



MARCELO TESSER ANTUNES PRIANTI

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA
ATMOSFÉRICA NA REGIÃO SUL DE MINAS GERAIS**

**LAVRAS-MG
2018**

MARCELO TESSER ANTUNES PRIANTI

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA ATMOSFÉRICA NA REGIÃO
SUL DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho

Orientador

Profa. Dra. Silva de Nazaré Monteiro Yanagi

Coorientadora

**LAVRAS-MG
2018**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Prianti, Marcelo Tesser Antunes.

Avaliação das concentrações de amônia atmosférica na região
sul de minas gerais / Marcelo Tesser Antunes Prianti. - 2018.
85 p. : il.

Orientador(a): Marcelo Vieira da Silva Filho.

Coorientador(a): Silvia de Nazaré Monteiro Yanagi.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Poluição atmosférica. 2. Aerossóis Atmosféricos. 3. Amônia.
I. Filho, Marcelo Vieira da Silva. II. Yanagi, Silvia de Nazaré
Monteiro. III. Título

MARCELO TESSER ANTUNES PRIANTI

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA ATMOSFÉRICA NA REGIÃO
SUL DE MINAS GERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 18 de junho de 2018

Dra. Silva de Nazaré Monteiro Yanagi - UFLA

Dra. Luciene Alves Batista Siniscalchi - UFLA

Dra. Adlagiza Fornaro - USP

Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho

Orientador

LAVRAS-MG

2018

A todos aqueles que, de alguma maneira, contrubuíram para realização do presente trabalho, e outros desenvolvidos pelo programa, este, muitas vezes, sem o devido crédito

AGRADECIMENTOS

Vários são os agradecimentos que gostaria de fazer nesta etapa final do presente trabalho.

Primeiramente, a minha família, pelo apoio incondicional nas diferentes situações adversas da vida.

Ao meu orientador, Marcelo Vieira da Silva Filho, pelo companheirismo, sabedoria e comprometimento com o trabalho desenvolvido.

A minha co-orientadora, Silvia de Nazaré Monteiro Yanagi, pelas diversas oportunidades que aconteceram, e ainda estão por vir, relacionadas a universidade.

Ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - IAG da Universidade de São Paulo, pelo apoio nas análises via cromatografia iônica, realizadas neste projeto.

Ao Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, pelo apoio na realização da análise via metodologia de Kjeldahl, aqui apresentada.

A cidade de Lavras como um todo, pelo amadurecimento e conhecimento adquirido neste breve período que ficamos juntos.

*“Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma
coisa e esperar resultados diferentes”*

Albert Einstein

RESUMO

Ao longo do século XXI, a amônia atmosférica caracterizou-se como a única fonte precursora de partículas de aerossóis com previsão de crescimento. As taxas de emissões de amônia apresentam tendência de crescimento na últimos 60 anos, em escala global, acompanhando o aumento das atividades agrícolas, como consequência do crescimento na demanda por produção de alimentos. O objetivo do presente estudo é verificar os níveis de concentração de amônia atmosférica presentes em Lavras, Região Sul de Minas Gerais, utilizando diferentes métodos de quantificação e amostragem. Foram utilizados dois equipamentos para as campanhas amostrais: (i) o amostrador de gases - APV TRIGAS (referenciado como "*impinger*"); e (ii) a estação meteorológica automática - modelo WatchDog. Dados de radiação solar, umidade relativa do ar, temperatura ambiente, pressão atmosférica, e temperatura de orvalho foram utilizados para a calibração do método de amostragem, assim como, nos diferentes procedimentos analíticos utilizados. Como soluções de absorção, foram avaliados os ácidos sulfúrico, oxálico e cítrico, tendo quantificação por cromatografia líquida e pelo método Kjeldahl. Após calibração, obteve-se as seguintes vazões nos orifícios críticos: OC 350 – 1,91 L.min⁻¹; OC 483 – 0,17 L.min⁻¹; OC 482 – 0,14 L.min⁻¹. Com a análise de variância - ANOVA, verificou-se que as concentrações de amônia obtidas pelo orifício crítico OC 350, e com o ácido cítrico, podem ser consideradas como outliers, sendo excluídas da estimativa final de NH₃. Os coeficientes de correlação de Pearson observados entre os resultados, e as variáveis: umidade relativa do ar e tempo de amostragem, foram considerados significativos para o presente trabalho. A concentração média de amônia atmosférica foi igual a 33,16 µg.m⁻³; para o município de Lavras / Minas Gerais.

Palavras Chave: poluição do ar; emissões atmosféricas; amônia; cromatografia iônica, Kjeldahl.

ABSTRACT

Throughout the 21st century, atmospheric ammonia has been characterized, as the only precursor source of aerosol particles, with a growth prediction. Ammoniac emissions have shown a growth trend in the last decade, on a global scale, accompanying the increase on agricultural activities, as a consequence of the growth in the demand for food production. The objective of the present study is to verify the concentration levels of atmospheric ammonia present in Lavras, Southern Region of Minas Gerais, using different methods of quantification and sampling. Specifically, based on this initiative, results are presented regarding the calibration, and chemical analysis of ammonia background concentrations. Two equipment were used for the sample campaigns: (i) the gas sampler - APV TRIGAS (referenced as "impinger"); and (ii) the automatic weather station - WatchDog model. Data of solar radiation, relative air humidity, ambient temperature, atmospheric pressure, and dew temperature were used for the calibration of the sampling method, as well as the different analytical procedures used. As absorption solutions, sulfuric, oxalic and citric acids were evaluated, quantified by liquid chromatography and Kjeldahl method. After calibration, the following flows were obtained in the critical holes: OC 350 - 1.91 L.min⁻¹; OC 483 - 0.17 L.min⁻¹; OC 482 - 0.14 L.min⁻¹. With analysis of variance - ANOVA, was verified that the concentrations of ammonia obtained by the critical orifice OC 350, and with the citric acid, can be considered as outliers, being excluded from the final estimate of NH₃. The Pearson correlation coefficients observed between the results, and the variables: relative humidity and sampling time, were considered significant for the present study. The mean atmospheric ammonia concentration was 33.16 µg.m⁻³; for the municipality of Lavras / Minas Gerais.

Keywords: air pollution, atmospheric emissions, ammonia, ion chromatography, Kjeldahl.

Lista de Equações

Equação 1: Condição para estabilidade do fluxo de ar através das agulhas hipodérmicas	22
Equação 2: Cálculo de vazão de ar nos orifícios críticos	25
Equação 3: Cálculo do volume corrigido para as condições de amostragem	25
Equação 4: Conversão $[\text{NH}_4^+]$ para $[\text{NH}_3]$	27

Lista de Figuras

Figura 1: Local de realização das amostragens de NH_3	17
Figura 2: Filtragem (0,22 μm) e armazenamento das amostras 01 a 22	19
Figura 3: Equipamento APV-TRIGÁS	20
Figura 4: Diagrama esquemático do sistema TRIGÁS	21
Figura 5: Calibração – Orifício Crítico – OC 482	23
Figura 6: Bolhomômetros utilizados para ensaio dos orifícios críticos	24
Figura 7: Sistema montado para calibração de orifício crítico ou agulha hipodérmica	24
Figura 8: Estação Meteorológica WatchDog	26
Figura 9: Cromatógrafo iônico utilizado	27
Figura 10: Ensaios 1 – OC 350, 2 – OC 482, e 3 – OC 483	32

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Distribuição do amônio para cada faixa de diâmetro do material particulado	10
Gráfico 2: $[\text{NH}_3]$ atmosférica via cromatografia iônica, utilizando ácido sulfúrico como solução absorvedora	36
Gráfico 3: $[\text{NH}_3]$ atmosférica via cromatografia iônica, utilizando ácido oxálico como solução absorvedora	38
Gráfico 4: $[\text{NH}_3]$ atmosférica via cromatografia iônica, utilizando ácido cítrico como solução absorvedora	39

Gráfico 5: Boxplot – Contração de NH ₃ – Cromatografia iônica – OC 482 e 483.....	42
--	----

