90% do enxofre, ou mais, é emitido sob a forma de  $\text{SO}_2$ ).

São emitidas, das atividades industriais, quantidades consideráveis de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, representando uma grande contribuição para a formação de ácidos inorgânicos.

Segundo Calvert (1982), do ponto de vista termodinâmico o  $\text{SO}_2$  tem uma forte tendência a reagir com o oxigênio do ar através da equação descrita abaixo:



No entanto, a velocidade da reação é tão lenta sem ter sido catalizada, em fase gasosa, que pode ser completamente negligenciada como uma fonte de  $\text{SO}_3$ . Quando o  $\text{SO}_3$  é formado, o mesmo reage rapidamente com o vapor d'água para formar ácido sulfúrico:



Quanto às emissões de óxidos de nitrogênio, segundo Seinfeld (1998), a maior parte do  $\text{NO}_x$  formado por combustão corresponde ao  $\text{NO}$ . Entretanto, o  $\text{NO}_2$  é formado a partir do  $\text{NO}$ , emitido por gases de exaustão, através da equação descrita abaixo:



Adicionalmente, o  $\text{NO}_2$  reage com os radicais  $\text{OH} \cdot$ , formando o ácido nítrico, segundo a equação abaixo:



Os compostos de enxofre e nitrogênio, e suas transformações na atmosfera, colaboram diretamente na geração da precipitação úmida, onde o  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$  possuem um papel significativo para a formação de ácidos inorgânicos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ) e da chuva ácida. Em paralelo, a amônia presente na atmosfera participa de mecanismos que envolvem reações com outras espécies presentes na atmosfera e principalmente de reações de

neutralização de ácidos inorgânicos contribuindo para formação de sais de amônio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) na atmosfera de um determinado local.

As áreas industriais são zonas que contribuem com uma grande parcela das emissões de poluentes para a atmosfera. A exemplo de empresas localizados em Pólos Industriais com atividades de: petroquímica, química básica e intermediários, polímeros, química fina, celulose, metalurgia, cervejaria, entre outros. Em geral, os principais componentes emitidos são:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ),  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ , compostos reduzidos de enxofre (TRS), hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis (VOCs) e material particulado (MP). As tabelas 1 e 2, dispostas a seguir, apresentam valores de concentração de alguns dessas espécies gasosas (incluindo amônia) em vários locais no Brasil e no mundo.

Tabela 01: Medidas ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de vários locais no Brasil

Locais (período) <sup>referencia</sup>	Espécies Monitoradas					
	HCl	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_2$	$\text{NH}_3$
<b>Áreas Industriais</b>						
Bahia-Camaçari-CIBEB (1993-1994) <sup>a</sup>	9,80	0,840	3,19	44,2	sd	248
Paraná-Araucária (1997) <sup>a</sup>	0,432	4,51	25,0	40,0	sd	1368
São Paulo-Cubatão-Complexo Industrial (1992) <sup>a</sup>	0,96	4,11	10,00	sd	sd	893
Bahia-Camaçari-Pólo Industrial (1993) <sup>b</sup>	18,7	4,93	1,11	sd	sd	171
Bahia-Camaçari-Pólo Industrial (1994) <sup>b</sup>	77,2	5,57	1,90	sd	sd	126
São Paulo-Cubatão-Centro (2007-2009) <sup>c</sup>	sd	sd	sd	203	514	sd
São Paulo-Cubatão-Vila do Mogi (2007-2009) <sup>c</sup>	sd	sd	sd	188	659	sd
São Paulo-Cubatão-Vila Parisi (2007-2009) <sup>c</sup>	sd	sd	sd	302	826	sd
<b>Áreas Urbanas</b>						
Bahia-São Sebastião do Passé (1993-1994) <sup>a</sup>	10,5	2,22	0,708	35,0	sd	386
São Paulo-Congonhas (2007-2009) <sup>c</sup>	sd	sd	sd	177	1630	sd
São Paulo-Guarulhos (2007-2009) <sup>c</sup>	sd	sd	sd	93,8	sd	sd
<b>Áreas Rurais</b>						
São Paulo-Paulínea-Centro (2007-2009) <sup>c</sup>	sd	sd	sd	88,5	500	sd
Bahia-Cahoeira São Félix-Pedra do Cavalo (1993) <sup>a</sup>	18,5	0,784	1,77	44,0	sd	12,2
<b>Áreas Remotas</b>						
Bahia-Camaçari-ITACIMIRIM (1994) <sup>a</sup>	27,0	2,61	1,51	38,0	sd	55,6

sd = sem dados dessa espécie na referência citada

<sup>a</sup> Campos (1995)

<sup>b</sup> Couto (1996)

<sup>c</sup> Cetesb (2010)

Conversão de medidas:

$$(1) \text{ nmol m}^{-3} \times \text{MM} = \mu\text{g m}^{-3}$$

$$(2) \mu\text{g m}^{-3} = \text{ppb} \times \text{MM} \times 0,0409 \quad (\text{nas CNTP}) \quad \text{MM} = \text{massa molar da espécie medida}$$

Tabela 02: Medidas ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) de ácidos fortes, precursores e amônia na atmosfera de outros locais no mundo

Locais (período) <sup>referência</sup>	Espécies Monitoradas					
Áreas Urbanas	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Estados Unidos-Pittsburgh-South Fayette (1993) <sup>a</sup>	sd	sd	sd	450	sd	22,9
Estados Unidos-Pittsburgh-Libertyboro (1993) <sup>a</sup>	sd	sd	sd	532	sd	86,3
Estados Unidos-Pittsburgh-Flag Plaza (1993) <sup>a</sup>	sd	sd	sd	491	1308	87,8
Estados Unidos-Pittsburgh-Lawrenceville (1993) <sup>a</sup>	sd	sd	sd	sd	981	50,5
China-Região Leste-Jiangsu Province (2007-2008) <sup>d</sup>	sd	sd	sd	sd	898	318
Canadá-Hamilton (1994) <sup>f</sup>	sd	140	sd	140	sd	142
Córea-Região Norte-Seoul Province (1998-2000) <sup>h</sup>	sd	sd	sd	245	sd	sd
Japão-Nara City (1994-1995) <sup>i</sup>	45,5	25,6	sd	68	sd	143
<b>Áreas Rurais</b>						
Estados Unidos-Carolina do Norte-Clinton (2000) <sup>c</sup>	12,1	13,0	sd	62,3	sd	313
Estados Unidos-Carolina do Norte-Kinston (2000) <sup>c</sup>	6,44	4,76	sd	34,8	sd	145
Estados Unidos-Carolina do Norte-Morehead City (2000) <sup>c</sup>	9,04	3,49	sd	26,6	sd	34,4
Estados Unidos-Carolina do Norte-Região Leste (1997) <sup>g</sup>	20,4	2,44	sd	46,7	sd	616
China-Região Leste-Jiangsu Province (2007-2008) <sup>d</sup>	sd	sd	sd	sd	926	241
China-Região Sudoeste-Kaili (2008) <sup>e</sup>	sd	sd	sd	2530	278	753
China-Região Sudeste-Meixian (2008) <sup>e</sup>	sd	sd	sd	225	356	278
Canadá-Região Central-Hegbert (1992-1994) <sup>f</sup>	sd	512	sd	513	sd	506
Córea-Região Sul-Gyeongnam Province (1998-2000) <sup>h</sup>	sd	sd	sd	136	sd	sd
Córea-Região Sul-Gyeongnam Province (1998-2000) <sup>h</sup>	sd	sd	sd	136	sd	sd
<b>Áreas Remotas</b>						
Estados Unidos-Carolina do Norte-Mt. Mitchel Park (1988) <sup>b</sup>	sd	18,1	sd	sd	sd	36,5
Estados Unidos-Carolina do Norte-Mt. Mitchel Park (1989) <sup>b</sup>	sd	22,2	sd	sd	sd	86,5
China-Região do Tibet-Waliguan GAW Station (2008) <sup>e</sup>	sd	sd	sd	28,7	24,5	168

sd = sem dados dessa espécie na referência citada

<sup>a</sup> McCurdy, *et al.* (1999)

<sup>b</sup> Aneja, *et al.* (1998)

<sup>c</sup> Walker, *et al.* (2004)

<sup>d</sup> Yang, *et al.* (2010)

<sup>e</sup> Meng, *et al.* (2010)

<sup>f</sup> Brook, *et al.* (1997)

<sup>g</sup> McCulloch, *et al.* (1998)

<sup>h</sup> Nguyen, T.H. & Kim, H-K (2006)

<sup>i</sup> Matsumoto, M. & Okita, T. (1998)

As áreas urbanas e rurais também contribuem com emissões de poluentes para a atmosfera oriundos, na sua maioria, de veículos e atividades agrícolas, sendo necessário a avaliação da qualidade do ar nessas áreas além daquelas sob influência industrial. Como a legislação ambiental brasileira (Brasil, 1990) não considera limites para vários poluentes primários (NH<sub>3</sub>, HCl e outros) e poluentes secundários (oriundos,

por exemplo, das reações de  $\text{NH}_3$  com outras espécies), a maior parte das avaliações, realizadas através de monitoramentos passivos ou ativos, não engloba essas medidas.

Considera-se, dessa forma, essencial um melhor conhecimento sobre a caracterização da qualidade do ar, no que se refere ao conhecimento de algumas espécies na atmosfera. A exemplo de amônia, que possui um papel relevante na participação de reações com outras espécies como ácidos inorgânicos, que contribui para a formação de sais na atmosfera.

As principais características e fontes de emissão de amônia, as suas transformações na atmosfera e participação em reações com outras espécies (principais mecanismos envolvidos) serão apresentados nos parágrafos descritos a seguir.

## 2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DA AMÔNIA

Na atmosfera a amônia é considerada uma das importantes espécies gasosas com propriedades alcalinas. Amônia é um gás incolor à temperatura ambiente e possui um odor forte, sendo consideravelmente mais leve do que o ar (densidade relativa do ar, 0,5963). Amônia é bastante solúvel em água, onde 1 volume de água (a 20 °C e 1 atm) consegue dissolver 702 volumes de amônia. NH<sub>3</sub> apresenta pontos de fusão e ebulição de -77,7 °C e -33,35 °C, respectivamente (Felix; Cardoso, 2004).

No estado líquido, a amônia é um dos solventes que mais tem sido usado para o estudo de reações químicas, sendo encontrada comercialmente disponível em solução aquosa de 15 mol L<sup>-1</sup> (28% m/v) com a denominação de amoníaco (Barros, 1992; Mellor, 1952 *apud* Felix; Cardoso, 2004).

Segundo Singh *et al.* (2001), o interesse no papel da amônia como um poluente na atmosfera tem crescido muito por causa da sua importância para a química da atmosfera, com sua participação em reações com outras espécies, e também em função das conseqüências da sua deposição nos ecossistemas.

Como grandes quantidades de amônia são emitidas para a atmosfera em várias partes do mundo e tem provocado muitos impactos, vários estudos tem sido realizados para avaliar concentrações de amônia na atmosfera, utilizando-se diversas técnicas de monitoramento (Yang *et al.*, 2010; Meng *et al.*, 2010; Walker *et al.*, 2004; McCurdy *et al.*, 1999; Aneja *et al.*, 1998; McCulloch *et al.*, 1998; Matsumoto; Okita, 1998; Brook *et al.*, 1997).

Em função das suas propriedades, a amônia apresenta vasta aplicação, dentre as quais pode-se destacar seu uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, agente neutralizador na indústria de petróleo e gás de refrigeração em sistemas industriais; pois seu alto poder refrigerante e baixo potencial de destruição do ozônio estratosférico torna este gás adequado para ser usado em grandes máquinas de



refrigeração industrial, evitando assim os usuais compostos orgânicos clorofluorcarbonos-CFC (Stuerchler, 2002 *apud* Felix; Cardoso, 2004).

## 2.2 PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÃO DE AMÔNIA

A amônia gasosa pode ser liberada para a atmosfera através de fontes antropogênicas e naturais. As principais fontes de  $\text{NH}_3$  atmosférica são as atividades de agricultura, operações com criação de animais, queima de biomassa (incluindo incêndio em florestas) e em menor extensão a combustão de combustíveis fósseis (Krupa, 2003).

Van der Hock (1998 *apud* Perrino, 2002) considera que a principal fonte de amônia para atmosfera é a agricultura, onde a contribuição total de emissões de  $\text{NH}_3$ , na Europa, por exemplo, varia entre 80 a 95%. A segunda maior fonte de amônia para atmosfera seria constituída por emissões de indústrias, excreções humanas e de animais (selvagens e de estimação), aterros industriais e produtos doméstico (Sutton *et al.*, 2000 *apud* Perrino, 2002).

As emissões de agricultura são, principalmente, associadas aos resíduos de animais (gado, aves, porcos e ovelhas) e também a utilização de fertilizantes (sulfato de amônio, nitrato de amônio, amônia, uréia e fosfato de amônio).

Em relação às fontes de amônia oriundas de indústrias, são consideradas as emissões de processos de produção de amônia e/ou utilização desse composto como matéria-prima para produção de outras substâncias.

A contribuição de emissões de amônia oriundas de veículos tem sido considerada negligenciável após 1995 (Eggleston, 1992; Sutton *et al.*, 1995 *apud* Perrino, 2002).

Amônia é o terceiro composto de nitrogênio mais abundante e a espécie gasosa alcalina mais importante na atmosfera, principalmente pelo papel relevante na

participação de reações de ácidos na atmosfera. E a taxa de redução estabelecida para Europa define o valor de 17% para redução de emissões de  $\text{NH}_3$ , que deveria ter sido alcançado em 2010. Essa diretriz constitui um grande incentivo para que as fontes antropogênicas geradoras de amônia sejam as principais fontes de amônia para o meio ambiente (Perrino *et al.*, 2002).

### **2.3 MECANISMOS ENVOLVIDOS COM AMÔNIA NA ATMOSFERA**

Os poluentes após serem lançados por fontes antropogênicas ou naturais sofrem transformações físicas e químicas, em um determinado período de tempo, a uma certa altura e distância da fonte emissora e sob certas condições meteorológicas.

Vários fatores irão determinar a dispersão das emissões de poluentes na atmosfera, entre eles as condições meteorológicas (estabilidade atmosférica; a velocidade e direção dos ventos e a altura da coluna da camada de mistura). Independentemente desses fatores e suas ações, faz-se necessário entender os variados processos que ocorrem, de forma isolada e/ou conjunta, na atmosfera a partir das reações químicas e das mudanças de fase das espécies (Campos, 1995).

Dependendo da altura das chaminés por onde os poluentes são lançados, dos fatores meteorológicos e das reações fotoquímicas ocorridas, esses poluentes podem contribuir de forma direta com a formação de poluentes secundários. Esses últimos podem, ainda, ser mais perigosos à saúde humana do que aqueles que lhe deram origem, como já mencionado anteriormente o exemplo do sulfato de amônio (produto da neutralização do ácido sulfúrico pela amônia).

Substâncias traço (constituintes em concentração  $< 10^{-2}$  %), tanto de origem natural quanto antropogênica, ocorrem na atmosfera como gases, outras como partículas (partículas sólidas e, principalmente, partículas heterogêneas dispersas no ar). Muitas se transformam, mudando de fase e/ou de forma química (Campos, 1995).

O entendimento de como ocorrem determinadas transformações e a fotoquímica de componentes lançados na atmosfera, por fontes antropogênicas e/ou naturais, auxiliam na clareza dos mecanismos envolvidos nas diversas fases e formas dessas espécies na atmosfera.

Os parágrafos, dispostos a seguir, apresentam alguns dos principais mecanismos envolvidos nas transformações de amônia na atmosfera.

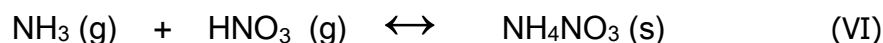
### **2.3.1 Principais mecanismos envolvidos nas transformações de NH<sub>3</sub>**

Os mecanismos físicos e químicos responsáveis pela remoção da amônia da atmosfera tem sido revisados. Os principais caminhos de remoção de NH<sub>3</sub> da atmosfera são a captura: pelas nuvens, chuva e neblina; na superfície das águas de rios, lagos e mares; e por processos de deposição na vegetação e solo. A amônia catalisa a oxidação atmosférica de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre e reage rapidamente com espécies ácidas presentes na atmosfera (ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico). Os sais de amônio formados são os principais componentes de aerossóis na atmosfera. A oxidação lenta de amônia na atmosfera corresponde a uma parcela mínima de remoção dessa espécie (Renard *et al.*, 2004).

A amônia participa de reações com outras espécies e dá origem a poluentes secundários como os sais inorgânicos, que são o produto das reações da amônia com ácidos fortes (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>) também presentes na atmosfera. Estes ácidos, formados principalmente pela oxidação do SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, respectivamente, são neutralizados por NH<sub>3</sub> e geram sais de amônio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) como produtos de transformação. Essas reações são apresentadas nos parágrafos dispostos a seguir.

Segundo Seinfeld e Pandis (1998), o nitrato de amônio pode ser formado a partir da reação da amônia e ácido nítrico na fase gasosa. Dependendo das condições

meteorológicas do local (umidade relativa do ar), o nitrato de amônio poderá existir na fase sólida ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ou na fase aquosa ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ). Se a umidade relativa do ar é menor do que a umidade relativa de deliquescência, o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  é um sólido no estado de equilíbrio.



Amônia reage com os ácidos sulfúrico e clorídrico na fase gasosa e aquosa (Jaffe, 1992). As reações são apresentadas a seguir:



Uma proporção significativa do total de nitrogênio reduzido na atmosfera existe sob a forma de íon amônio (fase aquosa ou aerossol) e menores quantidades de amônia gasosa (Quinn *et al.*, 1988 *apud* Jaffe, 1992, p. 265).

Amônia também reage com radical OH, embora essa reação seja relativamente lenta (Finlayson-Pitts; Pitts, 2000):



Após formado, o radical  $\text{NH}_2$  pode reagir com  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  formando outras espécies e o radical OH. Este último poderá reagir com amônia presente na atmosfera e gerar um novo ciclo de formação do radical  $\text{NH}_2$ .

A amônia na atmosfera reage com ozônio formando  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , como mostra a reação abaixo (de Pena *et al.*, 1973; Olszyna *et al.*, 1974 *apud* Renard, 2004):



Os impactos de amônia e sais de amônio nos ecossistemas variam desde a acidificação, eutrofização do meio à modificação do balanço radioativo global da atmosfera e redução da visibilidade da atmosfera.

## **2.4 AMOSTRAGEM PASSIVA**

A amostragem passiva tem sido amplamente utilizada em monitoramento ambiental no mundo há algumas décadas. Muitos estudos tem sido realizados apresentando melhorias nas características de modelos de amostradores existentes e também no desenvolvimento de novos modelos para monitoramento atmosférico de espécies gasosas ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  e outros.) em áreas urbanas, rurais, remotas e sob influência industrial (Campos *et al.*, 2010; Bytnerowicz *et al.*, 2005; Cruz *et al.*, 2004; Perino; Catrambone, 2004; Roadman *et al.*, 2003; Cox, R.M., 2003; Thijssse *et al.*, 1998; Ferm; Svanberg, 1998; Massman, W.J., 1998; Ayres *et al.*, 1998; Underhill, D.W., 1993a; Underhill, D.W., 1993b).

Atualmente, a tecnologia de amostragem passiva é usada em várias áreas que variam desde monitoramento de exposição em locais de trabalho até aspectos relacionados às mudanças climáticas globais relativas à presença de muitas espécies químicas na atmosfera. As técnicas de amostragem passiva são caracterizadas pela simplicidade na construção e manutenção dos amostradores e isso permitiu um aumento no número de aplicações dessas técnicas no campo de pesquisas ambientais para monitoramento de ar, solo, águas e outros meios (Seethapathy *et al.*, 2008; Kot-Wasik *et al.*, 2007).

### 2.4.1 Princípio do funcionamento dos amostradores passivos

Vários trabalhos têm sido publicados relatando o desenvolvimento de novos tipos de amostradores passivos, com diferentes geometrias, meios de coleta e aplicações, porém em todos estes, o fluxo das moléculas do meio externo para o amostrador é baseado em um dos seguintes mecanismos de transporte: difusão através de uma camada estática de ar contida em uma abertura bem definida, ou permeação através de uma membrana (figura 01). Em ambos os casos, a força motriz para o transporte é o gradiente de concentração do analito entre o ar circundante e a superfície de coleta (Seethapathy *et al.*, 2008; Cruz, 2007; Górecki; Namieśnik, 2002).

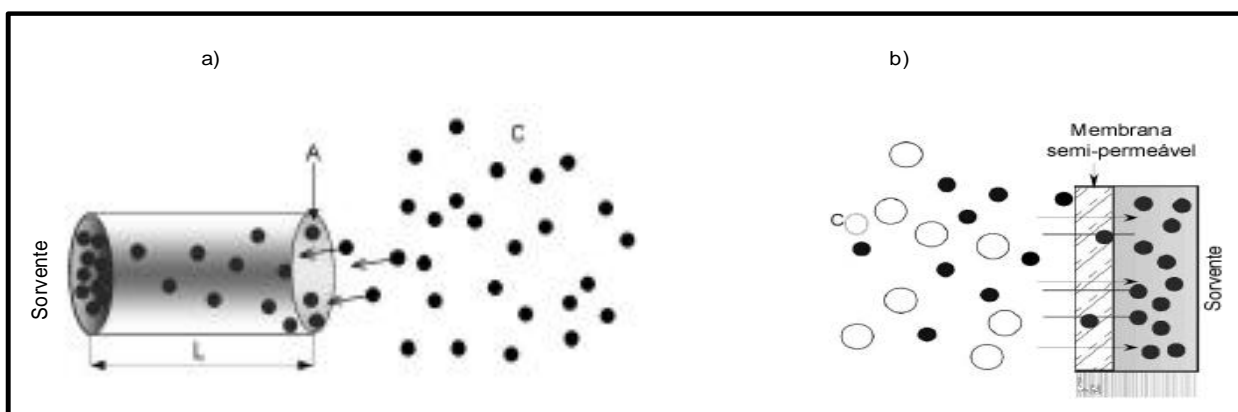


Figura 01: Representação do funcionamento de amostradores passivos: a) amostrador difusivo; b) amostrador por permeação.

Fonte: Górecki; Namieśnik, 2002.