Lista de Reações

Reação 1: Reações de formação de aerossóis secundários, a partir da amônia e dos ácidos nítrico e sulfúrico.....	9
Reação 2: Neutralização da amônia via ácido carbônico.....	18
Reação 3: Neutralização da amônia por solução de ácido sulfúrico.....	18
Reação 4: Neutralização da amônia por solução de ácido oxálico.....	18
Reação 5: Neutralização da amônia por solução de ácido cítrico.....	18
Reação 6: Captura da amônia atmosférica por solução de ácido sulfúrico.....	28
Reação 7: Reação de liberação da amônia via metodologia de Kjeldahl.....	28
Reação 8: Captura da amônia gasosa pelo ácido bórico.....	28
Reação 9: Titulação da amostra com ácido clorídrico.....	28
Reação 10: Neutralização da amônia por solução de ácido sulfúrico.....	29

Lista de Tabelas

Tabela 1: Padrões de qualidade do ar – CONAMA nº 03/90.....	6
Tabela 2: Amostragens de amônia atmosférica.....	19
Tabela 3: Condição de estabilidade de fluxo – Ensaio 1, 2 e 3.....	30
Tabela 4: Volume de deslocamento do bolhometro corrigido – Ensaio 1, 2 e 3.....	31
Tabela 5: Condição de estabilidade de fluxo de ar – Am 01 a Am 22.....	33
Tabela 6: Volume de ar medido e calculado – Am 01 a Am 22.....	34
Tabela 7: Concentração de NH ₃ – metodologia de Kjeldahl.....	35
Tabela 8: Resultados ANOVA – OC 350, OC 482 e OC 483.....	40
Tabela 9: Análise ANOVA – OC 482 e OC 483.....	41
Tabela 10: ANOVA – [NH ₃] – CI – Ácidos sulfúrico, oxálico e cítrico.....	43

Tabela 11:ANOVA – [NH ₃] – Cl – Ácidos sulfúrico e oxálico	43
Tabela 12: Painel de correlação entre as concentrações de NH ₃ encontradas via cromatografia iônica, e as variáveis meteorológicas: temperatura ambiente (Tamb), pressão atmosférica (Pb), umidade relativa do ar (UR), temperatura de orvalho (Torv), radiação e tempo de amostragem (ta)	44
Tabela 13: Comparação entre as concentrações de NH ₃ obtidos neste e em outros estudos ..	46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	3
2.1. Poluição Atmosférica.....	3
2.2. Padrões Nacionais de Qualidade do Ar.....	4
2.3. Aerossóis Atmosféricos.....	7
2.4. Amônia.....	9
2.5. Métodos Analíticos para Amostragem de Amônia Atmosférica	11
2.6. Estimativas de Concentração de Amônia Atmosférica	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Captura da Amônia Atmosférica.....	18
3.1.1. APV - TRIGÁS	20
3.1.2. Calibração ou Ensaio do APV-TRIGÁS.....	22
3.1.3. Estação Meteorológica – WatchDog	26
3.2. Quantificação da Amônia Atmosférica.....	26
3.2.1. Via Cromatografia Iônica.....	27
3.2.2. Via Método de Kjeldahl	28
3.3. Análises Estatísticas	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1. Calibração e controle do equipamento APV-TRIGÁS.....	30
4.2. Valores de amônia atmosférica obtidos em Lavras / MG	35
4.3. Comparação com outros estudos.....	46
5. CONCLUSÃO	49
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar apresenta-se como um dos principais desafios a serem enfrentados pela humanidade, em termos de saúde pública mundial. De acordo com estimativas desenvolvidas pela organização mundial da saúde, e Zhang et al., 2017, mais de 3 milhões de mortes humanas anuais, estão relacionadas a poluição atmosférica, evidenciando a atual importância do tema em escala global. Dentre as várias formas de poluição do ar, aerossóis atmosféricos vem se destacando, principalmente, devido ao seu potencial impacto negativo na saúde e bem estar dos seres humanos (GURJAR et al., 2010; VAN ZELM et al., 2016; WHO, 2014; ZHANG et al., 2017).

Aerossóis atmosféricos classificam-se com partículas sólidas e/ou líquidas, presentes em suspensão na atmosfera terrestre. Tais partículas, possuem grande variabilidade de tamanho, podendo variar de alguns nanômetros, até centenas de micrômetros. Os principais responsáveis pela alta diversidade apresentada pelos aerossóis são suas fontes de emissão, juntamente com diversas interações que podem ocorrer na atmosfera, alterando a massa, volume, e composição das partículas envolvidas (SEINFELD; WILEY, 2006).

Partículas finas e ultrafinas existentes, ou seja, menores que $1\mu\text{m}$, aparecem como as formas mais nocivas à saúde humana dentre os aerossóis atmosféricos. Seu tamanho reduzido, permite uma grande penetração nos sistemas respiratório e/ou circulatório, podendo culminar em diversas doenças cardiorrespiratórias, inflamações crônicas, ou até mesmo morte, dependendo do nível de exposição (CLIFFORD et al., 2018).

Dentre as diversas substâncias precursoras de partículas finas e ultrafinas, o NH_3 atmosférico, aparece com uma das principais fontes existentes no mundo atual (ZHU et al., 2015). Uma vez liberada, devido sua alta reatividade, cerca de um dia ou menos, a amônia reage com compostos ácidos existentes na atmosfera, como por exemplo os ácidos majoritários, sulfúrico e nítrico, formando particulados finos e ultrafinos em suspensão. Ou seja, o lançamento de amônia atmosférica, culmina diretamente na formação das porções mais finas existentes nos aerossóis, e, conseqüentemente, mais nocivas aos seres humanos, sendo que, tal impacto, ainda não foi completamente entendido (BEHERA et al., 2013; SEINFELD; WILEY, 2006; VIEIRA-FILHO, 2015).

A principal fonte global de emissão de amônia para a atmosfera é a agricultura, sendo responsável pela grande maioria das emissões totais do gás, de modo que, a utilização de fertilizantes que contenham nitrogênio e a criação extensiva de animais, aparecem como os principais responsáveis pela referida liberação (BEHERA et al., 2013). Outras fontes também possuem participação significativa nos lançamentos atmosféricos de NH_3 . Dentre elas podem-se citar emissões veiculares (a partir de catalisadores veiculares), processos industriais, queima de

biomassa, volatilização a partir de solos e oceanos, e decomposição vegetal e microbiana. (EPA, 2004; ZHU et al., 2015).

Ao observar diferentes estudos realizados no campo da ciclagem do nitrogênio, verifica-se que os níveis de emissão de amônia na atmosfera, estão previstos para aumentar com o passar dos anos, em escala global, acompanhando a crescente demanda por produção de alimentos (BEHERA et al., 2013; PAULOT et al., 2014; ZHU et al., 2015). Inventários de emissões atmosféricas de locais como Estados Unidos, Canadá e Austrália observaram que, emissões de amônia são crescentes/constantes para todos estes locais citados (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2017; EPA, 2017a; GOVERNMENT OF CANADA, 2016).

O Brasil é um país essencialmente agrícola, onde grande parte de seu Produto Interno Bruto – PIB, cerca de 299,5 bilhões de reais, é baseado no agronegócio (IBGE, 2018). Sendo assim, é notório que o Brasil conta com altas taxas de produção de alimentos, fazendo uso de fertilizantes. Para se ter uma idéia destes valores, somente em 2014, foram distribuídos 3.871.997 toneladas de fertilizantes nitrogenados aos agricultores locais, sendo que tal montante aumentou no ano subsequente (IBGE, 2015). O Brasil também conta com um gigantesco rebanho animal. De acordo com estimativas apresentadas pelo governo federal, no ano de 2015, foram contabilizados 215,2 milhões de cabeças de gado no país, fora a população de suínos, caprinos, e aves existente (BRASIL, 2015). Com tais números em mente, pode-se dizer, com confiança que, existem emissões significativas de NH_3 no território brasileiro.

Consultando as diversas agências de proteção ao meio ambiente existentes no Brasil, nota-se a escassez relacionada a estudos de NH_3 atmosférico no país. Com exceção de dois relatórios elaborados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, não existem outros dados relacionados amônia atmosférica, disponibilizados pelas agências de meio ambiente brasileiras (CETESB, 1998, 2016a). Dado esse cenário, não existe legislação que prevê controle, monitoramento, ou dados disponíveis em relação as fontes de amônia no país. Soma-se a isso, os pouquíssimos estudos relacionados ao NH_3 , desenvolvidos e publicados por pesquisadores brasileiros, podendo citar-se somente os trabalhos desenvolvidos por Vieira-Filho et al., 2016 e Felix, Cardoso 2004 (FELIX; CARDOSO, 2004; VIEIRA-FILHO et al., 2016). Dessa forma, ainda que o Brasil possua emissões significativas desse gás, não há controle, monitoramento, tampouco quantidade expressiva de estudos acerca desse tema. Sendo assim, considerando os fatores supracitados, verifica-se que, estimativas de amônia atmosférica, mesmo que iniciais, são extremamente importantes para o país, uma vez que não há informação relacionada ao NH_3 para a grande maioria dos estados brasileiros.

Nesse contexto, buscando iniciar os trabalhos relacionados a amônia atmosférica para o estado de Minas Gerais, o presente estudo buscou apresentar uma estimativa confiável dos níveis de NH_3 , presentes na cidade de Lavras / MG, através da captura e quantificação do gás,

via duas metodologias de análise diferentes. Tendo em vista que este trabalho teve como meta principal, a quantificação da amônia atmosférica existente no município de Lavras, região sul de Minas Gérias, os objetivos do presente estudo podem ser desdobrados em:

- Quantificar os níveis de amônia atmosférica presentes no município de Lavras/MG através de metodologia impinger;
- Comparar as concentrações de fundo do gás amoniaco com outras regiões do país e do mundo;
- Avaliar a eficiência de coleta de amônia atmosférica através de diferentes soluções absorvedoras;
- Comparar os métodos analíticos quantitativos da concentração de NH_3 ;
- Observar a necessidade crescente em regulamentar e documentar as emissões de amônia no Brasil;
- Servir como base de dados para futuros monitoramentos e estudos na área da poluição atmosférica, principalmente quando relacionados ao NH_3 ;
- Atentar as autoridades competentes, para a necessidade em se realizar um inventário integrado de emissões atmosféricas nacionais, de modo que o usuário/pesquisador, tenha acesso a um cenário verdadeiro dos lançamentos atmosféricos no país.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1. Poluição Atmosférica

O crescimento populacional humano, associado a uma urbanização desordenada, caracteriza-se como um dos principais responsáveis pela degradação da qualidade do ar terrestre. Emissões desenfreadas causam uma série de impactos em ecossistema, sendo estes, condicionados à estabilidade atmosférica. Dentre os mais estudados e reportados, citam-se aqueles relacionados a efeitos deletérios observados na saúde humana, amplamente presentes na literatura disponível. Estimativas desenvolvidas pela organização mundial da saúde e Zhang et al., 2017 por exemplo, associam mais de 3 milhões de mortes humanas anuais, relacionadas a poluição atmosférica, evidenciando a atual importância do tema em escala global (BRANCO; MURGEL, 2010; WHO, 2014; ZHANG et al., 2017).

Entretanto, a poluição do ar somente passou a ser considerada como um problema significativo a partir da Revolução Industrial, a qual iniciou em meados do século XVIII. Um aumento exorbitante na queima de lenha, carvão, e, posteriormente, óleos combustíveis, gerou degradação significativa na qualidade do ar, culminando, em algumas ocasiões, em episódios graves para a saúde pública (DERISIO, 2013).

Dentre alguns episódios críticos de poluição atmosférica ocorridos no século XVIII, cabe citar: (i) na cidade de Donora / EUA, para o ano de 1948, cerca de 4.000 pessoas foram acometidas por enfermidades envolvendo as mucosas respiratórias, tendo suas origens em emissões industriais, deixando 20 mortos ao final do episódio; (ii) na Bélgica, dois anos seguinte, uma névoa rica em compostos contendo enxofre, matou sessenta pessoas, sendo a grande maioria delas, idosos; (iii) no ano de 1952, em Londres / Inglaterra, altas emissões industriais associadas a condições de estabilidade atmosférica, criaram uma névoa mortal na cidade, matando cerca de 12.000 pessoas na capital inglesa, classificando-se como o mais grave evento de poluição atmosférica observado na história humana; (iv) ainda na década de 1950, aconteceram muitos outros episódios graves relacionados a qualidade do ar, contribuindo para que, enfim, surgisse uma preocupação real com o tema contaminação atmosférica (BRANCO; MURGEL, 2010).

No ano de 1956, após a ocorrência do grande SMOG londrino (1952), o parlamento britânico criou a primeira legislação de qualidade do ar existente no mundo, o chamado “Clean Air Act”. Tal documento, estabeleceu os primeiros limites para emissões gasosas, e níveis de concentração de poluentes na atmosfera, classificando o Reino Unido, como o pioneiro em termos de controle da poluição do ar (UK, 1956).

A partir daí, foram-se desenvolvendo diversos tratados e legislações, citando-se as publicações realizadas pela organização mundial da saúde, voltados a lidar com o tema poluição do ar, culminando nos padrões nacionais de qualidade do ar existentes, observados para os diferentes países do globo (DERISIO, 2013; WHO, 2000, 2005).

No caso do Brasil, a preocupação com a qualidade do ar ganhou destaque em meados da década de 80, quando, de acordo com estimativas apresentadas pela organização das nações unidas, a região de Cubatão / São Paulo, foi classificada com um dos lugares mais poluídos do mundo, sendo apelidada de vale da morte ou “Valley of Death”, devido aos problemas oriundos da poluição atmosférica existentes, culminando na criação dos padrões nacionais de qualidade do ar brasileiros, publicados na década de 90 (CONAMA, 1990; UN, 1992).

2.2. Padrões Nacionais de Qualidade do Ar

O ar limpo sempre foi considerado um atributo indispensável para qualidade de vida humana. Porém, apesar da significância do tema, a poluição atmosférica aparece como um dos grandes desafios a serem enfrentados pela humanidade, principalmente, em termos de saúde pública. Buscando esclarecer e orientar diferentes regiões do planeta sobre os riscos deste tipo de poluição, a organização mundial da saúde propôs, dentre outras medidas, diretrizes internacionais de qualidade do ar para substâncias específicas (WHO, 2005).

Tais diretrizes, não necessariamente, precisam ser adotados pela sociedade. As mesmas devem ser utilizadas como valores de referência, para que diferentes países, baseiem-se suas tomadas decisões quanto ao tema, levando em consideração suas particularidades (WHO, 2005).

Nessa linha de pensamento, e, tendo em vista que o Brasil contava com uma das regiões mais poluídas do mundo (Cubatão/SP), o país elaborou sua própria legislação atmosférica. Através da Portaria Normativa nº 348, de 14/03/1990, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar, ampliando o número de parâmetros já regulamentados pela Portaria GM nº 231, de 27/04/1976. Os padrões estabelecidos por esta portaria, foram submetidos ao Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, e transformados na Resolução nº 3, em 28/06/1990, que estabelece os atuais padrões de qualidade do ar brasileiros. Nessa Resolução foram definidos dois tipos de padrões de qualidade do ar, os chamados padrões primários, e os padrões secundários (CETESB, 2016b; CONAMA, 1990; DERISIO, 2013; UN, 1992)

São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, e devem ser entendidas como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos. Consideram-se padrões secundários, as concentrações de poluentes atmosféricos, abaixo das quais, se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à flora e à fauna, aos materiais, e ao meio ambiente em geral, podendo estes, serem entendidos como os níveis desejados de concentração de poluentes na atmosfera, constituindo-se como uma meta a ser alcançada (DERISIO, 2013).

De acordo com a Resolução CONAMA 03/90 os poluentes regulamentados no Brasil são: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio, conforme apresentado na Tabela 1 abaixo (CONAMA, 1990).

Tabela 1: Padrões de qualidade do ar – CONAMA n° 03/90

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário $\mu\text{g.m}^{-3}$	Padrão secundário $\mu\text{g.m}^{-3}$
Partículas totais em suspensão	24 horas ⁽¹⁾	240	150
	Mga ⁽²⁾	80	60
Partículas inaláveis	24 horas ⁽¹⁾	150	150
	Maa ⁽³⁾	50	50
Dióxido de enxofre	24 horas ⁽¹⁾	365	100
	Maa ⁽³⁾	80	40
Monóxido de carbono	1 hora ⁽¹⁾	40.000 (35 ppm)	40.000 (35 ppm)
	8 horas ⁽²⁾	10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)
Ozônio	1 hora ⁽¹⁾	160	160
Fumaça	24 horas ⁽¹⁾	150	100
	Maa ⁽³⁾	60	40
Dióxido de nitrogênio	24 horas ⁽¹⁾	320	190
	Maa ⁽³⁾	100	100

⁽¹⁾ Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano ; ⁽²⁾ Média geométrica anual; ⁽³⁾ Média aritmética anual

Além da legislação nacional que abrange todo o território brasileiro, alguns estados e municípios contam com legislação específica para a qualidade do ar. O estado de São Paulo por exemplo, devido sua alta concentração de indústrias e frota veicular gigantesca, conta com leis estaduais mais restritivas. Para o caso de Minas Gerais, todos seus municípios seguem a legislação nacional de qualidade do ar, conforme apresentado na tabela acima (CETESB, 2016b; CONAMA, 1990).