Os amostradores difusivos baseiam-se no movimento das moléculas contaminantes através de um gradiente de concentração que, em equilíbrio dinâmico, pode ser definido pela primeira lei de difusão de Fick (Palmes; Lindenboom, 1979).

$$J = -D.A.\frac{dC}{dL} \quad (1)$$

onde:

J = taxa de transferência de massa ( $\mu\text{g h}^{-1}$ )

A = área da seção transversal do percurso de difusão ( $\text{m}^2$ )

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$ )

$dC/dL$  = coeficiente instantâneo de mudança na concentração ao longo do percurso ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

O sinal negativo indica que a concentração do analito decresce na direção de difusão. Se a lei de Fick for escrita em função da massa amostrada e do tempo de amostragem e integrada sobre o comprimento da camada de difusão, a equação (1) torna-se:

$$\frac{m}{t} = D.A. \frac{(C - C_o)}{L} \quad (2)$$

onde:

$m$  = massa total coletada ( $\mu\text{g}$ )

$t$  = tempo de amostragem (h)

$C$  = concentração externa (ambiente) do poluente ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

$C_o$  = concentração do poluente na superfície de coleta ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

$L$  = comprimento do percurso de difusão (m)

$A$  = área da seção transversal do percurso de difusão ( $\text{m}^2$ )

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$ )

A massa total do analito ( $m$ ) transportada por difusão, quando o gradiente de concentração é linear, pode ser calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick:

$$m = D.A. \frac{(C - C_o)}{L} . t \quad (3)$$

onde,  $D$  é o coeficiente de difusão do analito ( $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$ ),  $A$  é a área da seção transversal do percurso de difusão ( $\text{m}^2$ ),  $C$  a concentração do analito no meio externo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ),  $C_o$  a concentração do analito na superfície de coleta (considerada como zero, se o meio de

coleta for 100% eficiente),  $t$  o tempo de amostragem (h), e  $L$  o comprimento total do percurso de difusão (m). Assumindo  $C_0$  igual a zero e rearranjando a equação (3), pode-se calcular a concentração média do gás ou vapor integrada sobre o período de amostragem:

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (4)$$

São cinco os fatores que afetam a medida da concentração do poluente (C) no ar. Dois desses fatores (A e L) são parâmetros físicos relacionados com a geometria do amostrador e são independentes do analito, enquanto que D é uma propriedade individual de cada gás ou vapor e é independente da forma do amostrador. O coeficiente de difusão é dependente da temperatura e da pressão atmosférica (Rose; Perkins, 1982).

A taxa de amostragem (SR), que tem a mesma unidade ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ ) da vazão de ar em amostradores dinâmicos, é definida como a quantidade do analito coletada pelo amostrador por unidade de tempo a uma dada concentração (eq. 5). Esta também pode ser calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão do analito e da geometria do amostrador (DA/L). Logo, para um dado amostrador passivo com geometria definida e a uma determinada temperatura, a taxa de amostragem deve ser constante para um dado analito. Entretanto, os valores teóricos geralmente diferem dos valores medidos devido a alguns parâmetros, como velocidade do vento, umidade relativa e temperatura, que podem alterar esta taxa (Brown *et al.*, 1984; Cao; Hewitt, 1991; Cruz; Campos, 2002).

$$SR = \frac{m}{C.t} \quad (5)$$

Um esquema de um amostrador que opera por difusão pode ser visto na figura 02.



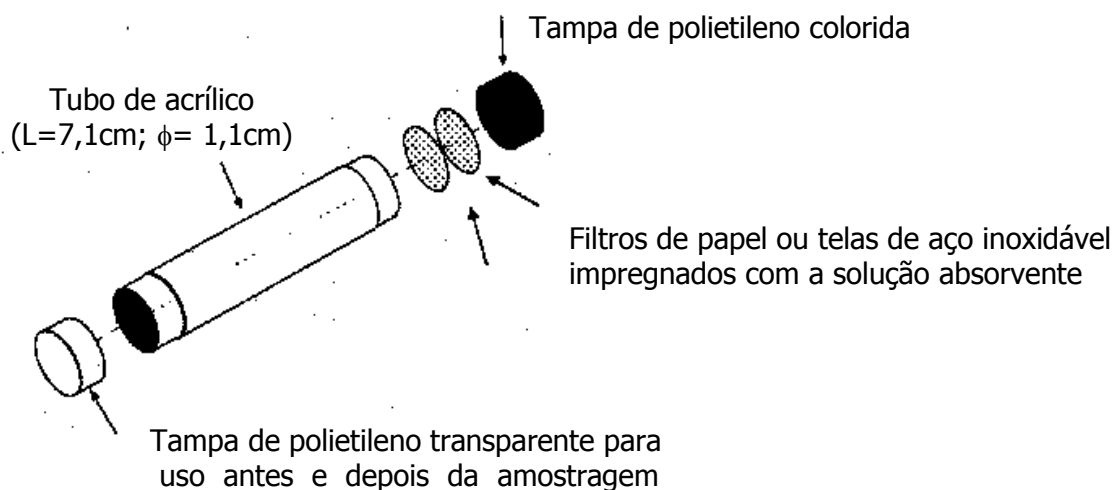


Figura 02: Representação de um tubo de difusão.

Fonte: Shooter *et al.*, 1995 *apud* Santos, 2000.

A validação de amostradores passivos pode ser feita em laboratório ou através de comparação com um método ativo de referência, determinando a taxa de amostragem, precisão, exatidão e do limite de saturação em diferentes condições (Roadman *et al.*, 2003; Perrino; Catrambone, 2004; Campos *et al.*, 2010).

A primeira lei de Fick é aplicada também quando a taxa de transferência de massa do analito é controlada por permeação através de uma membrana. Assim, a quantidade do analito coletada,  $m$ , após o tempo,  $t$ , pode ser obtida por:

$$m = \frac{S \cdot A}{L_M} \cdot p \cdot t \quad (6)$$

onde,  $S$  = coeficiente de permeabilidade do analito ( $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$ );  $L_M$  = espessura da membrana (m);  $A$  = área ( $\text{m}^2$ );  $p$  = pressão parcial do analito.

A pressão parcial do analito pode ser facilmente convertida à sua concentração no ar usando a lei dos gases ideais:

$$p = R.T.C \quad (7)$$

A temperatura constante, S, A e  $L_M$  são constantes e podem ser substituídos por:

$$\frac{1}{k} = \frac{S.A.R.T}{L_M} \quad (8)$$

sendo  $k$  ( $\text{h m}^{-3}$ ) a constante de permeação. Desta maneira, a concentração do analito ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) pode ser determinada usando a relação:

$$C = \frac{mk}{t} \quad (9)$$

Sendo a membrana a barreira para o transporte das moléculas do analito nos amostradores por permeação, é importante a escolha de um tipo de membrana que seja altamente permeável ao analito e impermeável à maioria dos outros componentes atmosféricos (Namieśnik; Górecki; Kozdron, 1989 *apud* Cruz, 2007).

## 2.4.2 Fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo

Os principais fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo estão descritos nos parágrafos que seguem.

### 2.4.2.1. Velocidade facial

Velocidade facial (velocidade do ar na superfície externa do amostrador) e a orientação do ar podem afetar o desempenho de um amostrador difuso porque influenciam o

comprimento efetivo do caminho de difusão. A taxa de amostragem é função do comprimento do percurso de difusão ( $L$ ) e da área da seção transversal ( $A$ ) do amostrador. Como a velocidade do ar pode influenciar o comprimento efetivo do caminho de difusão, que geralmente é diferente do comprimento nominal (definido pela geometria do amostrador), o comprimento efetivo ( $L$ ), não é necessariamente igual ao comprimento nominal, e pode ser maior ou menor, dependendo da situação (Brown, 2000).

Quando a velocidade do ar na superfície externa do amostrador é muito baixa, o comprimento efetivo do percurso de difusão pode ser aumentado, diminuindo a taxa de amostragem e gerando erros negativos. Esse efeito, também denominado de efeito de inanição, ocorre devido à existência de uma resistência adicional à transferência de massa criada por uma camada limite que se forma entre a atmosfera externa e aquela estagnada dentro do amostrador, contribuindo para o aumento do comprimento de difusão (Feigley *et al.*, 1994; Underhill; Feigley, 1991 *apud* Cruz, 2007).

Sob condições de altas velocidades faciais, o comprimento do percurso de difusão efetivo pode ser diminuído e os resultados para taxa de amostragem podem ser mais altos do que os esperados. Isto ocorre porque o ar turbulento perturba a camada de ar estática dentro do amostrador, reduzindo o percurso de difusão e aumentando a taxa de amostragem (Brown, 2000).

Quando um amostrador passivo remove moléculas de uma substância do espaço ao seu redor, a concentração dessa substância deve ser repostada pelo movimento do ar para alcançar o estado estacionário. Assim, o movimento entre o gás e a superfície dá origem a uma camada limite próximo à superfície, cuja espessura depende da velocidade do ar e da distância a partir da face externa do amostrador (Lewis *et al.*, 1985; Hori; Tanaka, 1996). A figura 03 apresenta uma simplificação do efeito da camada limite.

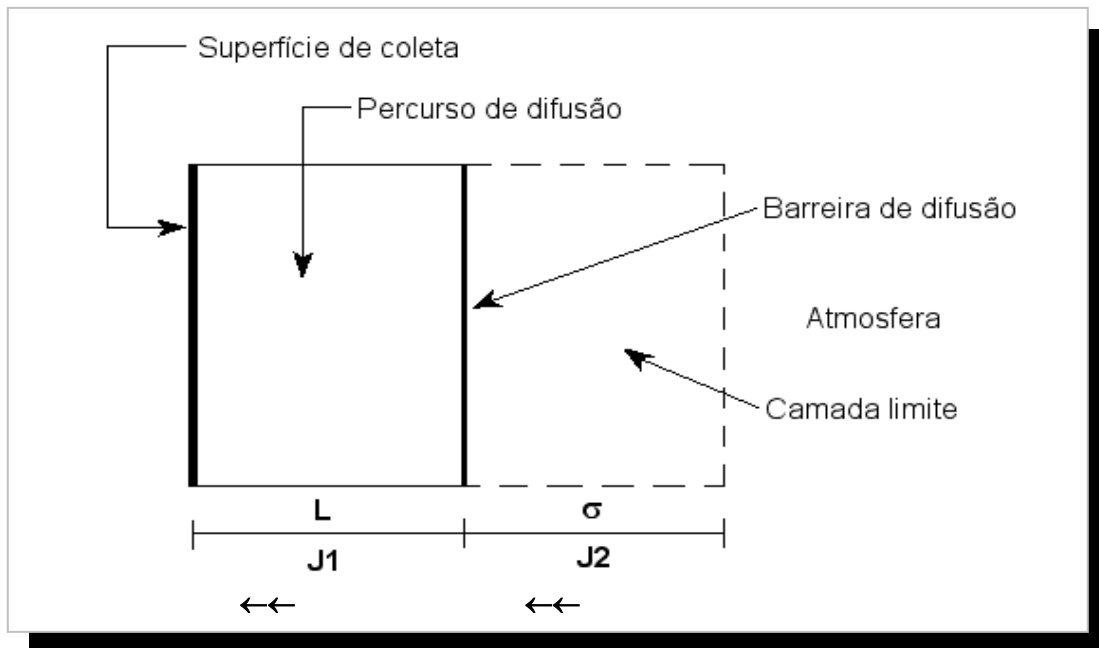


Figura 03: Camada limite sobre a superfície de um amostrador passivo.

Fonte: Lewis *et al.*, 1985 *apud* Cruz, 2007.

Observa-se, de forma geral, que quanto maior a velocidade do ar na face do amostrador menor a camada limite, chegando conseqüentemente mais gás ou vapor à superfície do mesmo. Um problema associado à determinação do efeito da camada limite sobre a velocidade de amostragem é a grande quantidade de variáveis que não podem ser controladas durante a amostragem, como: a velocidade do ar, a direção do vento e a turbulência sobre o amostrador. No entanto, os efeitos da resistência da camada limite sobre a difusão do gás ou vapor até o meio de coleta podem ser reduzidos e até considerados negligenciáveis, utilizando um desenho adequado do amostrador. Além disso, deve-se estabelecer um limite mínimo de velocidade do ar durante a validação do amostrador, abaixo do qual este não pode ser utilizado (Feigley *et al.*, 1996 *apud* Cruz, 2007).

Segundo Hori e Tanaka (1996), no monitoramento ambiental com o amostrador colocado em uma posição fixa, a ocorrência de estagnação do ar é crítica (em particular

quando a amostragem é realizada no interior de construções). E segundo Brown (1995 *apud* Santos, 2000), se a velocidade do ar na face do amostrador for mantida acima de  $0,1 \text{ m s}^{-1}$ , os efeitos de inanição são muito pequenos.

Estudos realizados por Ferm e Svanberg (1998) apresentam amostragens realizadas simultaneamente em ambientes interno e externo usando 3 tipos de amostradores passivos com comprimento de difusão igual a 5,0 cm e 1,2 cm de diâmetro, onde um amostrador não continha proteção na entrada do ar e os outros dois possuíam duas diferentes telas na entrada do ar. Quando as amostragens foram realizadas em ambiente interno nenhuma diferença significativa foi observada entre os resultados obtidos pelos três diferentes amostradores. Mas, quando os amostradores foram expostos em ambiente externo uma superestimação da concentração de  $\text{NO}_2$  de 85% foi observada quando tubos sem proteção eram utilizados.

Estudos realizados por Ferm e Svanberg (1998) recomendam utilizar uma proteção na entrada de ar como telas ou membranas para eliminar ou minimizar os efeitos da turbulência do ar sobre o desempenho dos amostradores passivos.

#### **2.4.2.2 Umidade relativa**

A alta umidade relativa do ar no local de amostragem pode afetar a capacidade de adsorção de adsorventes hidrofílicos como carvão ativado e peneira molecular, levando a uma diminuição no tempo de amostragem (para uma concentração específica), uma vez que a água irá competir com os poluentes pelos sítios de adsorção.

Adsorventes hidrofóbicos não apresentam diminuição do desempenho pelo efeito da umidade, que é o caso dos amostradores passivos com membrana (Frenzel, 1995 *apud* Santos, 2000).

### 2.4.2.3 Temperatura

Para um amostrador difusivo, a dependência da taxa de amostragem com a temperatura absoluta e a pressão é governada pelo coeficiente de difusão do analito. A teoria cinética dos gases determina que coeficiente de difusão (D) é uma função da temperatura absoluta (T) e pressão atmosférica (P):

$$D = f\left(\frac{T^{3/2}}{P}\right) \quad (10)$$

De acordo com a equação (3), a massa coletada de um determinado gás, é uma função da sua concentração na atmosfera (C), e do seu coeficiente de difusão, isto é,

$$m = f(C, D) \quad (11)$$

Para um gás ideal, C pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (12)$$

Assim, a equação (11) pode ser expressa como:

$$m = f\left(\frac{P}{T}, \frac{T^{3/2}}{P}\right) = f(T^{1/2}) \quad (13)$$

E, assim, a SR (eq. 5) será também uma função de  $T^{1/2}$ , e conseqüentemente, para amostradores difusivos a taxa de amostragem aumenta com o aumento da temperatura. Logo, dentro de uma faixa de temperatura de 5 - 35 °C, o coeficiente de difusão e a taxa de amostragem deve teoricamente aumentar em torno de 16% (Górecki; Namieśnik, 2002). Na prática, uma dependência mais fraca da temperatura de 0,2%/1 °C foi observada (Rose; Perkins, 1982). Então, é preciso determinar a temperatura média

durante o período de amostragem para aplicar corretamente a aplicação da equação (4).

#### **2.4.2.4 Tempo de exposição e concentração do poluente**

A amostragem deve ser realizada por um tempo que seja longo o suficiente para capturar uma quantidade do analito que possa ser quantificada na análise química sem que sobrepeça a capacidade do meio de coleta (Lewis *et al*, 1985). Deve-se ter o cuidado de fechar hermeticamente o amostrador antes e depois da exposição para assegurar a exatidão do tempo de amostragem.

O efeito da concentração da espécie medida na atmosfera sobre a velocidade de amostragem depende do meio de coleta. Quando a coleta é feita por absorção da espécie em um líquido ou em reagente suportado, a velocidade de amostragem não se modifica com a variação da concentração. Logo, o gradiente de concentração ( $C - C_0$ ) é mantido constante e a concentração da espécie na superfície é desprezível ( $C_0 = 0$ ).

Quando a coleta é feita por adsorção em um meio sólido (carvão, tenax, zeólitas), verifica-se uma diminuição da velocidade de amostragem com o aumento da concentração do contaminante na atmosfera (Feigley *et al.*, 1994 *apud* Santos, 2000). A reversibilidade do processo de adsorção pode ser uma das causas.

#### **2.4.2.5 Transporte e tempo de estocagem**

A integridade da amostra, durante as etapas de transporte e estocagem, precisa ser garantida para evitar perdas da espécie, que será medida. Dessa forma, deve-se considerar nessas etapas os seguintes aspectos: a) transportar e armazenar os amostradores em recipientes inertes e fechados, garantindo a completa vedação para evitar a contaminação ou perda de amostra; b) evitar a exposição a altas temperaturas

e conservar os amostradores em baixa temperatura para evitar a perda da espécie por decomposição ou evaporação; c) manter os amostradores longe de fontes de contaminação durante o transporte e evitar estocar por longos períodos.

Para verificar possível contaminação durante o transporte, amostradores passivos utilizados como brancos devem ser transportados para o local de amostragem junto com os amostradores expostos (Brown, 2000; CEN, 1998 *apud* Cruz, 2007).

O efeito do tempo de armazenagem do amostrador sobre o resultado final da coleta é importante, pois nem sempre é possível analisá-lo imediatamente após a coleta. Isto também é relevante na determinação da estabilidade anterior a exposição de alguns esquemas, especialmente aqueles que utilizam reagentes químicos para coleta do poluente. Após o período de exposição é aconselhável a estocagem dos amostradores a baixas temperaturas e por curtos períodos para evitar a perda do poluente por decomposição na superfície do meio de coleta (CEN, 1998; Brown *et al.*, 1984 *apud* Santos, 2000).

### **2.4.3 Meios de coleta em amostragem passiva**

Os meios de coleta usados para a amostragem das mais diversas espécies são classificados basicamente em dois tipos: líquidos (suportados sobre uma superfície ou em solução) e sólidos adsorventes.

O meio de coleta líquido utiliza reações químicas para a absorção da espécie a ser coletada. Os reagentes líquidos geralmente são suportados em uma superfície e raramente como solução diretamente absorvedora. Os reagentes sólidos, ou adsorventes, utilizam mecanismos de quimissorção e/ou fisissorção. Um adsorvente sólido muito utilizado é o carvão ativado, para a coleta de compostos orgânicos voláteis. Os adsorvatos são recuperados por dessorção térmica ou por extração com solventes. A análise utilizando dessorção térmica é geralmente rápida e simples e a sensibilidade



desta técnica é maior que a obtida quando extração por solvente é utilizada. Portanto, a dessorção térmica é um procedimento atraente para a análise de um grande número de amostradores passivos para compostos orgânicos (Lee *et al.*, 1992 *apud* Santos, 2000).

O decréscimo da velocidade de amostragem com o aumento da concentração do contaminante nas proximidades do adsorvente (em função de possibilidade de baixa adsorção) e a baixa eficiência na recuperação por dessorção térmica (que poderá ocorrer por formação de fortes interações entre adsorvato e adsorvente) são consideradas as principais dificuldades no uso de adsorventes sólidos. Essas dificuldades podem ser superadas quando se utiliza um adsorvente com alta capacidade de sorção para a espécie de interesse e o amostrador é projetado para uma baixa velocidade de amostragem e uma alta eficiência de adsorção. O uso de adsorventes inorgânicos elimina o problema da formação de compostos orgânicos durante a dessorção por decomposição do mesmo (Lee *et al.*, 1992 *apud* Santos, 2000).

#### **2.4.4 Amostragem passiva de amônia na atmosfera**

Existem muitos processos que descrevem as transformações que ocorrem com as espécies na atmosfera, onde determinadas reações químicas são a chave para o entendimento de interações que se desenvolvem em áreas urbanas, rurais, remotas e sob influência industrial. Alguns desses processos revelam o comportamento de componentes gasosos como a amônia, que possui um papel importante como principal espécie alcalina na atmosfera e participa de reações significativas para o entendimento da química atmosférica e os impactos associados ao ar, recursos hídricos e solo.

O monitoramento de compostos gasosos do ar tradicionalmente envolve aplicação de técnicas de amostragem ativa, na maioria das vezes, sofisticadas e caras. A aplicação de tais técnicas muitas vezes é pouco efetiva, devido principalmente à natureza dos equipamentos envolvidos, a necessidade de suprimento contínuo de energia elétrica,

pessoal capacitado para operação dos equipamentos, etc. Desta forma, torna-se importante o desenvolvimento de métodos de amostragens que não dependam desses fatores e que possibilitem a coleta de amostras em regiões onde tais requisitos não estejam disponíveis (Cruz; Campos, 2002).

A amostragem passiva tem sido amplamente utilizada em monitoramento ambiental no mundo há mais de três décadas desde a publicação do trabalho realizado por Palmes e Gunnison (1973). Em muitos casos, é um meio prático de determinação de níveis de poluição causados por vários componentes de origem antropogênica. Atualmente, a amostragem passiva é usada em várias áreas que variam desde monitoramento de exposição em locais de trabalho até aspectos relacionados às mudanças climáticas globais relativas à presença de muitas espécies químicas na atmosfera (Seethapathy *et al.*, 2008).

Kot-Wasik *et al.* (2007) ressaltam que as técnicas de amostragem passiva são caracterizadas pela simplicidade na construção e manutenção dos amostradores, levando a um aumento no número de aplicações dessas técnicas no campo de pesquisas ambientais para monitoramento de ar, solo, águas e outros meios.

Estudos realizados em vários locais do mundo para monitoramento de amônia na atmosfera utilizando amostradores passivos demonstram a aplicação da amostragem passiva como uma técnica alternativa além daquelas utilizadas no monitoramento contínuo. Carmichael *et al.* (2003) realizaram o projeto *The Passive Sampler Project*, onde foram feitas medidas de amônia em vários locais no mundo em 50 estações distribuídas na Ásia, África, América do Sul e Europa no período de setembro de 1999 a junho de 2001. A tabela 03, disposta abaixo, apresenta os valores médios encontrados para  $\text{NH}_3$  (ppb) em alguns locais e estações.

Tabela 03: Medidas de amônia (ppb) na atmosfera de vários locais no mundo utilizando amostragem passiva

<b>Local - Estação</b>	<b>Valores médios de NH<sub>3</sub> (ppb)</b>
África do Sul - Cape point	1
Argentina - Ushuaia	<1
Brasil - Arembepe	<1
Chile - El Tololo	<1
China - Waliguan mountain	4
China - Linan	5
China - Shui-Li	7
Índia - Berhampur	8
Índia - Cochin	19
Indonésia - Kalimantan	6
Japão - Oki	<1
Nepal - Dhangadi	22
Peru - Marcapomacocha	3
Tailândia - Chiang Mai	2
Tailândia - Nakhon Sri Thammarat	1
Turquia - Camkoru	<1

Estudos realizados por Wilson e Serre (2007) na Carolina do Norte nos Estados Unidos, no período de 2003 a 2004, mostram as vantagens de uso de amostragem passiva para monitoramento de amônia na atmosfera, sob influência de emissões de NH<sub>3</sub> oriundas de atividades agrícolas em locais de áreas rurais. Nas duas fases do estudo, as concentrações de amônia variaram entre 4,23 a 21,1 ppb (Fase I) e 4,25 a 49,0 ppb (Fase II).

Perrino e Catrambone (2004) apresentam resultados de estudos realizados na Itália com amostragem passiva, onde foi desenvolvido um amostrador passivo para monitoramento de amônia na atmosfera, feito de polietileno, com possibilidade de variação do caminho de difusão. O amostrador passivo foi aplicado para monitoramento em área urbana de Roma, onde foram encontrados, nas estações em 2003, valores de concentração de amônia na faixa entre 11 a 25 µg m<sup>-3</sup>.