Tratando-se especificamente do NH_3 , não existem padrões municipais, estaduais ou nacionais de emissão, ou concentração de amônia atmosférica no Brasil atualmente. O único órgão brasileiro que faz alguma referência amônia, é a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, que, em seu estudo de caso relacionado a qualidade do ar existente na região de Pinheiros / São Paulo, adota como valor de segurança, $100\mu\text{g.m}^{-3}$ de amônia, para uma amostragem de 24 horas de duração. Tal valor tem como base os impactos conhecidos do NH_3 na saúde humana e meio ambiente, e acompanha os padrões de qualidade estabelecidos pelo Ministério de Meio Ambiente de Ontário / Canadá (CETESB, 2016a) .

A Organização Mundial de Saúde – WHO recomenda em sua publicação “Air Quality Guidelines for Europe” o valor máximo de $270\mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 , para exposições de curto prazo (24 horas), e $8\mu\text{g.m}^{-3}$ como média anual (WHO, 2000).

2.3. Aerossóis Atmosféricos

Aerossóis atmosféricos caracterizam-se como partículas sólidas e/ou líquidas, encontradas em suspensão na atmosfera terrestre. O formato destes aerossóis é comumente considerado como esférico, devido, principalmente, ao seu tamanho reduzido, de modo que, suas dimensões são expressas pelo diâmetro da partícula em questão (HINDS, 1999; LENZI; FAVERO, 2009). O diâmetro de aerossóis atmosféricos pode variar em até quatro ordens de magnitude, ou seja, de alguns nanômetros até centenas de micrômetros. Para se ter uma ideia da dimensão desta variabilidade, basta considerar que, a massa de uma partícula com diâmetro de 10 μ m é equivalente a massa de um bilhão de partículas com diâmetro de 10nm (SEINFELD; WILEY, 2006).

Várias são as fontes de partículas líquidas e/ou sólidas para a atmosfera, sendo estas, uma das responsáveis pela grande variabilidade nos tamanhos apresentados pelos aerossóis. Basicamente, fontes de aerossóis podem ser divididas entre naturais ou antrópicas. Dentre os processos de emissão naturais mais significativos, citam-se erupções vulcânicas, diferentes tipos de intemperismo culminando em poeiras continentais e no chamado “spray marinho”, reações entre substâncias presentes naturalmente na atmosfera, e o pólen vegetal. Emissões antrópicas, estão relacionadas, normalmente, a processos industriais em geral; queima de combustíveis; poeiras fugitivas oriundas de rodovias pavimentadas e não pavimentadas, erosão eólica/hídrica potencializada em solos degradados, construções, e fontes móveis como automotores, estas relacionadas ao transporte de pessoas e materiais (DERISIO, 2013; SEINFELD; WILEY, 2006).

Uma vez emitidos, os aerossóis podem mudar rapidamente seu tamanho e sua composição química. Tal mudança ocorre via processos de condensação de vapores, evaporação dos constituintes do próprio aerossol, coagulação com outras partículas, ou através de diversas reações químicas que podem ocorrer na atmosfera. O tamanho destas partículas, assim como, suas características físicas e químicas, são diretamente influenciados pelo tempo de permanência destas espécies na atmosfera terrestre (SEINFELD; WILEY, 2006).

Aerossóis são frequentemente classificados como primários ou secundários. Entende-se por aerossol primário, as substâncias que são emitidas diretamente para a atmosfera, na forma de partículas, sejam elas sólidas ou líquidas, geradas por fontes naturais ou antropogênicas. Os aerossóis secundários são aqueles que não possuem uma fonte direta de emissão, mas são formados na atmosfera através de processos físicos e químicos. Exemplos clássicos incluem: o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido nítrico (HNO₃). Uma particularidade existente nos aerossóis secundários é o fato de, quando os mesmos são formados durante algum procedimento de amostragem ou monitoramento, ao invés de serem formados diretamente na atmosfera, os

mesmos recebem o nome de artefatos, e não mais aerossóis secundários, ainda que, refiram-se as mesmas espécies (BEHERA et al., 2013; SEINFELD; WILEY, 2006; VIEIRA-FILHO, 2015).

A emissão de aerossóis atmosféricos culmina em efeitos significativos para as atividades humanas, e ecossistemas em geral. Dentre seus diversos impactos, consideram-se como os mais significativos: (i) o no número de doenças, internações e mortes humanas, com origens em problemas cardiorrespiratórios; (ii) a alteração no saldo radiativo da Terra; (iii) a acidificação de águas e solos através de mecanismos de deposição ácida; (iv) diminuição da visibilidade; (v) maior rapidez no processo de envelhecimento natural das folhas (senescência foliar); (vi) diminuição na capacidade das plantas em suportar estresses; (vii) alteração em propriedades microfísicas de nuvens; (viii) e alteração do clima. (BEHERA et al., 2013; SEINFELD; WILEY, 2006).

Dentre os impactos citados acima, é importante frisar a grande influência deste tipo de poluição, quando relacionada a saúde pública mundial. Vários trabalhos contemporâneos, desenvolvidos em diferentes regiões do planeta, encontraram evidências de que aerossóis atmosféricos estão relacionados a ocorrência de doenças cardiorrespiratórias e mortes prematuras em humanos, evidenciando o alto impacto agregado a liberação de tais poluentes (BARRETT et al., 2012; GURJAR et al., 2010; VAN ZELM et al., 2016; ZHANG et al., 2017).

Conforme dito anteriormente, aerossóis atmosféricos apresentam-se em tamanhos variados, de acordo com suas fontes de emissão, e interações ocorridas na atmosfera. Esses tamanhos diferenciados, também podem ser entendidos como diferentes impactos, principalmente, quando relacionados a saúde, e o bem estar humano. Partículas finas e ultrafinas por exemplo, ou seja, partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $1\mu\text{m}$, aparecem como uma das formas mais nocivas à saúde pública. Seu tamanho diminuto, possibilita uma grande penetração no sistema circulatório / respiratório humano, podendo culminar em casos como, pequenas doenças e inflamações respiratórias, ou até mortes oriundas de doenças cardiovasculares, dependendo no nível de exposição (CLIFFORD et al., 2018).

Estudos recentes, avaliaram a concentração em massa de partículas ultrafinas em diferentes localidades do Brasil, como a região metropolitana de São Paulo, Campinas, Recife, Belo Horizonte, Rio de Janeiro. Observou-se, em alguns destes trabalhos, que as concentrações encontradas foram superiores as diretrizes de segurança estabelecidas pela organização mundial da saúde – OMS. Tal ultrapassagem caracteriza-se como um problema potencial a saúde da população, uma vez que, tal situação não seja verificada e controlada (ANDRADE et al., 2012; SANTOS et al., 2014; SEGALIN et al., 2016).

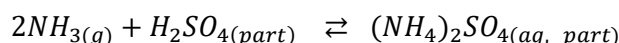
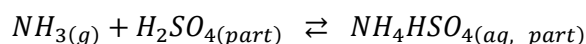
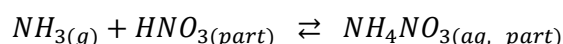
Vale lembrar que, impactos oriundos de partículas em suspensão, estão diretamente associadas às características dos locais de emissão e/ou deposição, assim como, as

características dos organismos receptores. As peculiaridades de cada local e/ou corpo receptor, influenciam nas concentrações finais e localização dos materiais liberados, determinando o tempo de exposição de cada organismo, e, conseqüentemente, os impactos relacionados a estes poluentes (VAN ZELM et al., 2016).