Outros estudos realizados na China por Meng *et al.* (2010) com amostragem passiva para monitoramento de amônia mostram a aplicação dessa técnica para monitoramento de amônia em uma larga extensão geográfica e em áreas urbanas, rurais e remotas. O monitoramento atmosférico apresentou níveis de amônia que variaram entre 2,8 a 13,7 ppb, em várias estações do ano, no período de 2007 a 2008.

Estudos realizados para determinação de amônia na atmosfera apresentam diferentes tipos de reagentes utilizados como soluções absorvedoras ácidas para fixação de  $\text{NH}_3$  em dispositivos amostrais. Os ácidos cítrico, oxálico, fosfórico, fosforoso e sulfúrico foram utilizados para a fixação de  $\text{NH}_3$  atmosférica utilizando amostragem passiva em áreas urbanas, rurais, remotas e sob influência industrial (Meng *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2010; Wilson; Serre, 2007; Perrino; Catrambone, 2004; Roadman *et al.*, 2003).

O ácido cítrico foi também amplamente utilizado como reagente fixador por técnicas ativas de fixação de amônia, utilizando amostragem por difusão em tubos Denuder (Walker *et al.*, 2004; Catrambone *et al.*, 2002; Perrino; Gherardi, 1999; Aneja *et al.*, 1998; McCulloch *et al.*, 1998; Matsumoto; Okita, 1998; Couto, 1996; Campos, 1995).

Felix e Cardoso (2004) citam estudos realizados com vários tipos de soluções absorvedoras para determinação de amônia na atmosfera utilizando as técnicas de fixação de amônia por filtros (método Filter-Pack) e em tubos de difusão (Denuder). Para as duas técnicas, os ácidos cítrico, oxálico, fosfórico e fosforoso foram utilizados como reagentes fixadores de amônia em diferentes aplicações e área amostrais. Outro estudo aponta bons resultados para o ácido cítrico como reagente fixador de amônia utilizando filtros pela técnica de Filter-Pack, como descrito em Murano *et al.* (1998).

### 3. METODOLOGIA APLICADA AO ESTUDO

O amostrador passivo para monitoramento de amônia na atmosfera foi desenvolvido considerando-se a realização de testes com três reagentes para a função de meio absorvedor de  $\text{NH}_3$  no filtro impregnado. As soluções, o preparo dos amostradores (para exposição e posterior análise) e análises de amônia fixada nos filtros foram realizados no LAQUAM, Instituto de Química/UFBA. As amostragens para avaliação do desempenho dos amostradores passivos em função dos reagentes testados e as medidas com os reagentes escolhidos foram feitas em campo nas estações da RMA da Cetrel S.A, localizadas na área de influência do Pólo Industrial de Camaçari, em paralelo ao monitoramento contínuo de amônia, usando analisadores do tipo AC32M com módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$  (Environnement S.A) rotineiramente calibrados.

A calibração dos analisadores do monitoramento contínuo da Rede de Monitoramento do Ar da Cetrel é realizada mensalmente de acordo com o plano de calibração para as 10 estações localizadas na área de influência do Pólo Industrial de Camaçari. As medidas contínuas de amônia são feitas através do módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$  acoplado ao AC32M (analisador de  $\text{NO}_x$ ). Assim, faz-se necessário realizar a calibração do analisador de  $\text{NO}_x$  e também do módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$ . A calibração do analisador de  $\text{NO}_x$  é realizada através de curva de calibração multiponto utilizando uma mistura padrão certificada ( $\text{NO}_x$  - 405 ppb;  $\text{NO}$  - 400 ppb e  $\text{NO}_2$  - 5 ppb). Utiliza-se ar sintético, vazão 1700 cc/min, para diluição da mistura para obtenção dos pontos necessários para curva de calibração. A calibração do módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$  é feita através de curva de calibração multiponto, utilizando uma mistura padrão certificada ( $\text{NH}_3$  - 8,0 ppm) ou tubo de permeação para amônia ( $\text{NH}_3$  - 7,2 ppm, 40° C). Utiliza-se um multicalibrador de gases modelo 101L (Environnement S.A) para diluição da mistura padrão e também para uso do tubo de permeação para obtenção dos pontos necessários para a curva de calibração.

### 3.1 DESCRIÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO DE AMÔNIA

O modelo do amostrador passivo utilizado neste trabalho é o adotado no LAQUAM, já aplicado para amostragem de outros gases poluentes (Cruz, 2007). O funcionamento deste amostrador é baseado em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar, sendo composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5  $\mu\text{m}$  de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm). Após o espaço de difusão encontra-se um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com uma solução de um reagente específico para fixar o gás que difunde através do amostrador.

Este modelo de amostrador foi baseado naquele descrito nos estudos desenvolvidos por Ferm e Svanberg (1998). O modelo foi projetado em função das primeiras vantagens que apresenta em relação aos outros tipos de amostradores: possibilidade de reutilização de todas as partes com exceção dos filtros, uso de diferentes reagentes absorvedores para impregnação do filtro, a existência da tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm) e de filtro de teflon na entrada de ar para minimizar problemas de turbulência do ar, interferências de material particulado e outras substâncias químicas, a grande simplicidade do modelo do amostrador, além da possibilidade de ampliação do seu tamanho e conseqüentemente do uso de um segundo meio absorvedor, minimizando problemas operacionais e aumentando a capacidade do dispositivo (Ferm e Svanberg, 1998; Santos, 2000).

A figura 04 apresenta o esquema do amostrador passivo de amônia na atmosfera utilizado neste estudo.

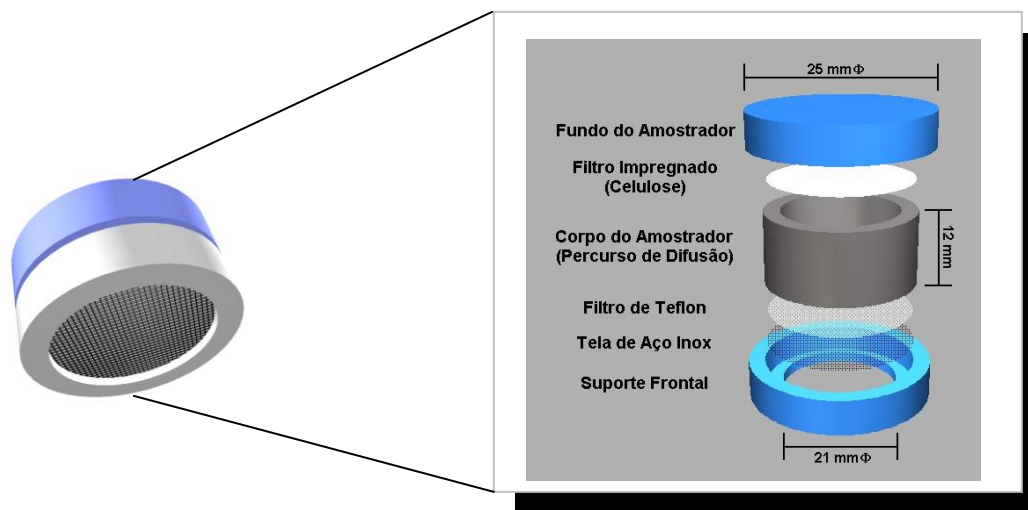


Figura 04: Esquema do amostrador passivo utilizado neste estudo.

Fonte: Adaptado de Santos, 2000; Cruz, 2007.

### 3.1.1 Procedimento de preparo dos amostradores passivos para monitoramento de amônia na atmosfera

Para o preparo dos amostradores passivos, os filtros de celulose cortados no diâmetro de 25 mm, para adaptação no fundo do amostrador passivo, foram lavados três vezes com água ultrapura em ultrassom durante 15 min. Em seguida, esses filtros foram colocados em um becker contendo álcool etílico durante 15 min. Posteriormente, foram colocados para secar em estufa a 50 °C. Todas as partes dos amostradores e, também, os recipientes de polietileno utilizados para o transporte e armazenamento dos mesmos foram lavados duas vezes com Extran neutro 2%, e enxaguados com água ultrapura e colocados para secar em estufa. Foram utilizadas luvas plásticas e pinças durante a montagem dos amostradores para evitar qualquer tipo de contaminação.

Os filtros foram impregnados com alíquotas de 200 µL da solução absorvedora utilizando micropipeta. Em seguida, os filtros foram colocados em estantes contendo furos apropriados para manter livre a parte superior do filtro evitando perda do reagente ali colocado e depois transferidos para dessecadores, contendo sílica gel, onde

permanecem por 48 h. Após este procedimento, os amostradores são montados, lacrados com parafilme para evitar contaminação, colocados em recipientes de polietileno, vedados e guardados em sacos plásticos devidamente identificados para serem utilizados em campo.

Os amostradores foram montados da seguinte forma: coloca-se com auxílio de uma pinça um filtro de celulose impregnado no fundo do amostrado, depois uma tela de aço inoxidável seguida por um filtro de teflon eram adaptadas na parte frontal com o auxílio de uma pinça, encaixando-se então o corpo do amostrador entre estas duas extremidades. A figura 05, apresentada abaixo, mostra a foto dos amostradores passivos para amônia prontos para serem expostos nas estações de monitoramento.

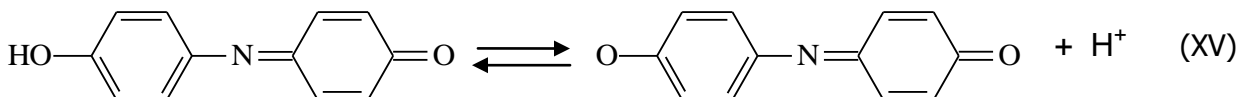
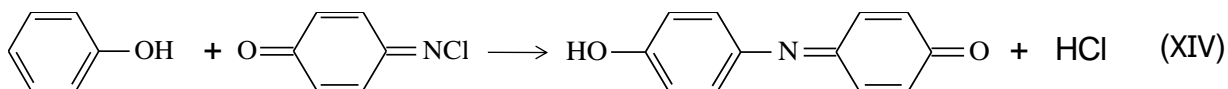
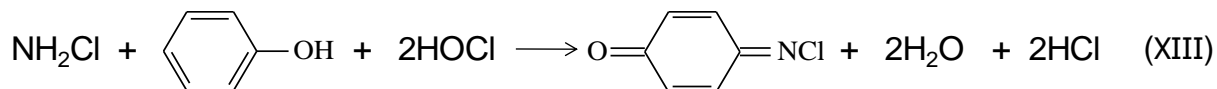
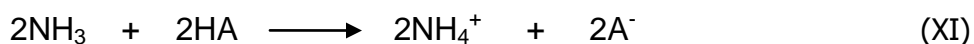


Figura 05: Foto dos amostradores passivos para monitoramento de amônia na atmosfera.



### 3.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

A amônia fixada nos amostradores passivos foi extraída com 1,5 mL de água ultrapura em microtubo (Eppendorf), seguida de centrifugação por 5 minutos (13.500 rpm) em microcentrífuga, e determinada por espectrofotometria molecular visível pelo método do azul de indofenol. O método baseia-se na reação da amônia com fenol e hipoclorito, em meio alcalino, levando à formação de um complexo de coloração azul intensa, como apresentado nas equações de XI a XV (Lodge, 1989). Foi utilizado para análise um espectrofotômetro (Varian Cary 50 UV-Vis) nas seguintes condições: cubeta de 1 cm, largura de fenda 1 e comprimento de onda 630 nm.



A equação (XI) apresenta a reação da amônia com os ácidos utilizados nesse estudo, onde HA está representando os ácidos cítrico, oxálico e fosfórico. E A<sup>-</sup> representa a base conjugada da cada ácido utilizado.

Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração, como descrito abaixo:

$$y = ax + b$$

$$\begin{array}{cc} \Downarrow & \Downarrow \\ A & C \end{array}$$

$$C = \frac{A-b}{a}, \text{ onde:}$$

C = Concentração em  $\mu\text{g at N/L}$

A = Absorvância lida

b = Coeficiente linear da reta

a = Coeficiente angular da reta

Para amostras extraídas dos filtros de impregnação do amostrador passivo,

$$\begin{array}{ccc} \mu\text{g at N} & \underline{\hspace{2cm}} & 1000 \text{ mL} \\ x & \underline{\hspace{2cm}} & 1,5 \text{ mL} \end{array} \quad (\text{volume total de solução no eppendorf})$$

$$x = \frac{1,5 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N}}{1000 \text{ mL}} \underline{\hspace{2cm}} 1,26 \text{ mL} \quad (\text{volume da alíquota da amostra de chuva})$$

$$y \underline{\hspace{4cm}} 1000 \text{ mL}$$

$$y = \frac{1,5 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL} \times C \mu\text{g at N}}{1000 \times 1,26} = \mu\text{g at N} \times \frac{1,5}{1,26} = \mu\text{g at N} \times 1,19$$

$$\hspace{15em} \Downarrow$$

$$\hspace{15em} C$$

$$\mu\text{g NH}_4^+/\text{L} = C \times 1,19 \times 18,004$$

$$\hspace{10em} \Downarrow$$

$$\hspace{10em} \text{mol de NH}_4^+$$

Uma curva analítica de calibração típica utilizada na análise de amônio é apresentada na figura 06 descrita abaixo:

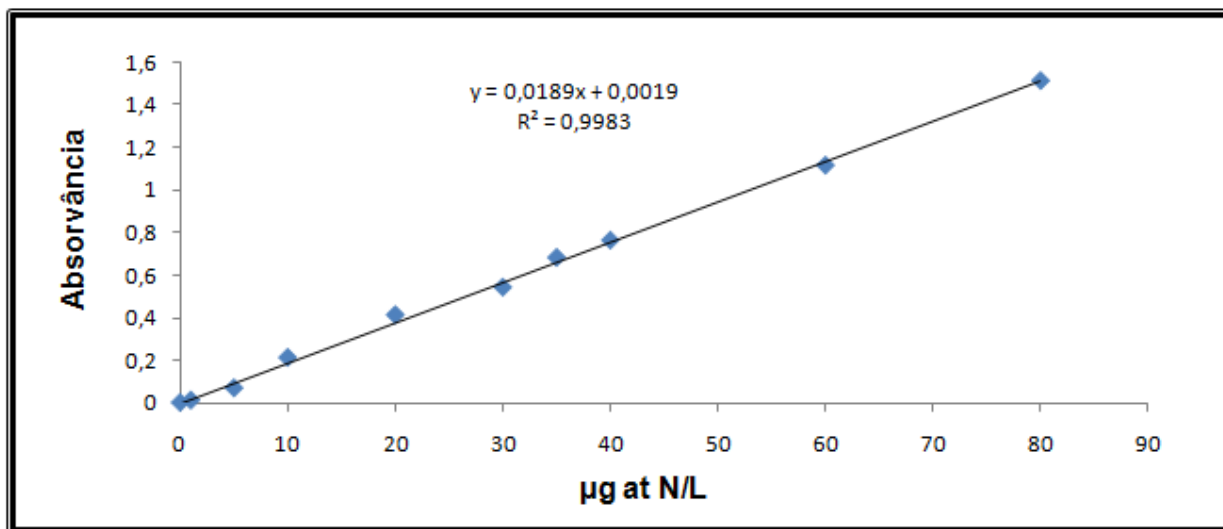


Figura 06: Curva analítica de calibração típica utilizada na análise de amônio.

Para preparar a curva padrão e as amostras, a ordem dos reagentes adicionados é muito importante nesse método. Isso garante maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas, onde o procedimento está descrito abaixo:

- 1º) Reagente Fenol → 60 µL
- 2º) H<sub>2</sub>O ultrapura (para os pontos da curva) ou amostra → 600 µL
- 3º) Solução Padrão NH<sub>4</sub>Cl 1x10<sup>-4</sup> M, no caso da preparação da curva de calibração → volume variável e no caso de amostra 300 µL
- 4º) Reagente oxidante → 180 µL
- 5º) H<sub>2</sub>O ultrapura (para completar 1500 µL)

O volume total corresponde a 1500 µL (adaptado para tubo de reação Eppendorf).

A tabela 04 apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição na preparação dos padrões da curva analítica de calibração e amostras, em tubos de reação Eppendorf (1500 µL), para análise de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por espectrofotometria.

Tabela 04: Preparação de padrões da curva padrão analítica e amostras extraídas dos filtros do amostrador passivo para análise de amônio por espectrofotometria Visível

Solução Padrão	Ordem de Adição dos Reagentes						
	Volumes em $\mu\text{L}$						
	Fenol	H <sub>2</sub> O ultrapura	NH <sub>4</sub> Cl 10 <sup>-4</sup> M	Solução Oxidante	H <sub>2</sub> O ultrapura	$\mu\text{g at N/L}$	$\mu\text{g N/L}$
Branco	60	600	-	180	660	0,0	0,0
1	60	600	15	180	645	1,0	14
2	60	600	75	180	585	5,0	70
3	60	600	150	180	510	10	140
4	60	600	300	180	360	20	280
5	60	600	450	180	210	30	420
6	60	600	525	180	135	35	490
7	60	600	600	180	60	40	560
8	60	300	900	180	60	60	630
9	60	-	1200	180	60	80	700
Amostra	60	600	300 amostra	180	360	-	-

Como sistemática de controle de qualidade, foi utilizada em todas as análises uma amostra padrão de referência de chuva (RAIN-97, lote 1107, Environnement Canada) contendo diversas espécies, incluindo amônio. A amostra é um padrão de referência internacional, produzida nos laboratórios da agência ambiental canadense, utilizada para essa aplicação analítica.

O limite de detecção de amônio pelo método usado foi determinado com base em  $3\sigma$  da determinação em dez brancos. O LD para análise de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por espectrofotometria foi igual a 15,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 3.2.1 Reagentes e vidraria para análise de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por Espectrofotometria Molecular

A vidraria usada nesta análise foi previamente lavada com Extran 2% e com água ultrapura. Em seguida, a vidraria era colocada para descontaminação com HCl 10 %.

Quando da realização das análises, a vidraria descontaminada era lavada várias vezes com água ultrapura. Todo cuidado deve ser tomado com o ambiente do laboratório onde está sendo feita a análise, para evitar problemas de contaminação das amostras e brancos, durante adição dos reagentes; a água ultrapura deve ser retirada do sistema Milli-Q no mesmo dia e nenhum composto de amônia deve ser manuseado no ambiente. Os parágrafos, abaixo, apresentam os reagentes e vidraria utilizados na análise de amônio.

***Reagente Fenol  $\cong 0,6 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )***

Dissolve-se separadamente 27,6 g de fenol p.a. e 100 mg de nitroprussiato p.a. em água ultrapura. Transfere-se os reagentes dissolvidos para balão volumétrico de 500 mL, completa-se o volume com água ultrapura e homogeneiza-se por inversão, no mínimo de 12 vezes. Estoca-se em frasco escuro, na geladeira, onde a solução permanece estável por um mês.

***Solução Alcalina  $\cong 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{NaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ )***

Dissolve-se 120 g de citrato trissódico p.a. e 5 g de hidróxido de sódio p.a. em cerca de 200 mL de água ultrapura, aquece-se até a ebulição para dissolver o citrato e eliminar a amônia. Resfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 250 mL. A solução incolor é estocada em frasco escuro e é estável á temperatura ambiente.

***Solução Padrão Estoque ( $\text{NH}_4\text{Cl} \cong 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )***

Seca-se o cloreto de amônia a 100°C por 2h. Dissolve-se 0,214 g em água ultrapura, adiciona-se 1 gota de clorofórmio, para preservá-la, e transfere-se para balão volumétrico de 200 mL. A solução deve ser guardada em geladeira, permanecendo assim estável por 1 mês.

***Solução Padrão Diluída ( $\text{NH}_4\text{Cl} 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 0,1 \mu\text{g at N L}^{-1} = 0,36 \mu\text{g NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ )***

Dilui-se 1 mL da solução padrão estoque em balão volumétrico de 200 mL com água ultrapura. Agita-se a solução por inversão. Esta solução deve ser preparada na hora de usar e não deve ser reaproveitada.

***Solução Oxidante: Hipoclorito de Sódio + Solução Alcalina***

Toma-se o volume adequado da solução de hipoclorito de sódio (determinado por titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e dilui-se com solução alcalina, de modo a conter 150 mg de cloro ativo em 100 mL da solução. Prepara-se na hora de usar, em proveta de 50 mL e não se reaproveita a solução. Um volume de 20 - 30 mL dessa solução é suficiente para preparo da curva de calibração (em duplicata) e análise de aproximadamente 100 amostras.

***Dosagem de Cloro Ativo no Hipoclorito de Sódio***

Dissolve-se aproximadamente 0,5 g de KI p.a. em 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Adiciona-se 1 mL da solução de hipoclorito de sódio (pode ser água sanitária) e titula-se o iodo liberado com solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de tiosulfato de sódio, adicionando-se 0,5 mL de amido saturado, até a solução azul que está sendo titulada se tornar amarelo pálido. Essa dosagem deve ser feita mensalmente ( $1,00 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1} = 3,54 \text{ mg Cl}$  ativo).

***Solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$*** 

Dissolve-se 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a. em água ultrapura, adiciona-se 0,1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e completa-se o volume em balão volumétrico de 1 L. Deixa-se em repouso por um dia, em recipiente escuro. Padroniza-se somente no dia seguinte.

***Padronização da Solução de Tiosulfato***

Pesa-se com exatidão 1,7835 g de  $\text{KIO}_3$  p.a., previamente seco a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, dissolve-se em água ultrapura e transfere-se para balão volumétrico de 500 mL. A 25 mL dessa solução, adiciona-se aproximadamente 1 g de KI p.a. e 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (54 - 56 mL  $\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. 95 - 98 %). Titula-se com a solução de tiosulfato, sendo a viragem semelhante àquela da dosagem de cloro ativo na solução de hipoclorito.

### 3.3 METODOLOGIA AMOSTRAL

Os pontos amostrais estabelecidos para o estudo estão inseridos dentro da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari, onde foram selecionadas 3 estações da RMA da Cetrel (Figura 07). Esta é composta por estações localizadas no entorno do Pólo Industrial de Camaçari, onde os parâmetros monitorados estão descritos na tabela 05. A localização dessas estações foi estabelecida através de estudos de dispersão atmosférica com uso de modelagem matemática, específica para os parâmetros monitorados nessas estações.

Para esse estudo foi realizado o monitoramento de amônia na atmosfera em 3 estações localizadas nos municípios de Camaçari, Lamarão do Passé e Dias D'Ávila. Essas estações foram escolhidas por realizarem o monitoramento contínuo de amônia, permitindo a avaliação de resultados obtidos entre os analisadores contínuos e os amostradores passivos expostos nessas estações. Dados de monitoramento de amônia obtidos na RMA (Cetrel, 2007 e 2008) e resultados de estudos realizados na região (a exemplo daqueles realizados por Campos, 1995 e Couto, 1996) também auxiliaram na escolha da área amostral.

As amostragens foram realizadas expondo-se 5 amostradores passivos, para cada reagente testado para fixar a amônia, a uma altura aproximadamente de 3,0 m do solo na parte superior das estações de monitoramento do ar da Cetrel. Os amostradores foram dispostos em placas plásticas com bordas côncavas para protegê-los da chuva, com a entrada de ar voltada para baixo (como descrito na figura 10). O período de exposição dos amostradores foi de 1, 3 e 7 dias, sendo levados em seguida para o laboratório e armazenados em geladeira a 4°C até análise. Amostradores não expostos foram levados para o campo e retornados ao laboratório para serem analisados como brancos.

Foram utilizados os dados de monitoramento contínuo de amônia e parâmetros meteorológicos (direção e velocidade do vento; entre outros) obtidos nas estações da

RMA. A Tabela 05, disposta a seguir, apresenta os parâmetros que são continuamente monitorados nessas estações.

Tabela 05: Identificação das estações de Monitoramento (RMA, Cetrel), parâmetros meteorológicos e poluentes monitorados

ESTAÇÃO	LOCALIZAÇÃO	PARÂMETROS METEOROLÓGICOS	POLUENTES
CÂMARA	Ao lado do prédio da Câmara de vereadores de Camaçari	Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , NOx, O <sub>3</sub> , VOCs-Canister
GRAVATA	Escola Helena Magalhães (Camaçari)	Precipitação, Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , TRS, HC, CO, PM10-Contínuo, NOx, NH <sub>3</sub> , VOCs-Canister
COBRE	Estação Elevatória do Cobre (Pólo)	-----	SO <sub>2</sub>
SÍTIO	Lamarão do Passé	-----	SO <sub>2</sub>
LAMARÃO	Escola Josiane Santos (Lamarão do Passé)	Temperatura, Umidade Relativa, Radiação Solar, Precipitação, Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , NOx, O <sub>3</sub> , PM10-manual.
CONCÓRDIA	Escola Maria Bacelar, ao lado da praça Concórdia (Dias D'Ávila)	Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , TRS, CO, NOx, NH <sub>3</sub> , PM10-Contínuo, VOCs-Canister.
ESCOLA	Escola Prof. Anfrísia Santiago (Nova Dias D'Ávila)	Temperatura, Umidade Relativa, Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , TRS, NOx, O <sub>3</sub> , VOCs-Canister.
MACHADINHO	Vilarejo de Machadinho, na Estrada da Cascalheira.	Pressão; Temperatura; Umidade Relativa, Radiação Solar, Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , NOx, CO, O <sub>3</sub> , PM10-Manual, VOCs-Canister.
LEANDRINHO	Dentro da área da Escola Municipal Nestor Silva Carvalho (Lamarão do Passé)	Direção e Velocidade do Vento	SO <sub>2</sub> , TRS, HC, CO, PM10-Contínuo, NOx, NH <sub>3</sub> , VOCs-Canister.



A localização das estações de monitoramento poderá ser visualizada através da figura 07 descrita abaixo:

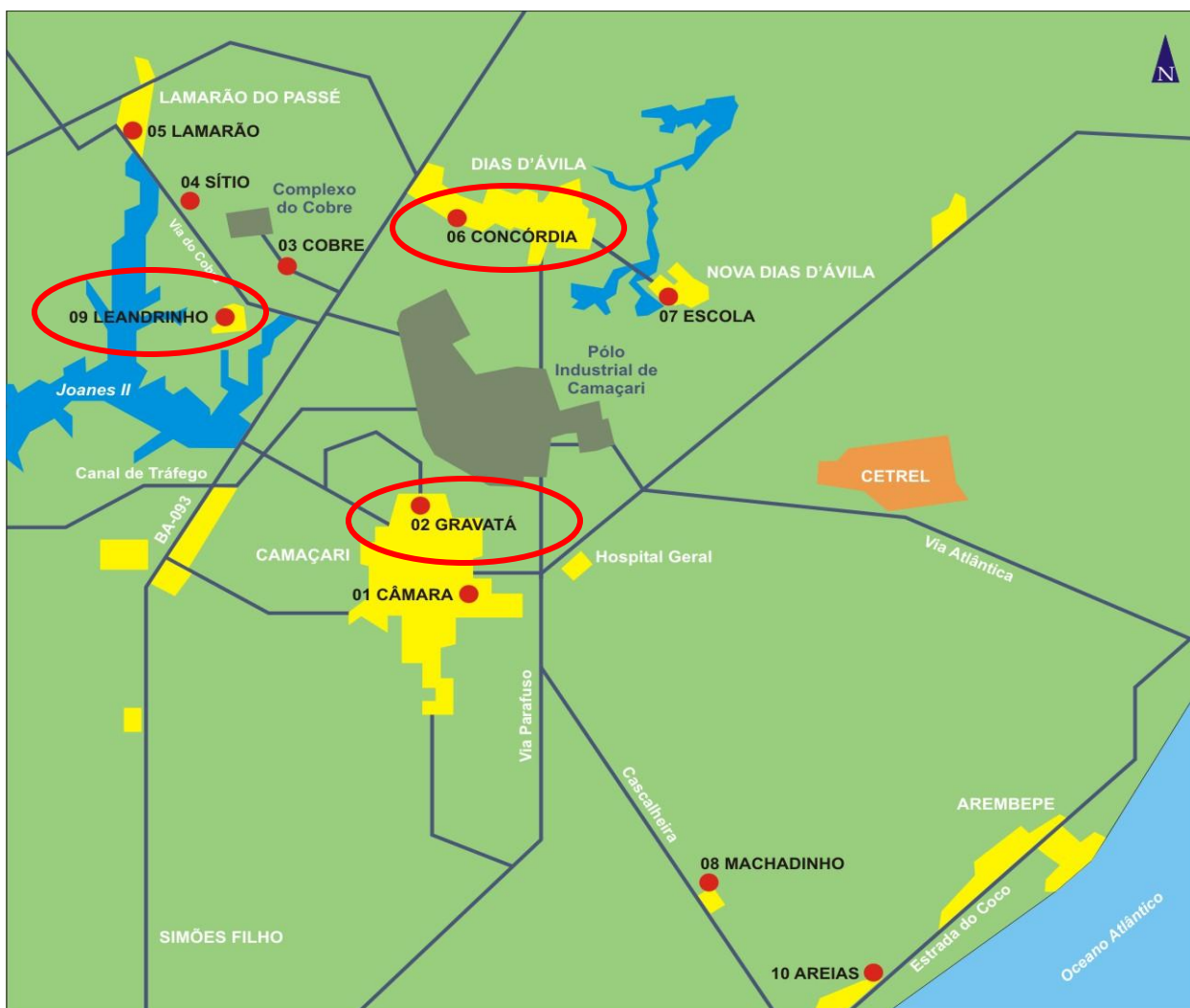


Figura 07: Descrição da área amostral e das estações de monitoramento utilizadas no estudo.

Fonte: Cetrel (2008).

O Pólo Industrial de Camaçari é caracterizado por ser quase plano, com poucas e suaves elevações. A figura 08, disposta a seguir, apresenta a topografia da AIP e seu entorno, onde se evidenciam as colinas mais elevadas a noroeste e ao norte, em oposição ao litoral ao sul, sudeste e leste. Esta disposição fisiográfica é um dos fatores condicionantes do escoamento dos ventos na AIP.

Os principais fatores que controlam o clima na AIP são a localização na faixa tropical da América do Sul, a proximidade do oceano Atlântico (cujas águas são relativamente quentes ao longo do ano todo), a ação permanente do sistema de alta pressão subtropical do Atlântico Sul e a ação permanente dos ventos alísios. A localização da AIP na faixa tropical, na latitude  $12,7^{\circ}\text{S}$ , e próximo ao litoral do Oceano Atlântico Sul faz com que a temperatura sofra poucas oscilações, tanto na escala diária quanto na escala anual (Cetrel, 2009).

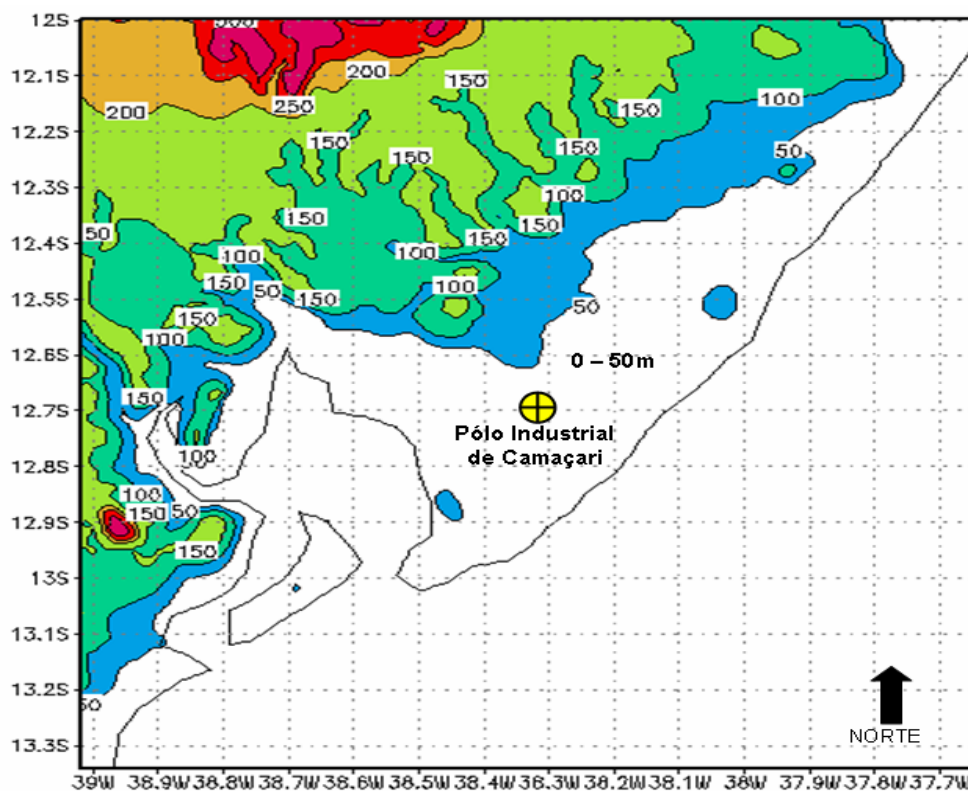


Figura 08: Topografia da Área de Influência do Pólo e seu entorno.

Fonte: Cetrel (2008).

A região da AIP está localizada em uma posição intermediária entre o oceano, onde a umidade oscila muito pouco, e o setor continental do Nordeste Brasileiro, onde a umidade relativa é baixa nos meses do início e do final de cada ano, em janeiro e outubro, e aumenta no período das chuvas (abril e julho). Outra característica relevante do clima na região da AIP é a persistência dos ventos alísios que podem soprar de nordeste, de leste ou de sudeste, e representam um fator controlador importante para os ventos locais ou ventos de mesoescala. A Figura 09, disposta a seguir, apresenta a climatologia dos ventos nos meses de janeiro, abril, julho e outubro a cada ano.

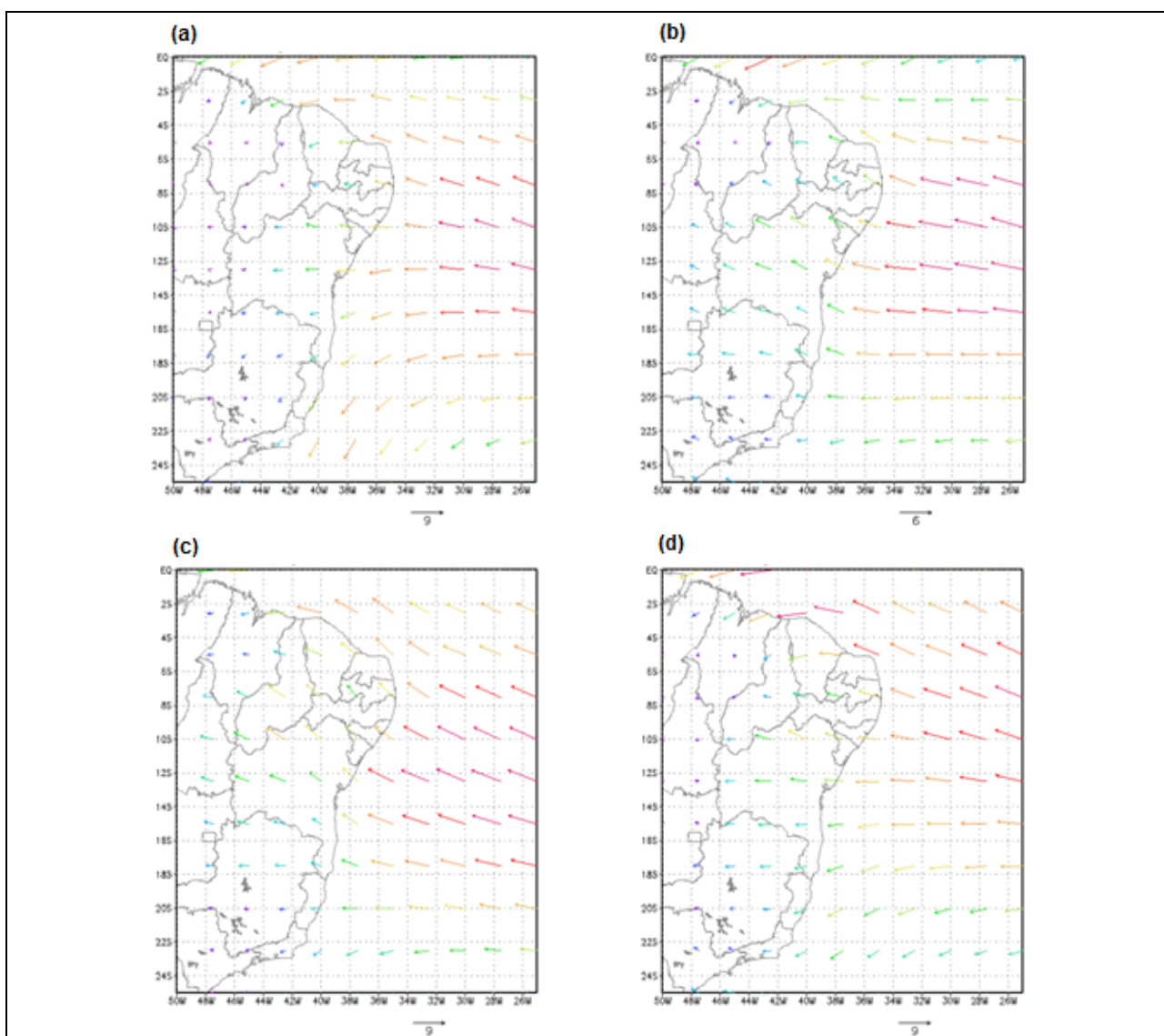


Figura 09: Climatologia dos ventos próximos à superfície (média de 30 anos) em: a) janeiro; b) abril; c) julho; d) outubro. Fonte: Cetrel (2009).

Observa-se que no litoral da Bahia os ventos próximos à superfície tendem a soprar de nordeste (NE) em janeiro, de leste (E) em abril, de sudeste (SE) em julho e reduzindo em intensidade. Em outubro os ventos voltam a soprar de leste (E), reduzindo ainda mais a sua intensidade. Conforme comprova a análise do comportamento dos ventos na AIP, a circulação de grande escala se impõe à circulação de mesoescala, que por sua vez força o comportamento dos ventos predominantes na AIP. As variações nos comportamentos padrões dos ventos ficam por conta dos processos atmosféricos de mesoescala e de eventuais frentes frias que cheguem à região. Antes mesmo de uma análise detalhada do comportamento em mesoescala, já é possível, conhecendo esses padrões, se ter uma idéia geral do comportamento da circulação atmosférica da região (Cetrel, 2009).

Os fatores determinantes ou fatores de controle sobre o comportamento atmosférico em mesoescala na região de Camaçari são exercidos pela topografia e pela proximidade do mar. Embora a topografia da região seja suave, há a ocorrência de cotas mais altas a algumas dezenas de quilômetros da costa, e estas vertentes tendem a formar circulações do ar que variam segundo o ciclo diurno. Outro importante fator de controle na mesoescala é representado pelas brisas típicas da faixa litorânea, que também variam ao longo do dia. Estas circulações do vento em mesoescala interagem com os ventos alísios da grande escala, resultando então no comportamento observado na região (Cetrel, 2009).

Conhecendo-se a localização de cada estação em relação ao Pólo Industrial de Camaçari, é possível inferir a partir da avaliação da rosa de ventos (que indica as frequências de ocorrência do vento em cada direção bem como sua velocidade), quais as condições favoráveis ou não para a emissão de poluentes nas áreas no entorno do Pólo. Os ventos que sopram das direções compreendidas entre Nordeste (NE) e Noroeste (NW) são os responsáveis pelo transporte de espécies emitidas do Pólo para a área urbana de Camaçari. A qualidade do ar nas comunidades de Dias d'Ávila e Nova Dias d'Ávila são mais afetadas quando os ventos sopram de Sul (S) e de

Sudoeste (SW). As comunidades de Leandrino e Lamarão são afetadas quando o vento é de Sudeste (SE).

O estudo foi realizado no período de 2010 a 2011, onde os amostradores foram expostos nas estações Gravatá (em Camaçari), Leandrino (em Lamarão do Passé) e Concórdia (em Dias D'Ávila). Foram realizadas campanhas amostrais para testes dos reagentes, validação dos amostradores e avaliação de correlações com dados de amônia obtidos no monitoramento contínuo realizado com os analisadores da RMA da Cetrel. O monitoramento de parâmetros meteorológicos foi realizado em paralelo ao monitoramento de amônia nas estações da RMA da Cetrel. A figura 10, disposta a seguir, apresenta os amostradores nas estações de monitoramento.

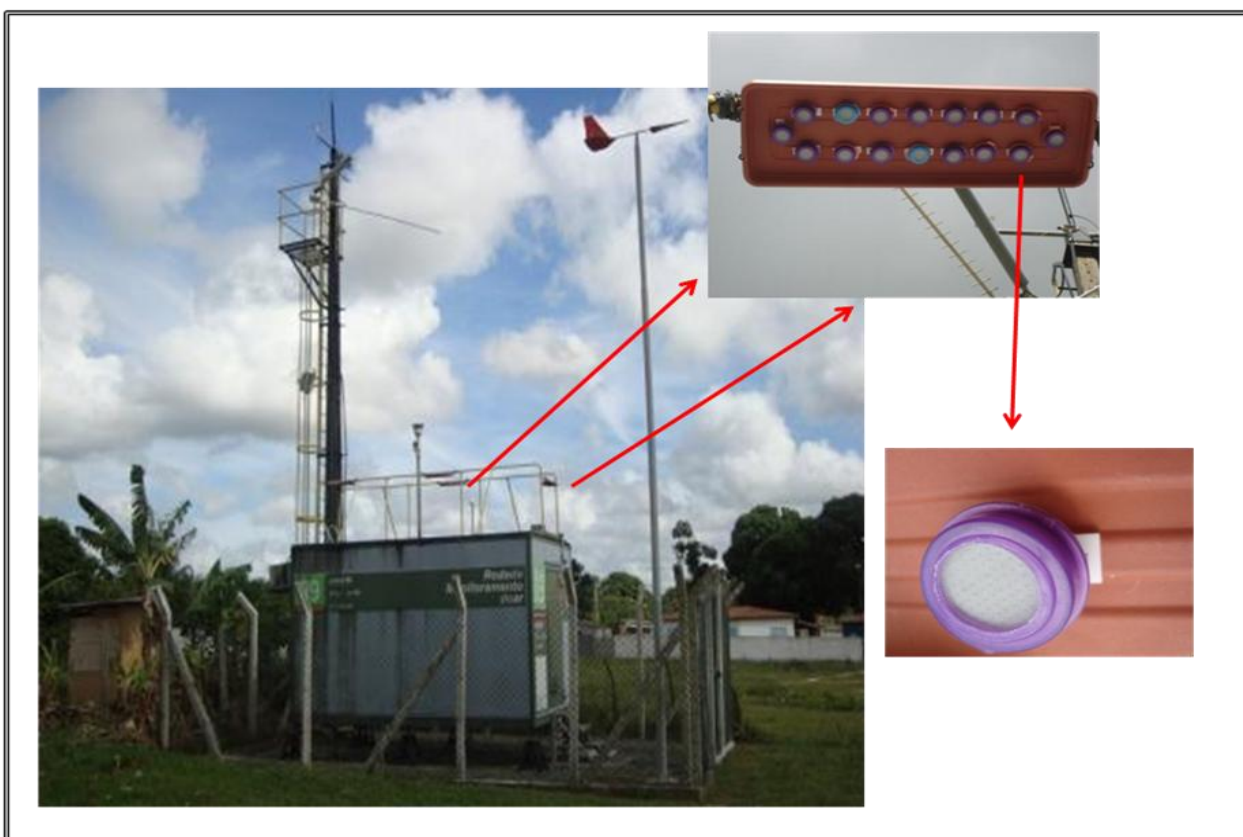


Figura 10: Exposição dos amostradores passivos para monitoramento de amônia na atmosfera na estação Leandrino (2011).

### 3.4 AVALIAÇÃO DAS SOLUÇÕES ABSORVEDORAS DE AMÔNIA

A indicação das soluções usadas nesses testes foi encontrada na literatura como sendo os melhores reagentes para a fixação da  $\text{NH}_3$  atmosférica, em diferentes dispositivos amostrais, utilizando amostragem passiva e também outras técnicas de fixação de amônia através de difusão em tubos denuder e fixação em filtros (filtro-pack).

O capítulo de conceituação teórica no item amostragem passiva de amônia, apresentado anteriormente, cita estudos realizados com reagentes (incluindo os ácidos cítrico, oxálico e fosfórico) utilizados em soluções absorvedoras para fixação de amônia atmosférica.

Foi realizado um estudo utilizando-se três diferentes soluções para a função de meio absorvedor de  $\text{NH}_3$  no monitor passivo (filtro impregnado):  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  0,3% (ácido oxálico),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  0,3 % (ácido cítrico) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,3 % (ácido fosfórico).

Testes de desempenho dos amostradores passivos foram realizados em campo, através da exposição dos mesmos paralelamente ao monitoramento contínuo de amônia, em estações de monitoramento de ar da Cetrel localizadas na área de influência do Pólo Industrial de Camaçari: Gravatá, em Camaçari, no período de agosto a setembro de 2010 e janeiro de 2011; Leandrino, em Lamarão do Passé e Concórdia, em Dias D'Ávila, em fevereiro de 2011, visando testar o amostrador passivo em atmosferas com diferentes níveis de concentração de amônia.

Os parágrafos que seguem apresentam a vidraria, reagentes e soluções selecionadas para testes do amostrador passivo de amônia.

### ***Vidraria, reagentes e soluções selecionados para testes do amostrador passivo de amônia***

Os reagentes usados eram p.a., a água de alta pureza (Milli-Q) e a vidraria utilizada, exclusivamente para este fim, previamente descontaminada com HCl 10 %, lavada e imersa em Extran neutro 2% e novamente lavada com água ultrapura.

#### **1) Solução de $C_6H_8O_7$ 0,3 % (ácido cítrico)**

Pesa-se 0,3 g de  $C_6H_8O_7$ , dissolve-se em água ultrapura e transfere-se para balão volumétrico de 100 mL.

#### **2) Solução de $C_2H_2O_4$ 0,3 % (ácido oxálico)**

Pesa-se 0,3 g de  $C_2H_2O_4$ , dissolve-se em água ultrapura e transfere-se para balão volumétrico de 100 mL.