2.4. Amônia

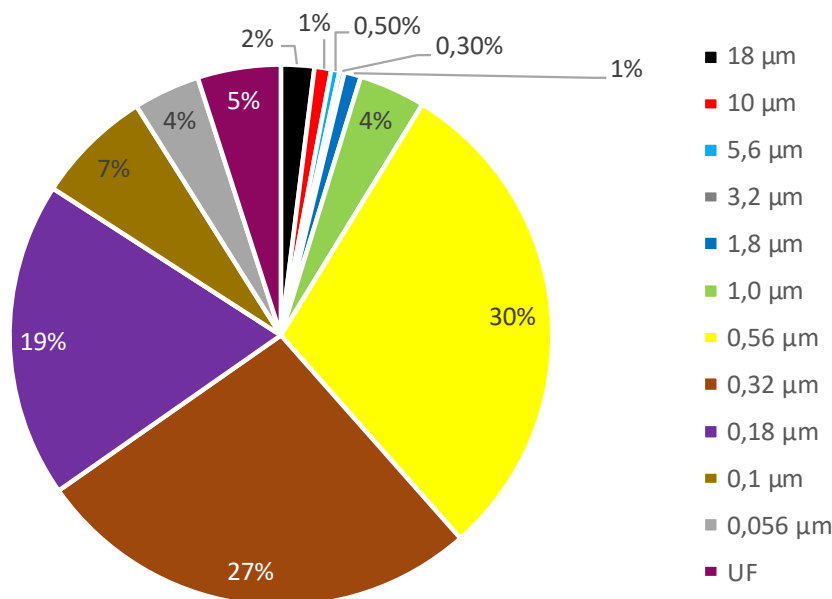
A amônia caracteriza-se como o mais abundante gás alcalino presente na atmosfera, conhecido por desempenhar um importante papel na neutralização da acidez atmosférica (SEINFELD; WILEY, 2006). Uma vez liberado na atmosfera, o NH_3 permanece no meio por um dia ou menos somente (em média), conseqüência de sua alta reatividade. Devido seu caráter alcalino, o NH_3 reage com compostos ácidos, nítrico e sulfúrico normalmente, culminando na formação de aerossóis atmosféricos, esses, classificados como secundários. Tais processos são exemplificados pela 1 abaixo (COMMITTEE ON THE ENVIRONMENT AND NATURAL RESOURCES, 2000; SEINFELD; WILEY, 2006).

Reação 1: Reações de formação de aerossóis secundários, a partir da amônia e dos ácidos nítrico e sulfúrico



Em estudo desenvolvido por Vieira-Filho, 2015, verificou-se que, estes aerossóis de amônio formados, além de estáveis, possuem diâmetro aerodinâmico inferior a $1\mu m$, em cerca de 90% dos casos observados. Partículas nesta faixa de diâmetro, estão dentro do intervalo conhecido como “Greenfield Gap” ou “Scavenging Gap”, ou seja, são elementos de difícil sedimentação, com grandes tempos de permanência na atmosfera. Sendo assim, verifica-se que as partículas geradas a partir da emissão da amônia, compõem as porções mais finas presentes nos aerossóis atmosféricos, estes, capazes de serem transportados durante longas distâncias (centenas de quilômetros), e impactar diferentes localidades (SEINFELD; WILEY, 2006; VIEIRA-FILHO, 2015).

Gráfico 1: Distribuição do amônio para cada faixa de diâmetro do material particulado



Fonte: (VIEIRA-FILHO, 2015)

Conforme verificado na seção anterior (2.3), porções mais finas dos aerossóis, podem ser interpretadas como mais nocivas ao ser humano, devido, principalmente, a sua alta capacidade de infiltração nos sistemas respiratório e circulatório. Tamaña penetração, está associada a doenças cardiorrespiratórias, inflamações crônicas, ou até mesmo mortes prematuras, culminando em custos exorbitantes para a sociedade, tanto financeiros como socioambientais. (CLIFFORD et al., 2018; ZHANG et al., 2017).

O lançamento de amônia traz uma série de consequências indesejadas ao planeta. Além de contribuir para a formação de aerossóis secundários, impactando diretamente a qualidade do ar, e, conseqüentemente, a saúde do ser humano, seu transporte e eventual deposição, podem afetar significativamente os processos de eutrofização, e também a biodiversidade em ambientes sensíveis. Em altas concentrações, a amônia torna-se um gás tóxico para a fauna em geral, sendo que, em pequenas concentrações pode gerar problemas de mau cheiro. (PAULOT et al., 2014; SEINFELD; WILEY, 2006).

Estudos recentes indicam que os níveis de emissão de amônia vêm aumentando na última década, em escala global, acompanhando o aumento na realização de atividades agrícolas, em consequência de crescente demanda por produção de alimentos. (BEHERA et al., 2013; ZHU et al., 2015). Zhu et al, 2015 confirma que a amônia caracteriza-se como a única fonte de aerossóis prevista para crescer, em termos de taxa de emissão, ao longo do século XXI, sendo que, lançamentos de origem antropogênica, estão previstos para dobrar até o ano de 2100 (ZHU et al., 2015).

A principal fonte de emissão de amônia para a atmosfera é a agricultura, sendo responsável pela grande maioria das emissões totais do gás, de modo que, a utilização de fertilizantes que contenham nitrogênio e a criação intensiva de animais, aparecem como os principais responsáveis pela referida liberação. Outras fontes também possuem participação significativa nos lançamentos atmosféricos de NH_3 . Dentre elas podem-se citar: emissões veiculares, processos industriais, queima de biomassa, volatilização a partir de solos e oceanos, e decomposição vegetal e microbiana (EPA, 2004).

A estimativa global de emissões de amônia apresentada por Paulot et al., 2014, cerca de $34 \text{ Tg NH}_3\text{-N ano}^{-1}$, mostra que, 63% do total de emissões mundiais de NH_3 , tem origem nos processos antropogênicos para fins de produção de alimentos. Desta maneira, caso não existam mudanças no atual sistema de produção, a emissão de NH_3 aumentará com o passar do tempo, acompanhando as crescentes demandas mundiais, e assim, tornando mais evidentes os impactos oriundos dos excessos de NH_3 na atmosfera (PAULOT et al., 2014).

Observando os inventários de emissões atmosféricas de locais como Estados Unidos, Canadá e Austrália, verifica-se que a amônia aparece com níveis crescentes de emissão, para todos os países supracitados, dentro do período avaliado de 1990 a 2014 (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2017; EPA, 2017a; GOVERNMENT OF CANADA, 2016).

Apesar da atual tendência de incremento nos lançamentos atmosféricos de amônia observada pelos trabalhos acima, em algumas regiões do planeta, como é o caso da União Europeia, tal tendência não é verdadeira. Nos 33 países membros da Agência Ambiental Europeia, observou-se uma redução média de 26% na emissão de NH_3 , entre 1990 e 2011 (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2017). Tal redução aconteceu, principalmente, devido à diminuição do número de criações de gado, e melhores práticas de manuseio e aplicação de fertilizantes. (ZHU et al., 2015).

As atuais estimativas de lançamento de NH_3 na atmosfera não são totalmente confiáveis, a natureza extremamente diversa das atividades agropecuárias, principal responsável pela liberação total de NH_3 , e a complexidade das reações formadoras dos aerossóis, associadas a um número limitado de estudos relacionados à amônia, contribuem para um alto grau de incerteza nas avaliações contemporâneas relacionadas às fontes e a distribuição do NH_3 na atmosfera. (ZHANG et al., 2018; ZHU et al., 2015). Tal constatação é importante no sentido de indicar a necessidade de realização de novos estudos relacionados ao NH_3 .

2.5. Métodos Analíticos para Amostragem de Amônia Atmosférica

A quantificação da amônia apresenta um problema amplamente conhecido, relacionado à ubiquidade deste gás no ambiente. Tal característica, gera diferentes formas de contaminação,

principalmente, durante as etapas de captura e quantificação do NH_3 , culminando em erros na determinação. É notório, e bastante difundido que, o próprio corpo humano, através da respiração e emissões cutâneas, pode liberar concentrações de amônia, capazes de gerar erros significativos nos resultados obtidos. Ou seja, qualquer tipo de manipulação ou aproximação indevida, pode culminar na inutilização dos resultados, exemplificando a dificuldade existente neste tipo de análise (FELIX; CARDOSO, 2004; LARSON et al., 1977).

Atualmente, em termos de monitoramento de amônia, quatro metodologias destacam-se por serem amplamente utilizadas e discutidas na literatura disponível, sendo elas: (i) impingers ou frascos borbulhadores; (ii) os chamados “Filter Pack”; (iii) tubos de difusão ou “denuders”; e (iv) monitores contínuos (FELIX; CARDOSO, 2004).