#### **3) Solução de $H_3PO_4$ 0,3 % (ácido fosfórico)**

Em balão de 100 mL adiciona-se 300  $\mu$ L de  $H_3PO_4$  concentrado. Completa-se o volume com água ultrapura.

A metodologia analítica utilizada para determinação da amônia fixada nos filtros impregnados do amostrador passivo está descrita no item 3.4 (Metodologia Analítica).

### ***Escolha do reagente para impregnação do filtro como meio absorvedor no amostrador passivo***

As tabelas 06 e 07 apresentam o desempenho dos amostradores passivos com filtro impregnado com as três diferentes soluções em relação ao analisador contínuo na

estação Gravatá, em Camaçari no período de agosto a setembro de 2010 e janeiro de 2011.

Tabela 06: Avaliação dos reagentes como meio absorvedor de  $\text{NH}_3$  através de medidas de campo com AP comparado com analisador contínuo AC32M com módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$  (Environnement S.A) na estação Gravatá em Camaçari (agosto-setembro, 2010)

Reagentes Testados	Período de Amostragem		Amostrador Passivo (*)		Precisão (**) CV (%)	Analisador Contínuo $\text{NH}_3$ (ppb)	Exatidão (***) (%)
	dias	data	$\text{NH}_3$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{NH}_3$ (ppb)			
ácido cítrico	3	27-30/08	$4,35 \pm 0,70$	$6,25 \pm 1,0$	16	6,04	3,5
	7	27/08 à 03/09	$2,24 \pm 0,76$	$3,23 \pm 1,1$	34	5,23	38
ácido oxálico	3	27-30/08	$1,14 \pm 0,26$	$1,64 \pm 0,40$	23	6,04	73
	7	27/08 à 03/09	$3,59 \pm 0,52$	$5,16 \pm 0,75$	15	5,23	1,3
ácido fosfórico	3	27-30/08	$1,15 \pm 0,65$	$1,65 \pm 0,94$	57	6,04	73
	7	27/08 à 03/09	$2,61 \pm 0,54$	$3,75 \pm 0,78$	21	5,23	28

(\*) média de resultados obtidos para 3 amostradores passivos

(\*\*) precisão expressa como coeficiente de variação para cada conjunto de 3 amostradores passivos

(\*\*\*) exatidão expressa como erro percentual relativo

Tabela 07: Avaliação dos reagentes como meio absorvedor de amônia através de medidas de campo com AP comparado com analisador contínuo AC32M com módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$  (Environnement S.A) na estação Gravatá em Camaçari (janeiro, 2011)

Reagentes Testados	Período de Amostragem		Amostrador Passivo (*)		Precisão (**) CV (%)	Analisador Contínuo $\text{NH}_3$ (ppb)	Exatidão (***) (%)
	dias	data	$\text{NH}_3$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{NH}_3$ (ppb)			
ácido cítrico	1	22-23/01	$3,86 \pm 0,39$	$5,55 \pm 0,39$	10	5,78	4,0
	3	22-25/01	$3,48 \pm 0,39$	$5,00 \pm 0,39$	9,7	5,49	8,9
	7	22-29/01	$2,43 \pm 0,39$	$3,49 \pm 0,39$	5,3	5,96	41
ácido oxálico	1	22-23/01	$3,14 \pm 0,39$	$4,52 \pm 0,39$	18	5,78	22
	3	22-25/01	$3,51 \pm 0,39$	$5,04 \pm 0,39$	12	5,49	8,1
	7	22-29/01	$4,00 \pm 0,39$	$5,75 \pm 0,39$	2,8	5,96	3,5
ácido fosfórico	1	22-23/01	$2,32 \pm 0,39$	$3,34 \pm 0,39$	37	5,78	42
	3	22-25/01	$2,16 \pm 0,39$	$3,11 \pm 0,39$	19	5,49	43
	7	22-29/01	$1,37 \pm 0,39$	$1,97 \pm 0,39$	34	5,96	67

(\*) média de resultados obtidos para 5 amostradores passivos

(\*\*) precisão expressa como coeficiente de variação para cada conjunto de 5 amostradores passivos

(\*\*\*) exatidão expressa como erro percentual relativo

$$(1) \text{ nmol m}^{-3} \times \text{MM} = \mu\text{g m}^{-3}$$

$$(2) \mu\text{g m}^{-3} = \text{ppb} \times \text{MM} \times 0,0409 \quad (\text{nas CNTP}) \quad \text{MM} = \text{massa molar da espécie medida}$$



A solução de  $C_6H_8O_7$  0,3 % (ácido cítrico) apresentou os melhores resultados para os testes de impregnação de amônia nos amostradores passivos expostos em períodos até 3 dias, onde pode-se observar os menores valores de erro relativo comparados com os resultados do analisador contínuo de medidas simultâneas de amônia atmosférica na mesma estação.

Em relação à solução de  $C_2H_2O_4$  0,3 % (ácido oxálico), este reagente apresentou os melhores resultados para os testes de impregnação de amônia nos amostradores passivos expostos durante períodos maiores do que 3 e preferencialmente 7 dias na mesma estação.

O ácido fosfórico, solução de  $H_3PO_4$  0,3 %, não apresentou resultados satisfatórios para os testes de impregnação realizados em paralelo com os outros reagentes na mesma estação. Dessa forma, este reagente foi descartado para compor o meio absorvedor de  $NH_3$  no amostrador passivo.

### **3.5 VALIDAÇÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO DE AMÔNIA EM RELAÇÃO A PARÂMETROS QUE AFETAM O SEU DESEMPENHO**

O amostrador passivo foi validado com medidas de campo realizadas em paralelo com aquelas obtidas através dos analisadores contínuos do tipo AC32M com módulo  $CNH_3S_2$  (Environnement S.A) utilizados na RMA da Cetrel.

Os amostradores foram expostos em três estações diferentes (Gravatá, em Camaçari; Lenadrinho, em Lamarão do Passé; Concórdia, em Dias D'Ávila) nas etapas de teste de reagentes e de validação.

### ***3.5.1 Validação do amostrador passivo para os reagentes escolhidos para impregnação do meio absorvedor no amostrador passivo***

Como forma de confirmar a eficiência dos reagentes ácido cítrico e oxálico como meio absorvedor no amostrador passivo para amônia foram realizadas amostragens simultâneas em duas estações diferentes da primeira utilizada (Gravatá, em Camaçari) para exposição dos amostradores na etapa de teste de reagentes.

Os amostradores foram expostos em períodos de 1, 3 e 7 dias nas estações Leandrinho (Lamarão do Passé) e Concórdia (Dias D'Ávila) em fevereiro de 2011.

Os resultados apresentados na tabela 08, disposta a seguir, mostram a comparação de absorção de  $\text{NH}_3$  nas soluções escolhidas na etapa de teste de reagentes, onde utilizou-se soluções de ácido cítrico 0,3% e oxálico 0,3% como soluções absorvedoras. Esses resultados ratificaram o mesmo comportamento observado nos testes de impregnação realizados para estes dois reagentes em outra estação e períodos diferentes.

Os amostradores passivos usando ácido cítrico apresentaram os menores valores de erro relativo quando comparados a valores registrados para amônia nos monitores contínuos, para os mesmos períodos amostrais nas mesmas estações, quando os amostradores são expostos em períodos até 3 dias.

Em relação ao ácido oxálico, observa-se que os menores valores de erro relativo ocorrem quando os amostradores passivos são expostos em períodos de 3 a 7 dias.

Tabela 08: Validação do amostrador passivo através de medidas de campo com amostrador passivo para NH<sub>3</sub> e comparação com analisador contínuo nas estações Leandrino e Concórdia (fevereiro, 2011)

Reagentes Testados	Local	Período de Amostragem		Amostrador Passivo (*)		Precisão (**) CV (%)	Analisador Contínuo NH <sub>3</sub> ( ppb )	Exatidão (***) (%)
		dias	data	NH <sub>3</sub> ( µg m <sup>-3</sup> )	NH <sub>3</sub> ( ppb )			
ácido cítrico	Leandrino	1	11-12/02	4,45 ± 0,72	6,39 ± 1,03	16	6,82	6,2
		3	11-14/02	4,23 ± 0,55	6,08 ± 0,79	13	6,79	10
		7	11-18/02	2,71 ± 0,37	3,90 ± 0,53	14	6,07	36
	Concórdia	1	11-12/02	1,24 ± 0,18	1,78 ± 0,27	15	1,95	8,5
		3	11-14/02	1,18 ± 0,13	1,70 ± 0,19	11	1,85	8,2
		7	11-18/02	1,30 ± 0,22	1,87 ± 0,32	17	2,53	26
ácido oxálico	Leandrino	1	11-12/02	3,18 ± 0,73	4,57 ± 1,06	23	6,82	33
		3	11-14/02	4,04 ± 0,70	5,81 ± 1,01	17	6,79	14
		7	11-18/02	3,90 ± 0,59	5,61 ± 0,85	15	6,07	7,7
	Concórdia	1	11-12/02	1,02 ± 0,22	1,47 ± 0,31	21	1,95	25
		3	11-14/02	1,10 ± 0,20	1,59 ± 0,29	18	1,85	14
		7	11-18/02	1,55 ± 0,29	2,23 ± 0,42	19	2,53	12

(\*) média de resultados obtidos para 5 amostradores passivos

(\*\*) precisão expressa como coeficiente de variação para cada conjunto de 5 amostradores passivos

(\*\*\*) exatidão expressa como erro percentual relativo

### 3.5.2 Validação do amostrador passivo com relação a outros fatores de desempenho

O desempenho do amostrador passivo foi avaliado com medidas em campo em relação aos fatores a seguir: tempo de exposição, concentração atmosférica de amônia, velocidade facial e umidade relativa do ar.

Tabelas e gráficos de correlação são apresentados no item 4, que trata dos resultados e discussão desse estudo.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os parágrafos, dispostos a seguir, apresentam a validação do desempenho do amostrador passivo para amônia, a exatidão e precisão, as condições limite de operação em função do nível de concentração e a capacidade amostral.

### **4.1 VALIDAÇÃO DO DESEMPENHO DO AMOSTRADOR PASSIVO PARA AMÔNIA**

O amostrador passivo foi validado através de medidas de campo realizadas em paralelo ao monitoramento contínuo em três diferentes estações (Gravatá, em Camaçari; Leandrinho, em Lamarão do Passé; Concórdia, em Dias D'Ávila) localizadas na área de influência do Pólo (AIP).

O desempenho do amostrador em relação a parâmetros que poderiam afetá-lo foi também avaliado em campo através da avaliação dos seguintes fatores: tempo de exposição, concentração de amônia, velocidade facial e umidade relativa do ar. Serão apresentados nos parágrafos, dispostos a seguir, a validação e o desempenho do amostrador passivo para amônia utilizando as soluções escolhidas, como descrito anteriormente no item 3.4 da metodologia aplicada ao estudo, de reagentes testados para fixar amônia atmosférica.

#### **4.1.1 Efeito do Tempo de Exposição**

A validação do amostrador passivo realizada através de medidas de campo feitas em paralelo com monitoramento contínuo (AC), testou tempo de exposição variando entre 1 a 7 dias, em períodos amostrais diferentes nas estações Gravatá, Leandrinho e Concórdia, com níveis de concentração de amônia diferenciados.

Foram utilizados os 2 reagentes (ácidos cítrico e oxálico) escolhidos na etapa de avaliação das soluções absorvedoras de amônia para montagem do amostrador

passivo, uma vez que o terceiro reagente testado ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) não se mostrou adequado, tendo as medidas com o AP apresentado precisão e exatidão baixas em comparação com o AC (tabelas 06 e 07).

Os resultados consolidados apresentados nas tabelas 09 e 10, dispostas a seguir, mostram que as medidas com o AP usando o ácido cítrico apresentam os menores valores de erro relativo em relação aos valores registrados com o monitor contínuo, para os mesmos períodos amostrais nas mesmas estações, quando os amostradores são expostos em períodos de até 3 dias. Em relação ao ácido oxálico, observa-se que os menores valores de erro relativo ocorrem quando os amostradores passivos são expostos em períodos de 3 a 7 dias.

Tabela 09: Desempenho do AP – Medidas de campo com amostrador passivo utilizando ácido cítrico como solução absorvedora de  $\text{NH}_3$  e comparação com analisador contínuo nas estações Gravatá, Leandrino e Concórdia (agosto, 2010 a fevereiro, 2011)

Reagente	Local	Período de Amostragem		Amostrador Passivo (*)		Precisão (**)	Analísador Contínuo	Exatidão (***)
		dias	data	$\text{NH}_3$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{NH}_3$ (ppb)	CV (%)	$\text{NH}_3$ (ppb)	(%)
ácido cítrico	Gravatá	3	27-30/08/10	4,35 ± 0,70	6,25 ± 1,0	16	6,04	3,5
		7	27/08 à 03/09/10	2,24 ± 0,76	3,23 ± 1,1	34	5,23	38
		1	22-23/01/11	3,86 ± 0,39	5,55 ± 0,39	10	5,78	4,0
		3	22-25/01/11	3,48 ± 0,39	5,00 ± 0,39	9,7	5,49	8,9
		7	22-29/01/11	2,43 ± 0,39	3,49 ± 0,39	5,3	5,96	41
	Leandrino	1	11-12/02/11	4,45 ± 0,72	6,39 ± 1,03	16	6,82	6,2
		3	11-14/02/11	4,23 ± 0,55	6,08 ± 0,79	13	6,79	10
		7	11-18/02/11	2,71 ± 0,37	3,90 ± 0,53	14	6,07	36
	Concórdia	1	11-12/02/11	1,24 ± 0,18	1,78 ± 0,27	15	1,95	8,5
		3	11-14/02/11	1,18 ± 0,13	1,70 ± 0,19	11	1,85	8,2
		7	11-18/02/11	1,30 ± 0,22	1,87 ± 0,32	17	2,53	26
	Leandrino	1	18-19/02/11	2,48 ± 0,37	3,56 ± 0,53	15	4,10	13
		1	19-20/02/11	2,45 ± 0,34	3,53 ± 0,49	14	4,04	13
		1	20-21/02/11	2,38 ± 0,28	3,42 ± 0,41	12	3,69	7,3
		1	21-22/02/11	3,11 ± 0,30	4,47 ± 0,48	11	4,80	6,9
		1	22-23/02/11	2,44 ± 0,21	3,50 ± 0,31	8,8	3,59	2,4
		1	23-24/02/11	2,17 ± 0,14	3,13 ± 0,21	6,6	3,30	5,2
			1	24-25/02/11	2,70 ± 0,26	3,88 ± 0,37	9,6	4,01

(\*) média de resultados obtidos para grupos de 3 a 6 amostradores passivos

(\*\*) precisão expressa como coeficiente de variação para cada grupo de amostradores passivos

(\*\*\*) exatidão expressa como erro percentual relativo

Tabela 10: Desempenho do AP – Medidas de campo com amostrador passivo utilizando ácido oxálico como solução absorvedora de  $\text{NH}_3$  e comparação com analisador contínuo nas estações Gravatá, Leandrino e Concórdia (agosto, 2010 a março, 2011)

Reagente	Local	Período de Amostragem		Amostrador Passivo (*)		Precisão (**)	Analizador Contínuo	Exatidão (***) (%)
		dias	data	$\text{NH}_3$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{NH}_3$ (ppb)	CV (%)	$\text{NH}_3$ (ppb)	
ácido oxálico	Gravatá	7	27/08 à 03/09/10	$3,59 \pm 0,52$	$5,16 \pm 0,75$	15	5,23	1,3
		1	22-23/01/11	$3,14 \pm 0,39$	$4,52 \pm 0,39$	18	5,78	22
		3	22-25/01/11	$3,51 \pm 0,39$	$5,04 \pm 0,39$	12	5,49	8,1
		7	22-29/01/11	$4,00 \pm 0,39$	$5,75 \pm 0,39$	2,8	5,96	3,5
	Leandrino	1	11-12/02/11	$3,18 \pm 0,73$	$4,57 \pm 1,06$	23	6,82	33
		3	11-14/02/11	$4,04 \pm 0,70$	$5,81 \pm 1,01$	17	6,79	14
		7	11-18/02/11	$3,90 \pm 0,59$	$5,61 \pm 0,85$	15	6,07	7,7
	Concórdia	1	11-12/02/11	$1,02 \pm 0,22$	$1,47 \pm 0,31$	21	1,95	25
		3	11-14/02/11	$1,10 \pm 0,20$	$1,59 \pm 0,29$	18	1,85	14
		7	11-18/02/11	$1,55 \pm 0,29$	$2,23 \pm 0,42$	19	2,53	12
	Leandrino	7	19-26/02/11	$2,32 \pm 0,25$	$3,33 \pm 0,36$	11	3,74	11
		7	26/02 à 05/03/11	$1,55 \pm 0,093$	$2,23 \pm 0,13$	6,0	2,47	9,6
		7	05-12/03/11	$0,964 \pm 0,069$	$1,39 \pm 0,10$	7,2	1,54	10
		7	12-19/03/11	$0,593 \pm 0,10$	$0,853 \pm 0,15$	18	0,970	12
		7	19-26/03/11	$0,729 \pm 0,11$	$1,05 \pm 0,17$	16	1,17	10

(\*) média de resultados obtidos para grupos de 3 a 6 amostradores passivos

(\*\*) precisão expressa como coeficiente de variação para cada grupo de amostradores passivos

(\*\*\*) exatidão expressa como erro percentual relativo

Foi avaliada a correlação entre os resultados obtidos com o amostrador passivo utilizando ácido cítrico como reagente no meio absorvedor de amônia, para período de exposição de 24 horas, com as medidas do analisador contínuo na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, no período de 18 a 25/02/2011.

O coeficiente de correlação de Pearson correspondeu a 0,93 com  $p < 0,01$ , o que mostra uma correlação significativa entre as duas medidas de amônia na atmosfera realizadas simultaneamente na mesma estação.

A figura 11, disposta, a seguir, apresenta a correlação das medidas de amônia utilizando ácido cítrico, período de exposição de 24 h, com analisador contínuo e amostrador passivo na estação Leandrino.

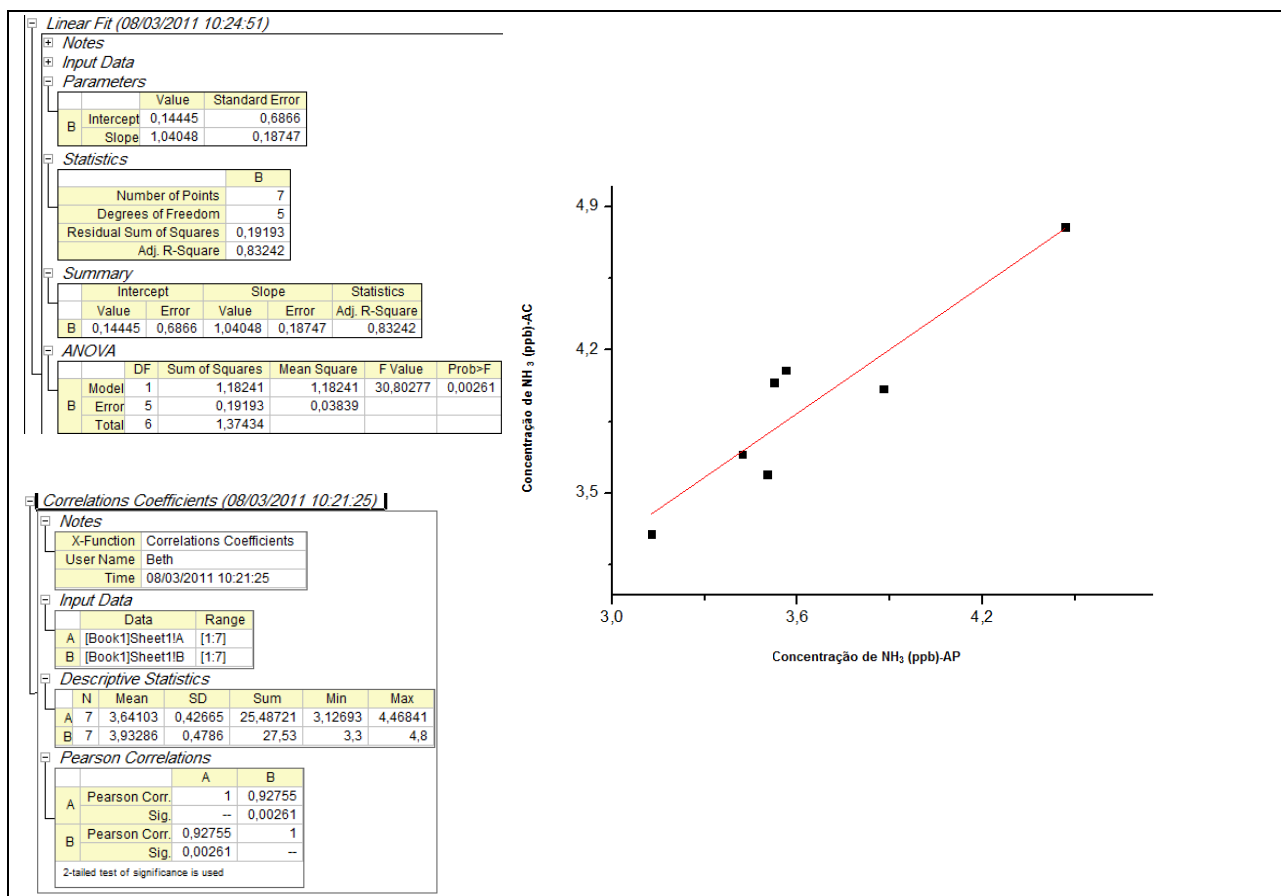


Figura 11: Correlação entre medidas passivas de amônia utilizando ácido cítrico como meio absorvedor, exposição de 24 h, e com analisador contínuo na estação Leandrino, Lamarão do Passé (18-25/02/2011).

Utilizando ácido oxálico como reagente no meio absorvedor de amônia, foi avaliada a correlação entre os resultados obtidos com o amostrador passivo para período de exposição de 7 dias e medidas com analisador contínuo na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, no período de 19/02 a 26/03/2011.

O coeficiente de correlação de Pearson correspondeu a 0,99 com  $p < 0,001$ , o que mostra uma correlação significativa entre as duas medidas de amônia na atmosfera realizadas simultaneamente na mesma estação (figura 12).