Impingers, classificam-se como os primeiros e mais difundidos métodos desenvolvidos para o monitoramento de amônia no mundo. De modo geral, impingers podem ser entendidos como frascos borbulhadores inertes, normalmente produzidos de borossilicato, nos quais adicionam-se soluções absorvedoras específicas que, através de seu contato direto com o ar, retêm os poluentes desejados em solução, para posterior análise em laboratório. Faz-se borbulhar o ar nos impingers mediante a utilização de uma bomba a vácuo, normalmente, movida a energia elétrica, classificando-se como uma metodologia ativa de amostragem (BISHOP; MITRA, 2007; CARPENTER et al., 2007; SARMAH et al., 2012).

Métodos impinger são amplamente utilizados para coleta de poluentes atmosféricos, podendo estes, tratarem-se de gases ou partículas em suspensão. Para se ter uma ideia do leque amostral deste tipo de metodologia, citam-se abaixo, vários trabalhos realizados no campo da poluição do ar, desenvolvidos em diferentes partes do planeta, para diferentes épocas, todas, utilizando-se de frascos borbulhadores.

Em estudo desenvolvido por Wei et al., (2010), observou-se altas eficiências para coleta de partículas ultra finas, através de metodologia baseada em impingers (WEI et al., 2010). Huang; Hoffmann, 2008, empregaram frascos borbulhadores para coleta de espécies de iodo reativas, obtendo bons resultados para a espécie avaliada (HUANG; HOFFMANN, 2008). Bishop; Mitra, 2007, utilizaram impingers para coleta nitrofenóis atmosféricos, onde, verificou-se baixos limites de detecção para o presente método (BISHOP; MITRA, 2007). Carpenter et al, 2007 compararam medições realizadas por impingers, com medições similares realizadas através de monitores automáticos, para compostos de alcatrão. Seus resultados sugerem pouca diferença entre as concentrações encontradas por ambas as metodologias testadas, mostrando a confiabilidade associada a este tipo de técnica (CARPENTER et al, 2007). Sarmah et al, 2012 quantificou amônia atmosférica em seu trabalho, sendo que todas as amostragens foram realizadas utilizando-se de impingers. Seus resultados, estes analisados via colorimetria,

abrangem a faixa de 4,7 a 40,03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, mostrando-se condizentes com outros valores apresentados na literatura (SARMAH et al, 2012).

Dentre as vantagens da utilização de frascos borbulhadores, pode-se dizer que, quando comparadas com outras formas de captura de amônia, impingers, aparecem como métodos mais simples, mais básicos, de mais fácil entendimento. Ignorando os fatores de operação nos equipamentos envolvidos, impingers são de fácil manuseio, visto que, para realização de uma amostragem, basta o preparo da solução absorvedora desejada, e o correto funcionamento do aparelho em questão. Pelo fato deste equipamento ter sido amplamente utilizado, vários trabalhos do gênero estão disponíveis na literatura, possibilitando a comparação direta de valores, e assim, verificação dos resultados obtidos (BISHOP; MITRA, 2007; FELIX; CARDOSO, 2004).

Em termos de desvantagens, como metodologias impinger foram as primeiras a serem desenvolvidas e testadas, pode-se dizer que as mesmas contam com grandes problemas associados. Como os gases são coletados em solução, devido a tempos de amostragem muito extensos, as mesmas podem secar, perdendo-se o monitoramento. O borbulhamento gerado nos orifícios críticos, por influência da bomba à vácuo, pode culminar na formação de artefatos na porção gasosa dos frascos borbulhadores, e, dependendo do tipo de poluente a ser analisado, podem ocorrer erros significativos nas leituras. Também não é possível, a diferenciação entre fases particuladas e gasosas da amônia presente no ambiente (BISHOP; MITRA, 2007).

Buscando resolver os problemas relacionados aos impingers, desenvolveu-se o chamado "Filter Pack". Estes dispositivos, classificam-se com filtros de membrana, normalmente de Teflon, arranjados em série, com porosidades diferentes, voltados a coleta de gases e partículas existentes na atmosfera. Apesar de ser possível a separação física entre espécies gasosas e particuladas utilizando-se de "filter packs", esta metodologia, permite a ocorrência de interações gás-partícula durante a realização das amostragens. Ou seja, podem ocorrer reações químicas entre as espécies gasosas e particuladas, principalmente, no primeiro conjunto de filtros, podendo assim, culminar em interferências significativas nas concentrações finais encontradas. No caso de amostragens de amônia atmosférica, levando em consideração estas possíveis reações que podem ocorrer nos filtros arranjados em série, os resultados obtidos com Filter Packs, normalmente, são tratados como NH_x , não havendo distinção entre as fases particuladas e gasosas presentes na atmosfera (FELIX; CARDOSO, 2004; SICKLES; SHADWICK, 2002)

Pelo fato de Filter Packs reduzirem a interferência relacionada a formação de artefatos nas porções gasosas dos frascos borbulhadores, os mesmos podem ser considerados como mais precisos e confiáveis, quando comparadas aos tradicionais impingers. Porém, é importante frisar que, a utilização de métodos baseados em Filter Packs, está condicionada à custos

operacionais mais altos, devido ao preço elevado das membranas utilizadas, e a procedimentos de manuseio e operação mais complexos. (ANNE et al., 2013; SICKLES; SHADWICK, 2002).

Denuders ou tubos de difusão, aparecem como uma das mais novas metodologias de amostragem de amônia atmosférica utilizadas. A configuração de seu trem de amostragem, permite a diferenciação entre as fases gasosas e particuladas existentes no NH_3 . Esta separação, baseia-se no princípio de que moléculas e partículas apresentam movimentos distintos, dentro de um mesmo fluxo laminar. Em geral, devido sua massa reduzida, moléculas tendem a apresentar um movimento desordenado e caótico, característico da difusão molecular, enquanto que, partículas, estas com massa superiores, tendem a movimentar-se linearmente, acompanhando a direção do fluxo laminar (AHRENS et al., 2011; ASHOK; GUPTA, 2012).

Os denuders foram construídos para aproveitar esta diferença de movimentos. Ou seja, um fluxo laminar de ar é injetado no interior de um tubo difusor, este, impregnado com uma solução absorvedora específica que, devido ao movimento desordenado das moléculas, retêm somente a fração gasosa da amônia atmosférica. Após passagem pelo tubo difusor, este fluxo é direcionado a um conjunto de "Filters Packs", onde é realizada a coleta da fração particulada do NH_3 (AHRENS et al., 2012; ASHOK; GUPTA, 2012; FELIX; CARDOSO, 2004).

Dentre as vantagens relacionadas a utilização de denuders, pode-se dizer que, além de permitir a diferenciação entre as fases gasosa e particulada existentes na amônia, esta, inédita em termos de quantificação de poluentes atmosféricos, o presente método: não conta com interferências relacionadas a formação de artefatos durante a fase amostral, e possui uma faixa de detecção de NH_3 mais abrangente, quando comparado aos demais métodos apresentados. Dentre as principais desvantagens relacionadas ao presente método, verifica-se que, altos custos de manutenção e operação do equipamento, associados a um manuseio mais complexo das amostragens, são os grandes inviabilizadores de metodologias que utilizam denuders ou tubos de difusão, para amostragem de amônia atmosférica. (AHRENS et al., 2011, 2012).

Vários são os equipamentos disponíveis para o monitoramento contínuo da amônia atmosférica, sendo que, cada um deles, possui sua própria forma de detecção, podendo citar-se: diferentes mecanismos de quimioluminescência, e reações de oxirredução, culminando em corrente elétrica proporcional a concentração do gás existente no ambiente avaliado. Aparelhos contínuos de monitoramento, possuem a grande vantagem de apresentarem as concentrações de amônia em tempo real, para qualquer momento do dia, sem necessidade da coleta mecânica dos dados, ou seja, os mesmos não demandam operador. Tais equipamentos possuem um alto nível de confiança e sensibilidade, quando comparados a métodos analógicos de amostragem, porém, os mesmos são extremamente custosos, não sendo utilizados na grande maioria dos projetos de meio ambiente (FELIX; CARDOSO, 2004).

2.6. Estimativas de Concentração de Amônia Atmosférica

O número de estimativas relacionadas as concentrações de amônia atmosférica, vêm aumentando com o passar dos anos de forma significativa, sendo algumas delas, expostas nos parágrafos elencados a seguir. Tal fato, pode ser traduzido como uma maior preocupação humana, relacionada, principalmente, aos potenciais impactos oriundos da emissão do NH_3 (PAULOT et al., 2014; ZHU et al., 2015).