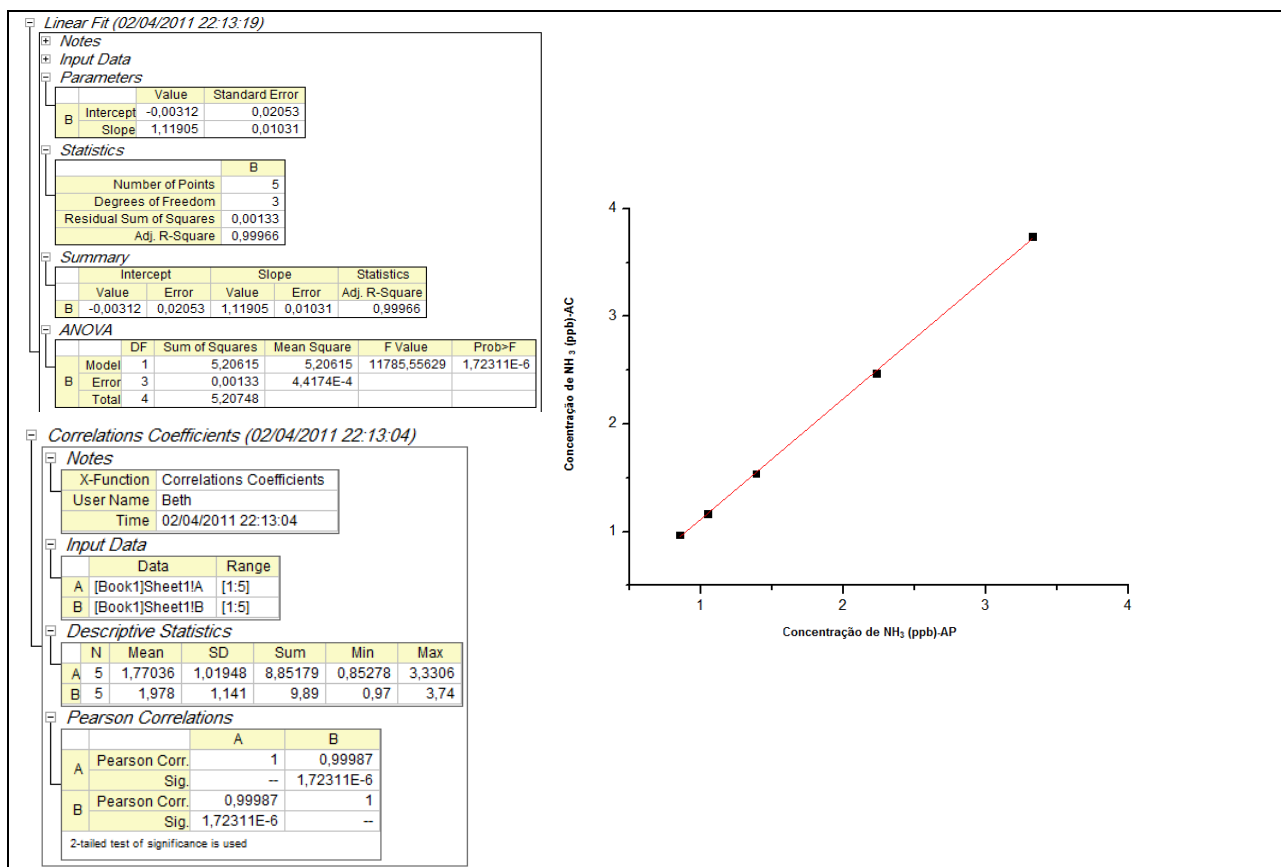


Figura 12: Correlação entre medidas passivas de amônia utilizando ácido oxálico como meio absorvedor, exposição de 7 dias, e com analisador contínuo na estação Leandrino em Lamarão do Passé (19/02 a 26/03/2011).

#### 4.1.2 Efeito da Concentração Atmosférica de Amônia

Para avaliar o efeito da concentração atmosférica de NH<sub>3</sub> sobre o desempenho dos amostradores, foram usados resultados da exposição de grupos de 6 amostradores em períodos de 1 e 3 dias com impregnação com ácido cítrico e 7 dias com impregnação com ácido oxálico.

Através das medidas contínuas realizadas nas 3 estações do estudo mostradas nas tabelas 09 e 10, tornam-se conhecidas as seguintes faixas de concentração atmosférica de NH<sub>3</sub> no período de exposição dos amostradores passivos: em Gravatá, 5,23 a 6,04



ppb; em Leandrino, 0,97 a 6,82 ppb e em Concórdia, 1,85 a 2,53 ppb. Pela figura 13 observa-se que não foi encontrada correlação entre concentração de  $\text{NH}_3$  na atmosfera e a exatidão da medida (na faixa de 0,97 a 6,82 ppb; 0,67 a 4,74  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), podendo significar que o parâmetro concentração não é limitante na aplicação do AP proposto.

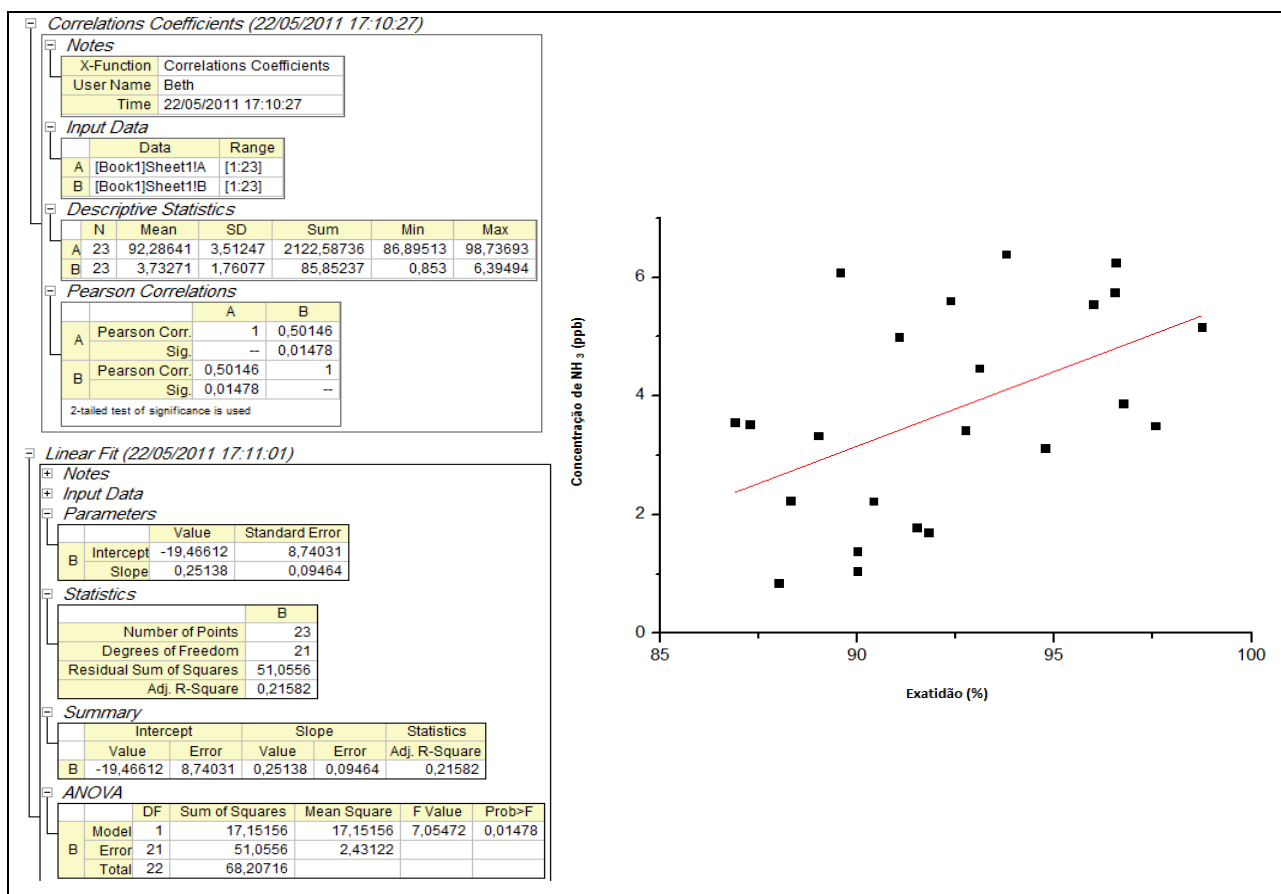


Figura 13: Correlação entre as concentrações de amônia na atmosfera com AP e a exatidão da medida, utilizando ácido cítrico e oxálico com períodos de exposição de 1, 3 e 7 dias, nas estações Leandrino, Condórdia e Gravatá.

#### 4.1.3 Efeito da Velocidade Facial sobre o Desempenho do AP proposto

Para avaliar o efeito da velocidade facial sobre o desempenho dos amostradores, foram usados resultados da exposição de grupos de 6 amostradores, em períodos de 1 e 3 dias com impregnação com ácido cítrico e 7 dias com impregnação com ácido oxálico.

Em função da validação do desempenho do AP ter sido feita em campo, com relação ao parâmetro velocidade facial, representado pela velocidade dos ventos, não foi possível estabelecer uma correlação para responder claramente essa questão, visto que no período do estudo a velocidade dos ventos variou dentro da estreita faixa de 1,7 a 3,4 m s<sup>-1</sup>. Dentro dessa faixa a variação da exatidão das medidas foi muito pequena (figura 14). Embora sem indicação estatística de correlação, a figura permite visualizar que exatidões mais altas estão relacionadas a velocidades de vento mais baixas.

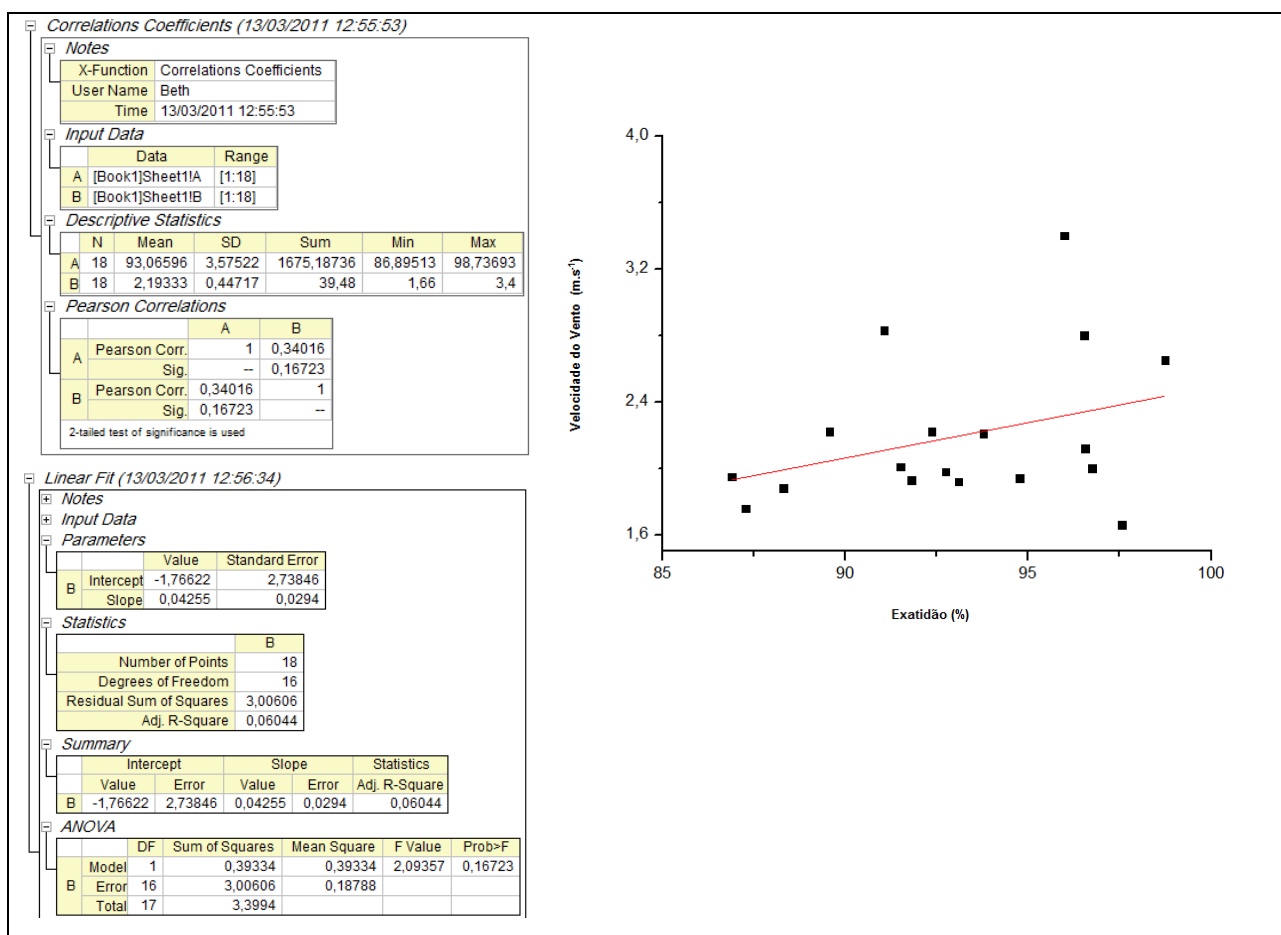


Figura 14: Correlação entre as velocidades de vento e a exatidão da medida, utilizando ácido cítrico e oxálico com períodos de exposição de 1, 3 e 7 dias, nas estações Leandrino, Condórdia e Gravatá.

#### **4.1.4 Efeito da Umidade do Ar**

Em função da validação do desempenho do AP ter sido feita em campo, com relação ao parâmetro UR (umidade relativa do ar), não foi possível estabelecer uma correlação para responder essa questão, visto que no período do estudo a UR do ar variou dentro da estreita faixa de 75 a 93%. Dentro dessa faixa de UR não houve variação significativa da exatidão das medidas.

Santos (2000) também estudou o desempenho de amostradores passivos com relação à UR do ar, em laboratório variando-a de 20 a 80% e comprovou não haver diminuição do desempenho do mesmo, o que provavelmente também acontece no caso deste estudo.

Da mesma forma que a UR do ar, a temperatura ambiente durante o período de exposição dos amostradores passivos variou muito pouco (24 a 28°C), não tendo sido provavelmente um parâmetro crítico para a exatidão das medidas passivas.

#### **4.1.5 Efeito do tempo de estocagem sobre os amostradores passivos expostos**

Para verificar o efeito do tempo de estocagem dos amostradores passivos após exposição, foram expostos por 24 horas e 1 semana grupos de 6 amostradores na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, nos períodos de 19 a 20/02/2011 (usando ácido cítrico) e 19 a 26/02/2011 (usando ácido oxálico) respectivamente. Cada amostrador desses grupos foi armazenado em recipiente plástico sob refrigeração, a 4°C, por períodos de 7, 14, 21 e 28 dias. Os resultados dos testes de estabilidade para os dois reagentes são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Efeito do tempo de estocagem sobre os amostradores passivos expostos para medidas de amônia na atmosfera na estação Leandrino, em Lamarão do Passé no período de 19/02 a 26/03/2011

Reagentes	AC e AP para comparação de estocagem		Tempo de estocagem (dias)	Amostrador Passivo (*)		Desvio da concentração pela armazenagem (%)	Exatidão (***) (%)
				NH <sub>3</sub> ( µg m <sup>-3</sup> )	NH <sub>3</sub> ( ppb )		
ácido cítrico	Período amostral: 19-20/02/2011		6	2,42 ± 0,31	3,49 ± 0,45	1,1	14
			14	2,39 ± 0,47	3,44 ± 0,68	2,5	15
	NH <sub>3</sub> ( ppb ) - AC	NH <sub>3</sub> ( ppb ) - AP	21	2,29 ± 0,43	3,30 ± 0,61	6,4	18
	4,04	3,53 ± 0,49 (**)	28	2,33 ± 0,41	3,35 ± 0,59	4,9	17
ácido oxálico	Período amostral: 19-26/02/2011		7	2,20 ± 0,13	3,17 ± 0,19	4,8	15
			14	2,21 ± 0,11	3,18 ± 0,16	4,5	15
	NH <sub>3</sub> ( ppb ) - AC	NH <sub>3</sub> ( ppb ) - AP	21	2,20 ± 0,07	3,16 ± 0,10	5,1	16
	3,74	3,33 ± 0,36 (**)	28	2,11 ± 0,15	3,03 ± 0,21	8,9	19

(\*) média de resultados obtidos para grupos de 4 a 6 amostradores passivos

(\*\*) concentração determinada com análise imediatamente após a exposição

(\*\*\*) exatidão expressa como erro percentual relativo

AP - Amostrador Passivo

AC - Analisador Contínuo

Os resultados apresentados na tabela 11 indicam que o amostrador passivo desenvolvido para amônia após exposição (1 dia, com ácido cítrico; 7 dias, com ácido oxálico), mostra-se estável quando armazenado (sob refrigeração a 4°C) até 1 mês. Esse comportamento foi identificado para os dois reagentes, que refletiram em desvios na faixa de 1,1 a 8,9 % quando se compara os resultados obtidos após o tempo de estocagem (teste de estabilidade) com o valor obtido para o conjunto de amostradores passivos igualmente expostos e analisados no mesmo dia em que foi finalizada a exposição dos mesmos.

Observa-se que o erro percentual relativo de cada medida calculada quando se compara aqueles resultados do teste de estabilidade com o valor de referência do analisador contínuo, varia na faixa de 14 a 19 %, permanecendo abaixo de 25% (como recomendado na diretiva da União Européia 1999/30/EC descrita em European Union, 1999), mesmo que os amostradores sejam analisados após 1 mês da exposição dos mesmos em campo.

## 4.2 EXATIDÃO E PRECISÃO DO AMOSTRADOR PASSIVO PARA AMÔNIA

A exatidão do amostrador passivo proposto para amônia foi determinada através da comparação entre os resultados obtidos da exposição simultânea dos amostradores passivos e medida com analisadores contínuos das três estações para os mesmos períodos. Para o ácido cítrico, com tempo de exposição de até 3 dias, a exatidão variou entre 2,4 e 13%. Em relação ao ácido oxálico, com tempo de exposição de 3 a 7 dias, a exatidão variou entre 1,3 e 14%.

Os resultados obtidos para exatidão utilizando os dois reagentes como meio absorvedor de  $\text{NH}_3$  (ácido cítrico e oxálico) foram inferiores a 25% como recomendado na diretriz da União Européia 1999/30/EC descrita em European Union (1999). Esses resultados são apresentados nas tabelas 09 e 10.

A precisão do amostrador passivo foi expressa como desvio padrão relativo para cada conjunto contendo 3 a 6 amostradores. Para o ácido cítrico, com tempo de exposição até 3 dias, a precisão variou entre 6,6 e 16%, enquanto que para o ácido oxálico, com tempo de exposição de 3 a 7 dias, a precisão variou entre 2,8 e 19%.

As figuras 15 a 18 apresentam a comparação gráfica entre os resultados obtidos da exposição dos amostradores passivos, utilizando o ácido cítrico e oxálico, com medidas obtidas com os analisadores contínuos nos períodos amostrais realizados na estação Leandrinho, em Lamarão do Passé, em fevereiro de 2011. Estas figuras mostram a proximidade entre as concentrações médias atmosféricas determinadas pelas duas metodologias, o que representa a exatidão do AP.

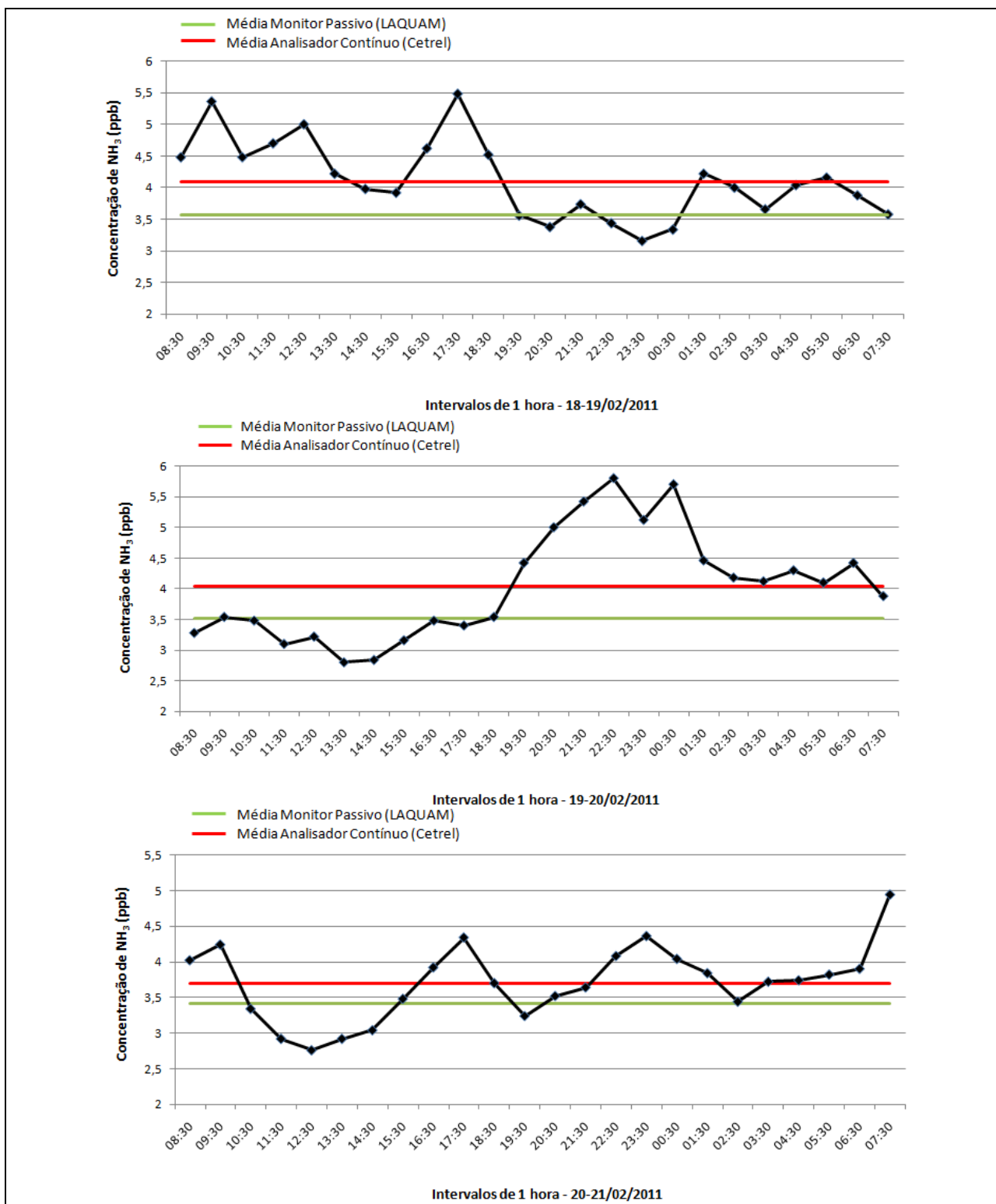


Figura 15: Concentrações médias de  $\text{NH}_3$  medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$ ) e amostradores passivos (com ácido cítrico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 18-21/02/2011.

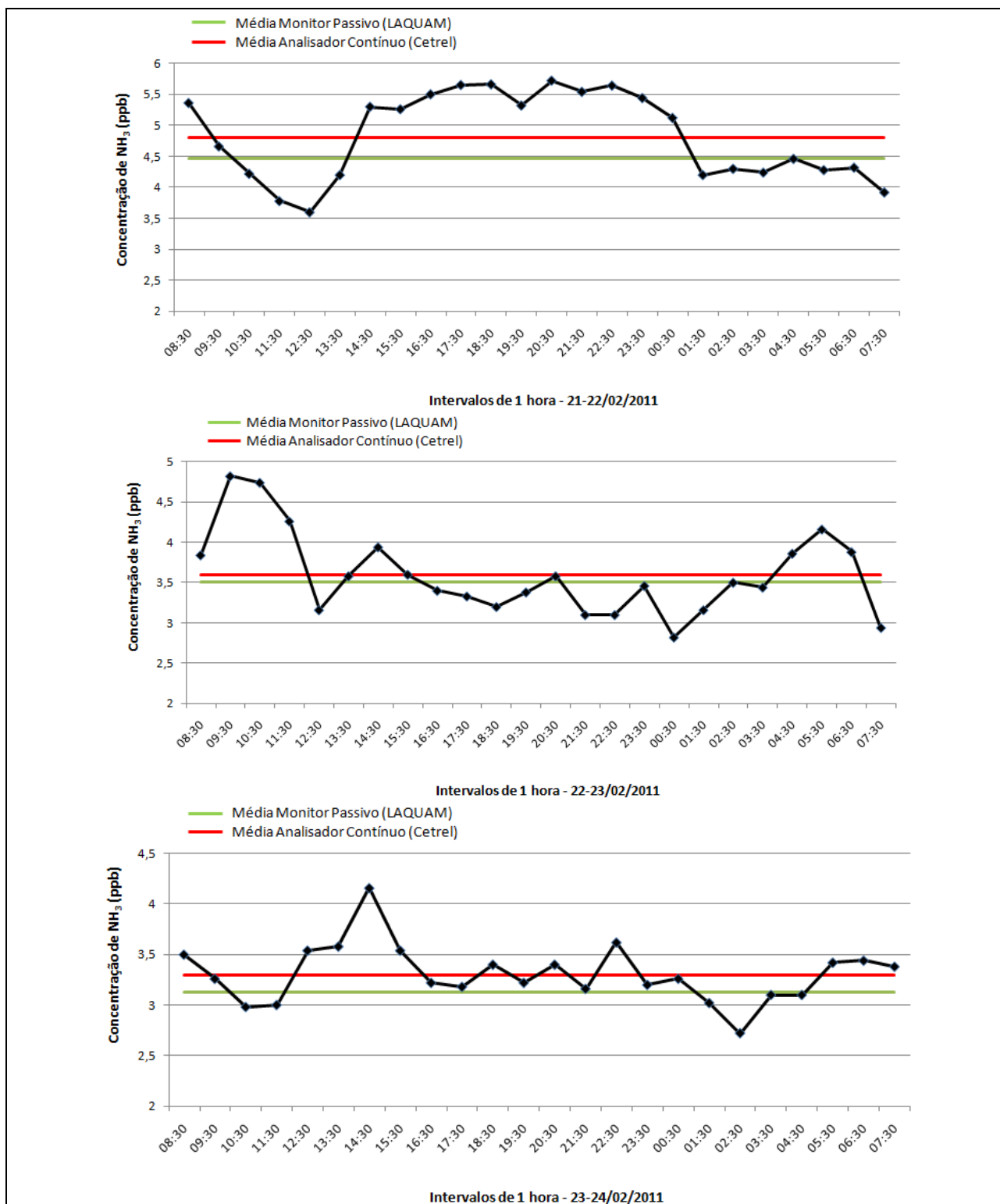


Figura 16: Concentrações médias de  $\text{NH}_3$  medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo  $\text{CNH}_3\text{S}_2$ ) e amostradores passivos (com ácido cítrico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 21-24/02/2011.

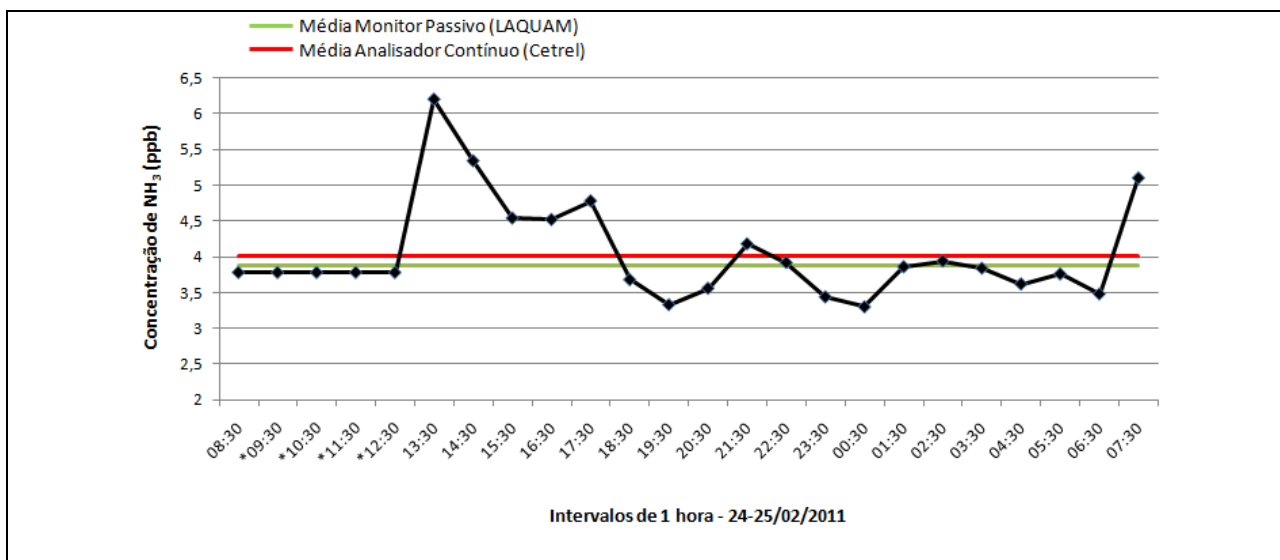


Figura 17: Concentrações médias de NH<sub>3</sub> medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo CNH<sub>3S2</sub>) e amostradores passivos (com ácido cítrico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 24-25/02/2011.

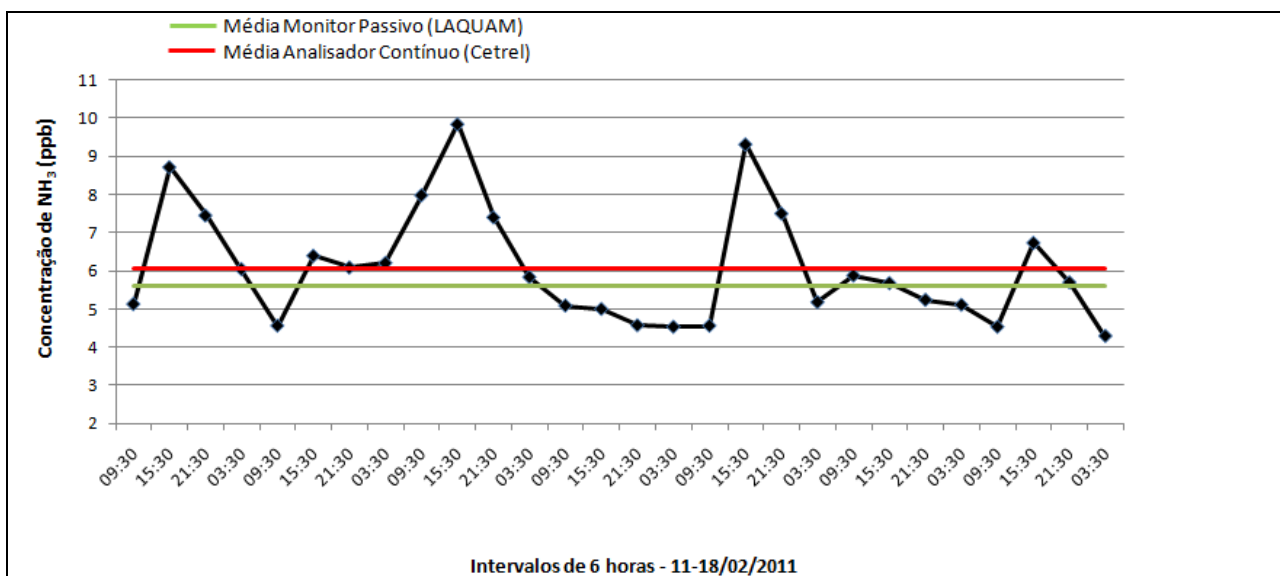


Figura 18: Concentrações médias de NH<sub>3</sub> medidas simultaneamente com analisador contínuo (Environnement S.A AC32M com módulo CNH<sub>3S2</sub>) e amostradores passivos (como ácido oxálico) na estação Leandrino, em Lamarão do Passé, 11-18/02/2011.



### 4.3 CONDIÇÕES LIMITE DE OPERAÇÃO EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA

A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar a concentração mínima de amônia na atmosfera que o amostrador passivo pode medir no período de exposição de 1 dia (ácido cítrico) e 7 dias (ácido oxálico), considerando a temperatura ambiente de 27 °C, média nos períodos de exposição dos amostradores passivos neste estudo.

Aplicando-se a equação 5 (item 2.4 da conceituação teórica), mantendo-se a massa mínima de  $\text{NH}_3$  em função do LD do método analítico e considerando-se a configuração do modelo do AP usado, encontra-se como limites mínimos:  $0,49 \mu\text{g m}^{-3}$  (0,71 ppb) para 1 dia de exposição do AP e  $0,071 \mu\text{g m}^{-3}$  (0,10 ppb) para 7 dias. Esses valores são ainda mais baixos do que valores médios encontrados na literatura para amostragem passiva de amônia (tabela 03, item 2.4.4). Além disso, quando confrontados com concentrações atmosféricas de amônia, em diferentes tipos de áreas (tabelas 01 a 03, item 2) mostra a versatilidade do uso do AP proposto neste estudo.

### 4.4 CAPACIDADE AMOSTRAL DO AMOSTRADOR PASSIVO PROPOSTO

Foi calculada a capacidade de saturação do amostrador passivo para amônia com base na quantidade do reagente usado para impregnação do filtro (meio de coleta) e na estequiometria da reação, considerando os ácidos cítrico e oxálico reagindo com amônia gasosa segundo as reações descritas abaixo:



A capacidade do amostrador passivo utilizando ácido cítrico para impregnação do meio absorvedor de amônia é 159  $\mu\text{g}$  de  $\text{NH}_3$ , o que ratifica a sua aplicação em monitoramento de áreas sob influência industrial, ou outras áreas com concentrações mais elevadas. Para períodos de exposição de 24 horas o amostrador com ácido cítrico é capaz de medir em uma atmosfera com concentração média de 3,58  $\text{mg m}^{-3}$  de amônia. Em relação ao ácido oxálico, a capacidade do amostrador passivo de amônia é 227  $\mu\text{g}$  de  $\text{NH}_3$ . Para períodos de exposição de 7 dias o amostrador com ácido oxálico é capaz de medir em uma atmosfera contendo 5,09  $\text{mg m}^{-3}$  de amônia. Esses resultados levam à conclusão de que o amostrador passivo proposto para amônia pode também ser usado em ambiente de trabalho, onde as concentrações desse gás podem chegar a várias ordens de grandeza mais elevadas do que em atmosferas de áreas externas.

## 5. CONCLUSÕES

Em relação ao estudo realizado, as conclusões mais relevantes estão descritas abaixo:

1. O amostrador passivo proposto para amônia mostrou ser adequado para aplicações em períodos de 1, 3 e 7 dias, em áreas tanto com concentrações atmosféricas de  $\text{NH}_3$  muito baixas (LD 0,49 a  $0,071 \mu\text{g m}^{-3}$  a depender do período de exposição), como em ambientes de trabalho (sua capacidade permite medir em atmosferas de concentração entre 3,6 e  $5,1 \text{ mg m}^{-3}$ ) utilizando-se dois reagentes: ácido cítrico (até 3 dias) e ácido oxálico (7 dias).
2. O ácido fosfórico não se mostrou adequado como meio absorvedor de  $\text{NH}_3$  no modelo usado para o amostrador passivo proposto, cujas medidas em períodos de exposição de 1 a 7 dias apresentaram baixa precisão e exatidão.
3. Medidas simultâneas dos amostradores passivos com analisador contínuo em áreas sob influência industrial apresentaram exatidão de 2,4 a 13 % para ácido cítrico, com tempo de exposição até 3 dias, e de 1,3 a 12 % para o ácido oxálico, com tempo de exposição de 7 dias.
4. Coeficientes de correlação de Pearson correspondendo a 0,93 com  $p < 0,01$  (para ácido cítrico) e 0,99 com  $p < 0,001$  (para ácido oxálico) mostram correlação significativa entre os dois tipos de medidas para amônia atmosférica: passiva, usando o amostrador proposto neste trabalho e ativa contínua com analisadores comerciais sofisticados.
5. A precisão das medidas feitas com conjunto de 3 a 6 amostradores variou de 6,6 a 16 % para o ácido cítrico (tempo de exposição até 3 dias) e de 2,8 a 19% para o ácido oxálico (tempo de exposição de 7 dias).

6. Os efeitos da concentração de amônia na atmosfera, velocidade de ventos, umidade relativa do ar e temperatura ambiente, dentro das estreitas faixas de valores típicos da área do estudo, não se mostraram limitantes para a exatidão das medidas com o amostrador passivo proposto.
  
7. A estabilidade do amostrador passivo com relação ao tempo de estocagem foi testada com o uso dos dois reagentes para período de exposição de 24 horas (ácido cítrico) e de uma semana (ácido oxálico) e é possível concluir que a exatidão das medidas permanece dentro dos limites recomendados pela EU, mesmo que os amostradores passivos sejam analisados após um mês da exposição em campo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRITTON, D.L. Atmospheric Chemistry and Global Change: The Scientist's Viewpoint. In: CALVERT, J.G (Ed.). **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 1994, p. 3-9.

ALEBIC-JURETIC, A. Airborne ammonia and ammonium within the Northern Adriatic area, Croatia. **Environmental Pollution**, 2008, p. 439-447.

ANEJA, V. P.; ROELLE, P.A.; MURRAY, G.C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**, V.35, 2001, p. 1903-1911.

ANEJA, V. P.; MURTHY, A.B.; BATTYE, W.; BATTYE, R.; BENJAY, W.G. Analysis of ammonia and aerosol concentrations and deposition near the free troposphere at Mt. Mitchell, NC, U.S.A. **Atmospheric Environment**, V.32, No.3, 1998, p. 353-358.

AYERS, G.P.; KEYWOOD, M.D.; GILLETT, R.; MANINS, P.C.; MALFROY, H.; BARDSLEY, T. Validation of passive diffusion samplers for SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Atmospheric Environment**, V.32, No.20, 1998, p. 3587-3592.

BERRSHEIM, H.; JAESCHKE, W. Sulfur Emissions from Volcanoes. In: JAESCHKE, W. (Ed.); GEORGII, H.W. (Ed.). **Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere**. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company, 1982, p. 325-337.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 12 dez. 2009.

BROOK, J.R.; WIEBE, A.H.; WOODHOUSE, S.A.; AUDETTE, C.V.; DANN, T.F.; CALLAGHAN, S.; PIECHOWSKI, M.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; DLOUGHY, J.F. Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity, sulphate, PM<sub>10</sub>, and PM<sub>2.5</sub> across multiple Canadian locations. **Atmospheric Environment**, V.31, No.24, 1997, p. 4223-4236.

BROWN, R. H. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, 2000, p. 1-9.

BYTNEROWICZ, A.; SANZ, M.J.; ARBAUGH, M.J.; PADGETT, P.E.; JONES, D.P.; DAVILA, A. Passive sampler for monitoring ambient nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) concentrations. **Atmospheric Environment**, V.39, 2005, p. 2655-2660.

CALVERT, J.G. The Chemistry of the Polluted Troposphere. In: JAESCHKE, W. (Ed.); GEORGI, H.W. (Ed.). **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact in Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 1994, p. 297-361.

\_\_\_\_\_. **Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere**. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company, 1982, p. 425-456.

CAMPOS, V.P.; CRUZ, L.P.S.; GODOI, R.H.M.; GODOI, A.F.L.; TAVARES, T.M. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S in tropical areas. **Microchemical Journal**. 2010, p. 132-138.

CAMPOS, V.P.; CRUZ, L.P.S.; ALVES, E.M.; SANTOS, T. de S.; SILVA, A.D.; SANTOS, A.C.C. dos; LIMA, A.M.V.; PAIXÃO, C.S.; SANTOS, D.C.M.B.; BRANDÃO, D.S.; ANDRADE, E.J.S.; MOREIRA, J.I.J.; CONCEIÇÃO, K.C.S.; RAMOS, M. de S.; PONTES, M.C.G.; AMARAL, M.F.; MATTOS, R.R. Monitoramento Atmosférico Passivo de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Química Nova**. 2006, V.29, No.4, p. 872-875.

CAMPOS, V.P. **Especiação Inorgânica de Enxofre, Nitrogênio e Cloro na Precipitação Seca e Úmida no Recôncavo Baiano**. 1995. 405 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

CARMICHAEL, G.R.; FERM, M.; THONGBOONCHOO, N.; WOO, J.H.; CHAN, L.Y.; MURANO, K.; VIET, P.H.; MOSSBERG, C.; BALA, R.; BOONJAWAT, J.; UPATUM, P.; MOHAN, M.; ADHIKARY, S.P.; SHRESTHA, A.B.; PIENAAR, J.J.; BRUNKE, E.B.; CHEN, T.; JIE, T.; GUOAN, D.; PENG, L.C.; DHIHARTO, S.; HARJANTO, H.; JOSE, A.M.; KIMANI, W.; KIROUANE, A.; LACAUX, J-P.; RICHARD, S.; BARTUREN, O.; CERDA, J.C.; ATHAYDE, A.; TAVARES, T.; COTRINA, J.S.; BILICI, E. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers. **Atmospheric Environment**, 2003, p. 1293-1308.

CASTANHO, A.D.A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, V.35, 2001, p. 4889-4902.

CETESB. **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2009**. São Paulo: CETESB, 2010. 292 p.

\_\_\_\_\_. **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2005**. São Paulo: CETESB, 2006. 140 p.

CETREL S.A. **Relatório Anual 2009: Rede de Monitoramento do Ar do Pólo Industrial de Camaçari**. Camaçari: CETREL, 2010. 114 p.

\_\_\_\_\_. **Relatório Anual 2008: Rede de Monitoramento do Ar do Pólo Industrial de Camaçari**. Camaçari: CETREL, 2009. 115 p.

\_\_\_\_\_. **Relatório Anual 2007: Rede de Monitoramento do Ar do Pólo Industrial de Camaçari**. Camaçari: CETREL, 2008. 199 p.

\_\_\_\_\_. **Relatório Anual 2006: Rede de Monitoramento do Ar do Pólo Industrial de Camaçari**. Camaçari: CETREL, 2007. 190 p.

CHARLSON, R.J.; ANDERSON, T.L.; McDUFF, R.E. The Sulfur Cycle. In: BUTCHER, S.S. (Ed.); CHARLSON, R.J. (Ed.); ORIAN, G.H. (Ed.); WOLFE, G.V. (Ed.). **Global Biogeochemical Cycles**. London: Academic Press, 1992, p. 285-300.

CHARLSON, R.J.; ORIAN, G.H.; WOLFE, G.V.; BUTCHER, S.S. Human Modification of Global Biogeochemical Cycles. In: BUTCHER, S.S. (Ed.); CHARLSON, R.J. (Ed.); ORIAN, G.H. (Ed.); WOLFE, G.V. (Ed.). **Global Biogeochemical Cycles**. London: Academic Press, 1992, p. 353-361.

CHENG, Z.L.; LAM, K.S.; CHAN, L.Y.; WANG, T.; CHENG, K.K. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. **Atmospheric Environment**, 2000, p. 2771-2783.

CIAHOTNY, K.; MELENOVA, L.; JIRGLOVA, H.; BOLDIS, M.; KOCIRIK, M. Sorption of ammonia from gas streams on clinoptilolite impregnated with inorganic acids. **Studies in surface science and catalysis**, V.142, 2002, p.1713-1720.

CLARK, P.A. Photochemical Oxidants from Large Combustion Sources. In: COCKS, A.T (Ed.). **The Chemistry and Deposition of Nitrogen Species in the Troposphere**. London: The Royal Society of Chemistry, 1993, p. 1-22.

COUTO, E.R.; CAMPOS, V.P.; ALMEIDA, A.S.; MIRANDA, J.P. **Chemical Inorganic Characteristics of Deposition in influence Area of an Industrial Complex Located in Camaçari, Bahia, Brasil**. Resumo, 8º Simposio Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria, Costa Rica, Fevereiro, 2009.

COUTO, E. R. **Medidas de Ácidos Fortes e seus sais em uma área do Complexo Petroquímico de Camaçari – Incinerador de Resíduos Líquidos da CETREL**. 1996. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

COX, R.M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>: a review and some case studies. **Environmental Pollution**, No.126, 2003, p. 301-311.

CRUTZEN, P.J.; GREDEL, T.E. **Atmospheric Change: An Earth system perspective**. New York: W.H Freeman and Company, 1993, p. 279-367.

CRUZ, L.P. dos S. **Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos**. 2007. 321 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

CRUZ, L.P. dos S.; CAMPOS, V.P. Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>. **Química Nova**, V.25, No.3, 2002, p. 406-411.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P.; SILVA, A.M.C.; TAVARES, T.M. A field evaluation of a SO<sub>2</sub> passive sampler in tropical industrial and urban air. **Atmospheric Environment**, V.38, 2004, p. 6425-6429.

EUROPEAN UNION. Council Directive 1999/30/EC relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. **Official Journal of the European Communities**, L163, 1999, p. 41-60.



FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, V.27, No.1, 2004, p. 123-130.

FERM, M.; MARCINKOWSKI, T.; KIERONCZYK, M.; PIETRZAK, S. Measurements of ammonia emissions from manure storing and spreading stages in Polish commercial farms. **Atmospheric Environment**, V.39, 2005, p. 1377-1381.

FERM, M.; SVANBERG, P-A. Cost-efficient techniques for urban and background measurements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Atmospheric Environment**, V.32, No.8, 1998, p. 1377-1381.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, 2000, p. 86-348.

GADSDON, S.R.; POWER, S.A. Quantifying local traffic contributions to NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> concentrations in natural habitats. **Environmental Pollution**, V.157, 2009, p. 2845-2852.

GENFA, Z.; SLANINA, S.; BORING, C.B.; JONGEJAN, P.A.C.; DASGUPTA, P.K. Continuous wet denuder measurements of atmospheric nitric and nitrous acids during the 1999 Atlanta Supersite. **Atmospheric Environment**, 2003, p. 1351-1364.

GONÇALVES, F.L.T.; MASSAMBANI, O.; BEHENG, K.D.; VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; SOLCI, M.C.; ROCHA, V.; KLOCKOW, D. Modelling and measurements of below cloud scavenging process in the highly industrialized region of Cubatão-Brazil. **Atmospheric Chemistry**, V.34, 2000, p. 4113-4120.

GÓRECKI, T.; NAMIEŚNICK, J. Passive Sampling. **Trends in Analytical Chemistry**, V.21, no.4, 2002, p. 276-291.

GRAEDEL, T.E; CRUTZEN, P.J. **Atmospheric Change: An Earth System Perspective**. New York: W.H. Freeman and Company, 1993, p. 132-338.

GUIMARÃES, G.P; MELLO, W.Z. Estimativa do fluxo de amônia na interface ar-mar na baía de Guanabara - Estudo Preliminar. **Química Nova**, V.29, No.1, 2006, p. 54-60.