Uma das primeiras estimativas de NH_3 atmosférico realizadas no planeta, foi reportada pelo International Programme on Chemical Safety - IPCS, programa este que, subsidia a organização mundial da saúde. De acordo com o IPCS, em geral, as concentrações de amônia em áreas urbanas possuem valores da ordem de 5 a 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Em áreas rurais, sendo estas, marcadas por uma criação intensiva de animais, e/ou utilização de fertilizantes nitrogenados, tais valores podem chegar a ordem de 100 a 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Já em áreas rurais onde não observam-se criações de animais, e/ou aplicação intensiva de fertilizantes, os valores observados são inferiores a 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (IPCS, 1986).

Meng et al, 2011, quantificou as concentrações de amônia existentes para um ambiente predominantemente urbano, e outro, predominantemente rural, em locais próximos a cidade de Pequim / China. Neste trabalho observou-se concentrações urbanas de NH_3 variando entre de 0,49 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 59,24 $\mu\text{g.m}^{-3}$, sendo que, a média anual foi de 12,88 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Os valores obtidos para a área rural foram inferiores ao local urbano, sendo suas mínimas, máximas e média anual iguais a 0,56 $\mu\text{g.m}^{-3}$, 29,86 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 3,13 $\mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente (MENG et al., 2011).

Em trabalho desenvolvido por Reche et al, 2015, onde avaliou-se a concentração de amônia atmosférica para diferentes cidades espanholas, verificou-se uma tendência em maiores concentrações para os períodos primavera/verão, enquanto que, concentrações inferiores, foram observadas nos períodos de outono/inverno. Foram encontrados valores entre 0,1 a 20,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 0,1 a 36,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 , para os períodos de outono / inverno, e primavera / verão, respectivamente, em todas as cidades avaliadas (RECHE et al., 2015).

You et al., 2014 quantificaram concentrações de amônia, via espectrometria de massa, para uma floresta, representando concentrações de background, e um pequeno município dos Estados Unidos. Seus resultados sugerem concentrações de NH_3 próximas a 1,04 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para a floresta avaliada, e cerca de 4,18 $\mu\text{g.m}^{-3}$, para o município de Kent/EUA (YOU et al., 2014).

PHAN et al., 2013, avaliaram as concentrações de amônia atmosférica, próxima a uma estação de tratamento de água localizada em Seoul / Korea. Seus resultados abrangem valores entre 2,33 e 21,02 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 , e sugerem que, nos períodos de primavera e verão, devido ao

incremento de temperatura existente, as concentrações de amônia observadas são superiores (PHAN et al., 2013).

Em estudo desenvolvido por Hu et al., 2014, encontrou-se concentrações médias de amônia atmosférica da ordem de $1,74 \mu\text{g.m}^{-3}$, com uma variação de 0 a $10,23 \mu\text{g.m}^{-3}$, para o centro da cidade de Toronto / Canadá (HU et al., 2014). Biswas et al., 2008 quantificou a amônia existente no centro da cidade de Lahore no Paquistão, encontrando valores de concentração de NH_3 médios próximos a $50,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (BISWAS et al., 2008).

Falando mais especificamente do Brasil, poucas são as estimativas realizadas no país envolvendo a quantificação da amônia atmosférica, sendo que, estas poucas existentes, são observadas somente para algumas regiões do estado de São Paulo, não existindo dados de NH_3 atmosférico, para outras regiões do país.

A emissão de amônia no Brasil, passou a ter algum tipo de destaque, com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. A partir da implementação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, regulamentou-se os lançamentos permitidos pelos veículos comercializados no mercado brasileiro, culminando em uma mudança no perfil das emissões veiculares nacionais. Tal mudança, apesar de positiva quando relacionada a gases como o SO_2 e NO_x , potencializou as emissões de amônia por fontes móveis. Desta maneira, diante de um possível impacto gerado pelo NH_3 , a CETESB monitorou a amônia atmosférica, na estação de “Pinheiros”, para os anos 2012, 2013 e 2014 (CETESB, 2016a).

Nesse trabalho, observou-se concentrações entre $1,3 - 35,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 para o ano de 2012, $1,3 - 39,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ano de 2013, e $1,3 - 62,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 para o ano de 2014. As concentrações médias anuais de amônia, para os anos supracitados, foram superiores em cerca de 80%, aos valores de referência estabelecidos pela organização mundial da saúde, para o continente europeu. Neste mesmo estudo, observou-se também, que os valores de NH_3 atmosféricos foram maiores para os períodos mais quentes e úmidos do ano (CETESB, 2016a; WHO, 2000).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB também realizou monitoramentos de amônia (via impingers) para a região de Cubatão. Seus resultados mostram concentrações médias iguais a 69, 55, 71, 16 e $33 \mu\text{g.m}^{-3}$ de NH_3 , para os anos de 1982, 1983, 1984, 1992 e 1998, respectivamente. Observa-se que as concentrações de amônia obtidas no ano de 1998 reduziram, quando comparados aos valores observados na década de 80, porém, foram superiores as concentrações obtidas no ano de 1992. Tal fato pode ser explicado pela redução nas emissões industriais causada pela implementação do “Programa de Controle da

Poluição Industrial”, e um posterior aumento no número de veículos circulando, quando comparados os anos de 1992 e 1998 (CETESB, 1998).

A última estimativa de NH_3 atmosférico existente no país, foi desenvolvida por Vieira-Filho et al., 2016, em que observaram-se concentrações médias de amônia atmosférica, da ordem de $15,2 \mu\text{g.m}^{-3}$, em área marcada por grande tráfego de veículos, localizada no município de São Paulo (VIEIRA-FILHO et al., 2016).

Sendo assim, verifica-se uma grande carência relacionada a trabalhos envolvendo amônia atmosférica no Brasil. Visto que, as principais fontes de NH_3 estão presentes em abundância no país, fica claro a necessidade crescente em se controlar as emissões de amônia brasileiras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido na região Sul de Minas Gerais, a nordeste do município de Lavras/MG, dentro da Universidade Federal de Lavras – UFLA, em frente ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária - Bloco 6 do Departamento de Engenharia, de acordo com as coordenadas UTM(N) 7.641.028,962; UTM(E) 502.816,286 – SIRGAS 2000, e altitude de 1.038 m. O ponto “A” na Figura 1 abaixo, representa o local exato onde foram realizadas as amostragens de amônia atmosférica.

Figura 1: Local de realização das amostragens de NH_3



Fonte: Google Earth

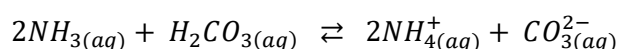
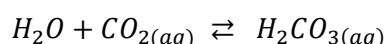
3.1. Captura da Amônia Atmosférica

A captura da amônia atmosférica foi realizada utilizando-se uma metodologia baseada em impingers. Conforme visto anteriormente, borbulhando-se um volume conhecido de ar através de soluções ácidas, retém-se a amônia atmosférica mediante diferentes neutralizações químicas, para sua posterior quantificação e em laboratório.

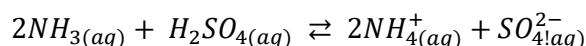
Foram realizadas vinte e duas amostragens de amônia atmosférica (Am01 a Am22), todas, em frente ao laboratório da engenharia ambiental e sanitária da UFLA. As mesmas ocorreram entre abril e outubro de 2017, variando-se o tempo de amostragem, o tipo e volume de solução absorvedora utilizada, e o período de realização dos monitoramentos. Devido ao equipamento utilizado, cada uma das 22 amostragens, foram realizadas em triplicata. É importante ressaltar que, dentro de uma mesma amostragem, Am 01 por exemplo, não variou-se o tipo, nem o volume de solução absorvedora utilizada, entre as 3 repetições do equipamento.

Utilizou-se água deionizada, e soluções de ácido sulfúrico, oxálico e cítrico para a captura da amônia atmosférica. As respectivas reações de neutralização do NH_3 são apresentadas abaixo.