GUPTA, A.K.; KARAR, K.; AYOUB, S.; JOHN, K. Spatio-temporal characteristics of gaseous and particulate pollutants in an urban region of Kolkata, India. **Atmospheric Research**, V.87, 2008, p. 103-115.

GUPTA, A.; KUMAR, R.; KUMARI, K.M.; SRIVASTAVA, S.S. Measurement of NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> and related particulate matter at a rural site in Rampur, India. **Atmospheric Environment**, V.37, 2003, p. 4837-4846.

HANSEN, B.; WYERS, G.P.; NØRNBERG, P.; NEMITZ, E.; SUTTON, M.A. Intercalibration of a passive wind-vane flux sampler against a continuous-flow denuder for the measurements of atmospheric ammonia concentrations and surface exchange fluxes. **Atmospheric Environment**, V.33, 1999, p. 4379-4388.

HARRISON, R.M. The Chemistry and Deposition of Particulate Nitrogen-containing. In: COCKS, A.T (Ed.). **The Chemistry and Deposition of Nitrogen Species in the Troposphere**. London: The Royal Society of Chemistry, 1993, p. 95-105.

HARRISON, R.M; ALLEN, A.G. Scavenging ratios and deposition of sulphur, nitrogen and chlorine in eastern England. **Atmospheric Environment**, V.25A, No.8, 1991, p.1719-1723.

HELAS, G. Techniques for the Measurement of Tropospheric Nitrogen Compounds: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, HNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, and PAN. In: JAESCHKE, W. (Ed.), GEORGII, H.W. (Ed.). **Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere**. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1982, p. 39-56.

HORI, H.; TANAKA, I., Effect of Face Velocity on Performance of Diffusive Samplers. **Annual Occupational Hygiene**, V.40, No.4, 1996, p. 467-476.

HOV, Ø. Modelling of Tropospheric Acid Generation and Deposition, and its Role in Developing Control Strategies. In: CALVERT, J.G (Ed.). **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 1994, p. 345-361.

JACOB, D.J. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1999, p. 247-258.

JAFFE, D.A. The Nitrogen Cycle. In: BUTCHER, S.S. (Ed.); CHARLSON, R.J. (Ed.); ORIAN, G.H. (Ed.); WOLFE, G.V. (Ed.). **Global Biogeochemical Cycles**. London: Academic Press, 1992, p. 263-284.

KLOCKOW, D. Analytical Chemistry of the Atmospheric Aerosol. In: JAESCHKE, W. (Ed.); GEORGI, H.W. (Ed.). **Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere**. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company, 1982, p. 57-90.

KOT-WASIK, A.; ZABIEGALA, B.; URBANOWICZ, M.; DOMINIAK, E.; WASIK, A.; NAMIEŚNICK, J. Advances in passive sampling in environmental studies. **Analytica Chimica Acta**, No.602, 2007, p. 141-163.

KRUPA, S.V. Effects of atmospheric ammonia (NH<sub>3</sub>) on terrestrial vegetation: a review. **Environmental Pollution**, V.124, 2003, p. 179-221.

LAMB, D.; BOWERSOX, V. The national atmospheric deposition program: an overview. **Atmospheric Environment**, V.34, 2000, p. 1661-1663.

LEWIS, R.G.; MULIK, J.D.; COUTANT, R.W.; WOOTEN, G.W.; McMILLIN, C.R. Thermally Desorbable Passive Sampling Device for Volatile Organic Chemicals in Ambient Air. **Analytical Chemistry**, V.57, No.4, 1985, p. 214-219.

LODGE, J. P. Determinação da Amônia na Atmosfera (Método do Indofenol). **Métodos de Amostragem do Ar e Análise**. Rio de Janeiro: Lewis Publishers, Inc., 3ª ed., 1989, p. 1.

MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B. Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em fase aquosa e Impacto Ambiental. **Química Nova**, V.25, No.2, 2002, p. 259-272.

MASSMAN, W.J. A review of the molecular diffusivities of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, and NO<sub>2</sub> in air, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> near STP. **Atmospheric Environment**, V.32, No.6, 1998, p. 1111-1127.

MATSUMOTO, M.; OKITA, T. Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan. **Atmospheric Environment**, V.32, No.8, 1998, p. 1419-1425.

McCULLOCH, R.B.; FEW, G.S.; MURRAY, G.C.; ANEJA, V.P.; ANEJA, Jr. Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in eastern North Carolina, USA. **Environmental Pollution**, 1998, p. 263-268.

McCURDY, T.; ZELENKA, M.P.; LAWRENCE, P.M.; HOUSTON, R.M.; BURTON, R. Acid aerosols in the Pittsburgh Metropolitan area. **Atmospheric Environment**, 1999, p. 5133-5145.

MENG, Z.Y.; XU, X.B.; WANG, T.; ZHANG, X.Y.; YU, X.L.; WANG, S.F.; LIN, W.L.; CHEN, Y.Z.; JIANG, Y.A.; AN, X.Q. Ambient sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ammonia at ten background and rural sites in China during 2007-2008. **Atmospheric Environment**, 2010, p. 2625-2631.

MOSQUERA, J.; MONTENY, G.J.; ERISMAN, J.W. Overview and assessment of techniques to measure ammonia emissions from animal houses: the case of the Netherlands. **Environmental Pollution**, V.135, 2005, p. 381-388.

MURANO, K.; MUKAI, H.; HATAKEYAMA, S.; OISHI, O.; UTSUNOMIYA, A.; SHIMOHARA, T. Wet deposition of ammonium and atmospheric distribution of ammonia and particulate ammonium in Japan. **Environmental Pollution**, 1998, p. 321-326.

NEBEL, B.J.; WRIGHT, R.T. **Environmental Science**. Estados Unidos, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1998, p. 381-401.

NIELSEN, T.; PILEGAARD, K.; EGELØV, A.H.; GRANBY, K.; HUMMELSHØJ, P.; JENSEN, N.O.; SKOV, H. Atmospheric nitrogen compounds: occurrence, composition and deposition. **The Science of the Total Environment**, 1996, p. 459-465.

NGUYEN, H. T.; KIM, K. Evaluation of SO<sub>2</sub> pollution levels between four different types of air quality monitoring stations. **Atmospheric Environment**, 2006, p. 7066-7081.

ONTARIO. Ontario Air Standards for Ammonia. **Standards Development Branch of Ontario Ministry of the Environment**, 2001, p. 2-52.

PALMES, E. D.; LINDENBOOM, R. H. Ohm's law, Fick's law and diffusion samplers for gases. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 14, 1979, p. 2400-2401.

PENKETT, S.A. Atmospheric Photochemistry and its Role in the Generation of Acidity in Rain. In: CALVERT, J.G (Ed.). **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 1994, p. 327-343.

PERRINO, C.; CATRAMBONE, M. Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy. . **Atmospheric Environment**, V.38, 2004, p. 6667-6672.

PERRINO, C.; CATRAMBONE, M.; BUCCHIANICO, A. DI M. DI; ALLEGRI, I. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. **Atmospheric Environment**, V.36, 2002, p. 5385-5394.

PERRINO, C.; GHERARDI, M. Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders. **Atmospheric Environment**, V.33, 1999, p. 4579-4587.

QUAN, J.; ZHANG, X. Assessing the role of ammonia in sulfur transformation and deposition in China. **Atmospheric Research**, 2008, p. 78-88.

RENARD, J.J.; CALIDONNA, S.E.; HENLEY, M.V. Fate of ammonia in the atmosphere-a review for applicability to hazardous releases. **Journal of Hazardous Materials**, 2004, p.29-60.

ROADMAN, M.J.; SCUDLARK, J.R.; MEISINGER, J.J.; ULLMAN, W.J. Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings. **Atmospheric Environment**, V.37, No.17, 2003, p. 2317-2325.

RODHE, H. Regional Budgets of Sulfur and Nitrogen in the Tropics. In: CALVERT, J.G (Ed.). **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 1994, p. 317-325.

RODRIGUES, R.A.R.; MELLO, W.Z. de; SOUZA, P.A. de. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. **Química Nova**, V.30, No.8, 2007, p. 1842-1848.

ROSE, V.E.; PERKINS, J.L. Passive Dosimetry-State of the Art Review. **American Industrial Hygiene Association Journal**, V.43, No.8, 1982, p. 605-621.

SANDNES, H.; IVERSEN, T.; SIMPSON, D. Modelling of Nitrogen Compounds and their Deposition over Europe. In: TECHNOLOGY AND ENVIRONMENTAL CENTRE. **The Chemistry and Deposition of Nitrogen Species in the Troposphere**. London, England: The Royal Society of Chemistry, 1993, p. 120-133.

SANTOS, L.P. dos. **Desenvolvimento de um amostrador passivo para monitoramento ambiental de SO<sub>2</sub>**. 2000. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SCUDLARK, J.R.; JENNINGS, J.A.; ROADMAN, M.J.; SAVIDGE, K.B.; ULLMAN, W.J. Atmospheric nitrogen inputs to the Delaware Inland Bays: the role of ammonia. **Environmental Pollution**, V.135, 2005, p. 433-443.

SEETHAPATHY, S.; GÓRECKI, T.; LI, X. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, No.1184, 2008, p. 234-253.

SEINFELD, J.; PANDIS, S.P. **Atmospheric Chemistry and Physics**. New York: John Wiley&Sons, 1998, p. 235-1074.

SINGH, S.P.; SATSANGI, G.S.; KHARE, P.; LAKHANI, A.; KUMARI, K.M.; SRIVASTAVA, S.S. Multiphase measurement of atmospheric ammonia. **Chemosphere-Global Change Science**, V.3, No.1, 2001, p.107-116.

SUTTON, M.A.; ERISMAN, J.W.; DENTENER, F.; MÖLLER, D. Ammonia in the environment: From ancient times to the present. **Environmental Pollution**, V.156, 2008, p. 583-604.

SUTTON, M.A.; MINERS, B.; TANG, Y.S.; MILFORD, C.; WYERS, G.P.; DUYZER, J.H.; FOWLER, D. Comparison of low cost measurement techniques for long-term monitoring of atmospheric ammonia. **Journal of Environmental Monitoring**, V.3, 2001, p.446-453.

SUTTON, M.A.; DRAGOSITS, U.; TANG, Y.S.; FOWLER, D. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. **Atmospheric Environment**, V.34, 2000, p. 855-869.

TAVARES, T.M.; ROCHA, V.C. **Poluição Atmosférica na Baía de Todos os Santos**. *Análise e Dados*, V.1, No.2, 1991, p. 51-57.

THIJSSE, TH.R.; DUYZER, J.H.; VERHAGEN, H.L.M.; WYERS, G.P.; WAYERS, A.; MÖLS, J.J. Measurements of ambient ammonia with diffusion tube samplers. **Atmospheric Environment**, V.32, 1998, p. 333-337.

UNDERHILL, D.W. Convective transport in diffusive samplers. **Talanta**, V.40, No.6, 1993a, p. 785-790.

UNDERHILL, D.W. Optimal design of diffusive samplers. **Talanta**, V.40, No.2, 1993b, p. 139-142.

UNDERHILL, D.W. Efficiency of Passive Sampling by Adsorbents. **American Industrial Hygiene Association Journal**, V.45, No.5, 1984, p. 306-310.

VARSHNEY, C.K; SINGH, A.P. Passive Samplers for NO<sub>x</sub> Monitoring: A Critical Review. **The Environmentalist**, No.23, 2003, p. 127-136.

VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; GONÇALVES, F.L.T.; SOLCI, M.C.; MASSAMBANI, O.; KLOCKOW, D. Preliminary Analysis of Atmospheric Scavenging Process in the Industrial Region of Cubatão, Southeastern Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, V.85, 1995, p.1973-1978.

WALKER, J.T.; WHITALL, D.R.; ROBARGE, W.; PAERL, H.W. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. **Atmospheric Environment**, 2004, p. 1235-1246.

WARNECK, P. **Chemistry of the Natural Atmosphere**. San Diego, USA: Academic Press INC, 1988, p. 422-441.

WELCH, D.C.; COLLS, J.J.; DEMMERS, T.G.M.; WATHES, C.M. A methodology for the measurement of distributed agricultural sources of ammonia outdoors-Part 1: validation in a controlled environment. **Atmospheric Environment**, V.39, 2005, p. 663-672.

WELCH, D.C.; COLLS, J.J.; DEMMERS, T.G.M.; WATHES, C.M. A methodology for the measurement of distributed agricultural sources of ammonia outdoors-Part 2: field validation and farm measurements. **Atmospheric Environment**, V.39, 2005, p. 673-684.

WILSON, S.M.; SERRE, M.L. Use of passive samplers to measure atmospheric ammonia levels in a high-density industrial hog farm area of eastern North Carolina. **Atmospheric Environment**, V.41, 2007, p. 6074-6086.

WILSON, S.M.; SERRE, M.L. Examination of atmospheric ammonia levels near hog CAFOs homes, and schools in Eastern North Carolina. **Atmospheric Environment**, V.41, 2007, p. 4977-4987.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Global Atmosphere Watch Measurements Guide**. No.143, WMO TD No.1073, 2001.

\_\_\_\_\_. **Report on Passive Samplers for Atmospheric Chemistry Measurements and their Role in GAW**. No.122, WMO TD No.829, 1997.

YANG, R.; HAYASHI, K.; ZHU, B.; LI, F.; YAN, X. Atmospheric NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> concentration and nitrogen deposition in an agricultural catchment of Eastern China. **Science of the Total Environment**, 2010, p. 1-9.



## **ANEXOS**

**A** – Esquema da macro estrutura do Pólo Industrial de Camaçari.

**B** – Rosa de Ventos dos períodos amostrais nas estações Gravatá, Leandrinho e Concórdia.

Figura AN01: Esquema básico da macro estrutura do Pólo Industrial de Camaçari

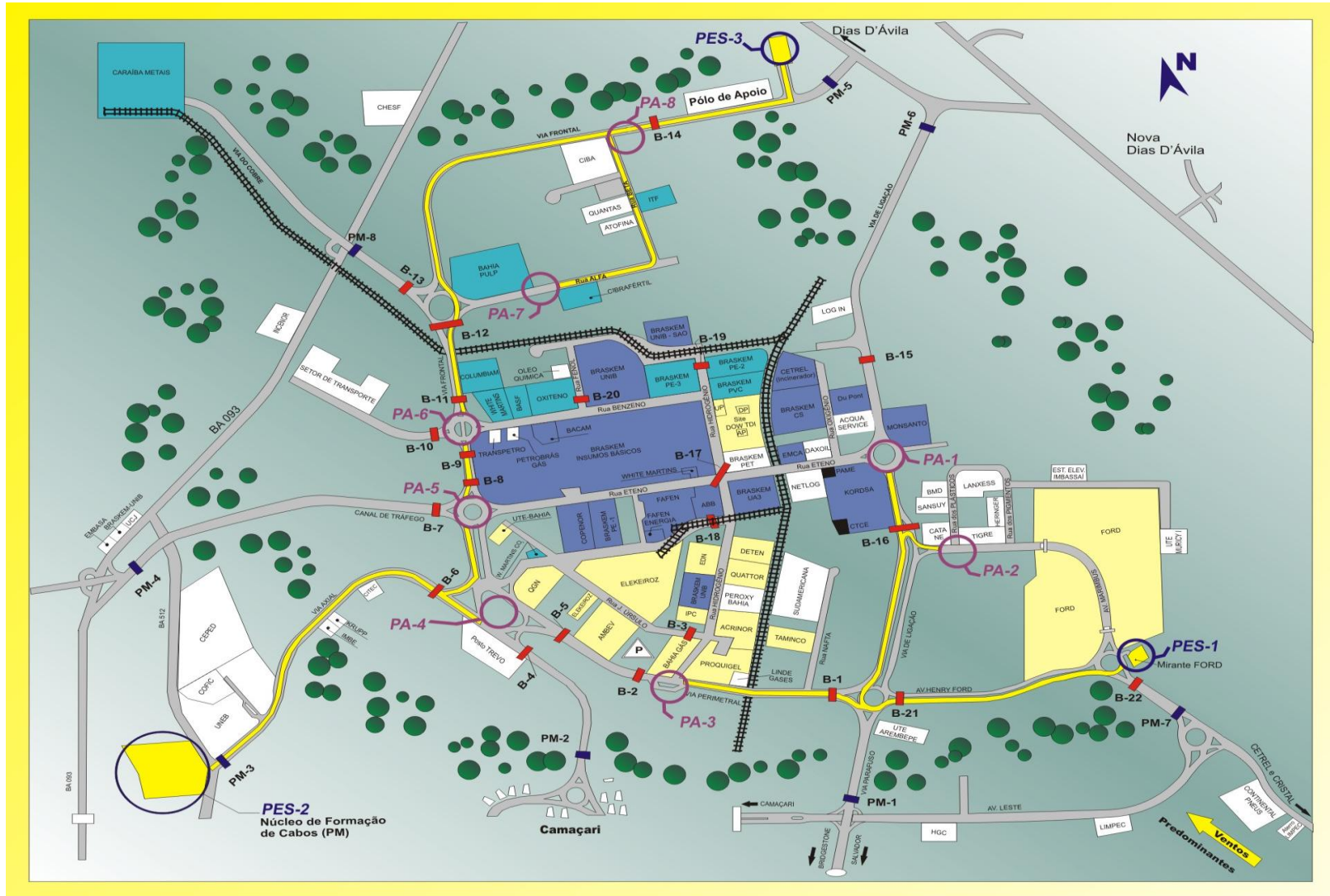


Figura AN02: Rosa de Ventos dos períodos amostrais referente à etapa de avaliação dos reagentes como meio absorvedor de amônia (estação Gravatá, 2010-2011)

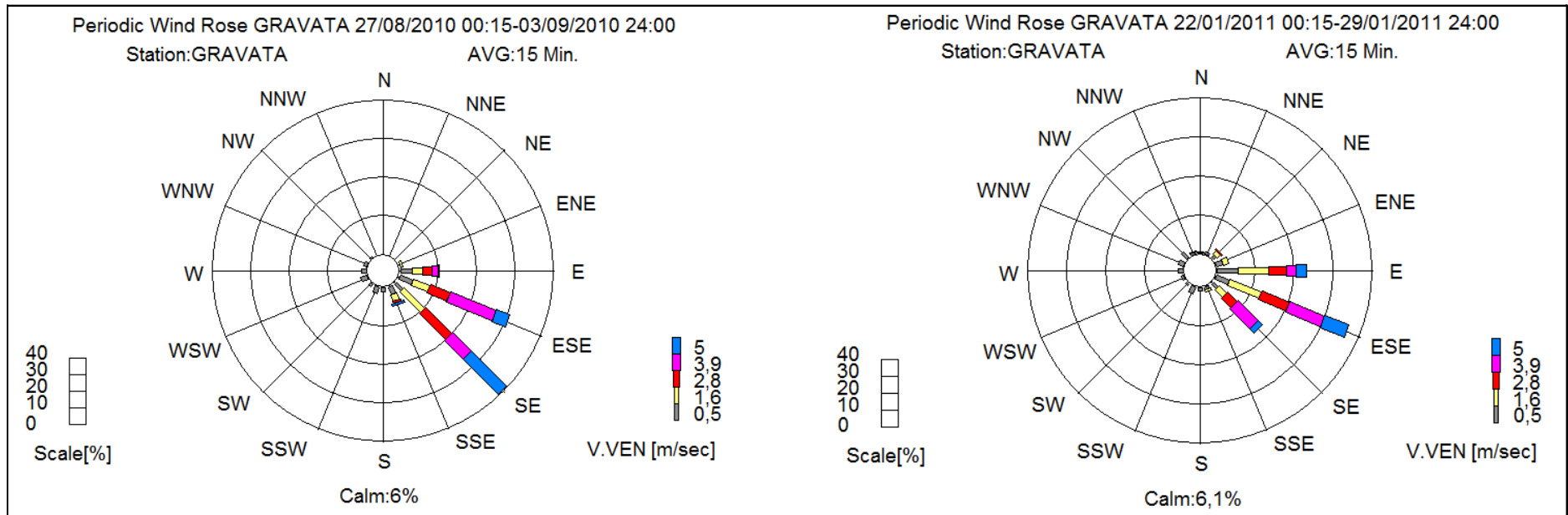


Figura AN03: Rosa de Ventos dos períodos amostrais referente à etapa de validação dos reagentes escolhidos como meio absorvedor de amônia (estações Leandrinho e Concórdia, 2011)

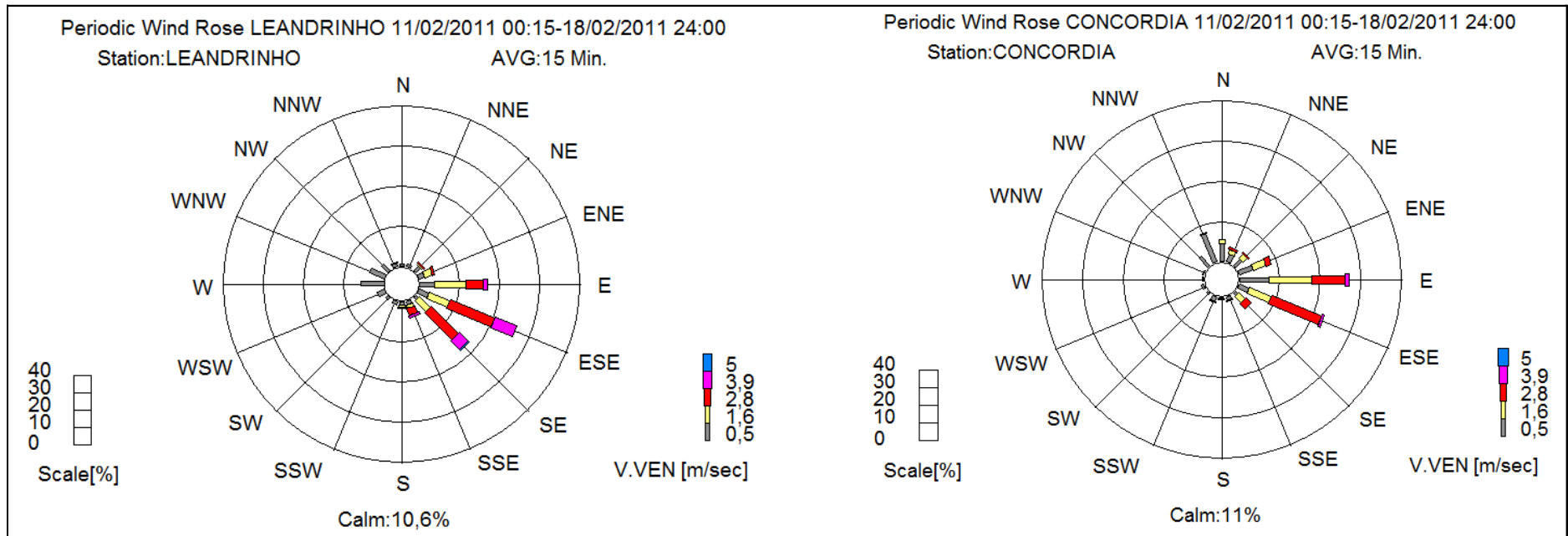


Figura AN04: Rosa de Ventos dos períodos amostrais referente à etapa de avaliação de correlação entre os resultados obtidos com AP e AC (estação Leandrinho, 2011)