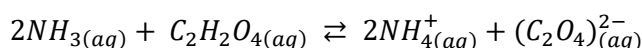
Reação 2: Neutralização da amônia via ácido carbônico



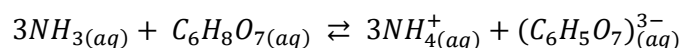
Reação 3: Neutralização da amônia por solução de ácido sulfúrico



Reação 4: Neutralização da amônia por solução de ácido oxálico



Reação 5: Neutralização da amônia por solução de ácido cítrico



Para captura da amônia atmosférica utilizou-se o amostrador de pequeno volume “APV-TRIGAS”, sempre associado a estação meteorológica profissional – WatchDog. Detalhes sobre o funcionamento e operação desses equipamentos são fornecidos nos itens 3.1.1, 3.1.2, e 3.1.3 do presente documento.

Na Tabela 2 são apresentados todos os dados referentes as amostragens 01 a 22 realizadas, de modo que: “ta” representa o tempo de amostragem em minutos, e “V_{am}” representa o volume de solução absorvedora em mL, utilizada em cada um dos 3 frascos-borbulhadores do APV-TRIGAS.

Tabela 2: Amostragens de amônia atmosférica

Identificação	Data (00/00/0000)	Hora Início (00:00:00)	ta (min)	V _{am} (mL)	Solução absorvedora utilizada nos 3 frascos borbulhadores
Am 01	06/04/2017	11:10:00	120	10	Água deionizada
Am 02	06/04/2017	14:45:00	120	10	Água deionizada
Am 03	06/04/2017	17:30:00	120	10	Água deionizada
Am 04	07/04/2017	11:00:00	120	10	Água deionizada
Am 05	07/04/2017	13:16:00	120	10	Solução H ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹
Am 06	09/04/2017	15:35:00	120	10	Solução H ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹
Am 07	10/05/2017	10:02:00	60	10	Solução H ₂ SO ₄ 10μmol.L ⁻¹
Am 08	10/05/2017	12:40:00	60	10	Solução H ₂ SO ₄ 10μmol.L ⁻¹
Am 09	10/05/2017	19:15:00	60	10	Solução H ₂ SO ₄ 10μmol.L ⁻¹
Am 10	12/05/2017	10:30:00	60	10	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹
Am 11	12/05/2017	12:35:00	60	10	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹
Am 12	17/05/2017	11:05:00	60	20	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹
Am 13	17/05/2017	14:53:00	60	20	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹
Am 14	18/05/2017	10:32:00	60	20	Solução C ₆ H ₈ O ₇ - 10μmol.L ⁻¹
Am 15	18/05/2017	12:15:00	60	20	Solução C ₆ H ₈ O ₇ - 10μmol.L ⁻¹
Am 16	18/05/2017	13:30:00	60	20	Solução C ₆ H ₈ O ₇ - 10μmol.L ⁻¹
Am 17	24/10/2017	14:30:00	120	20	Solução H ₂ SO ₄ 10μmol.L ⁻¹
Am 18	24/10/2017	17:12:00	120	20	Solução H ₂ SO ₄ 10μmol.L ⁻¹
Am 19	24/10/2017	19:50:00	120	20	Solução H ₂ SO ₄ 10μmol.L ⁻¹
Am 20	26/10/2017	11:33:00	120	20	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹
Am 21	26/10/2017	14:33:00	120	20	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹
Am 22	26/10/2017	17:23:00	120	20	Solução C ₂ H ₂ O ₄ - 10μmol.L ⁻¹

Após realização dos monitoramentos, todas as amostras foram: filtradas com um filtro de 0,22μm, transferidas para um recipiente selado com tampa, previamente condicionado com água deionizada, e congeladas para posterior análise em laboratório. A Figura 2, representa o procedimento de filtragem e armazenamento utilizados nas amostras de NH₃.

Figura 2: Filtragem (0,22μm) e armazenamento das amostras 01 a 22.

3.1.1. APV - TRIGÁS

Conforme dito anteriormente, o APV - Amostrador de Pequeno Volume – TRIGÁS, foi o aparelho utilizado neste projeto para coleta da amônia atmosférica. Numa descrição bastante simplificada, o TRIGÁS é um equipamento movido a energia elétrica - 110V, formado por um trem de amostragem que, mediante uso de uma bomba a vácuo, faz borbulhar o ar atmosférico em soluções específicas, neste caso, soluções de ácido sulfúrico, oxálico e cítrico, com uma vazão conhecida e controlada. A amônia contida no ar, é então coletada nestas soluções, e enviada para análise posterior em laboratório.

Este equipamento possui capacidade para coleta de até três gases diferentes, ou, três repetições do mesmo gás, concomitantemente. Sendo assim, como só foram realizados monitoramentos de amônia gasosa, cada uma das amostragens (Am 01 – Am 22) possuem três repetições. Na Figura 3 apresentam-se fotos do equipamento APV-TRIGÁS tiradas durante os monitoramentos.

Figura 3: Equipamento APV-TRIGÁS



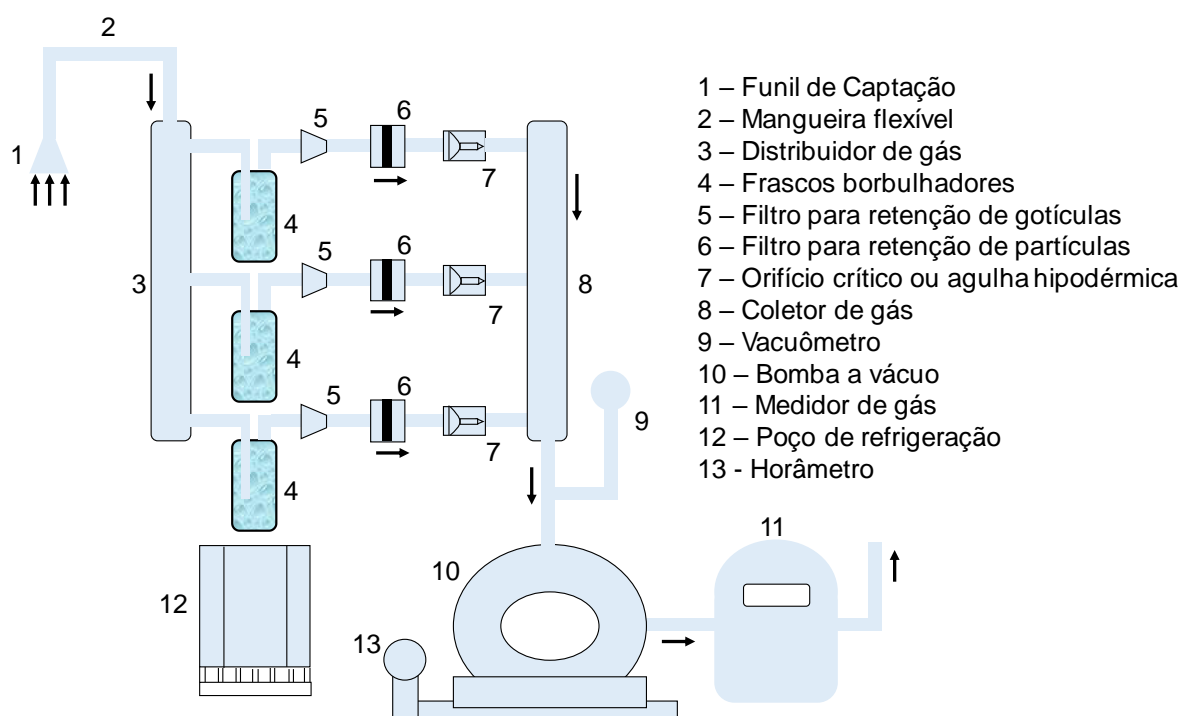
O funcionamento do APV-TRIGÁS é esquematizado na Figura 4, seguindo as etapas inframencionadas. O ar ambiente entra no equipamento através de um funil invertido **(1)** acoplado a uma mangueira flexível **(2)**. O objetivo deste funil é evitar a entrada de gotículas de água no aparelho. Esta mangueira flexível, conecta a entrada do APV-TRIGÁS, a um tubo distribuidor - manifold de vidro **(3)**, que divide o fluxo de ar em três partes, encaminhando cada um destes três fluxos, a um frasco-borbulhador **(4)**. Nestes frascos-borbulhadores, as soluções absorvedoras

ácidas atuam e retêm a amônia atmosférica, de modo que o resto do ar continua a circular no equipamento.

O ar, já sem amônia gasosa, passa então por um filtro **(5)** de motocicleta da marca “HONDA” modelo 16910-KW1-900, e posteriormente, por um filtro de membrana **(6)** com porosidade de $0,8\ \mu\text{m}$, com o objetivo de eliminar qualquer vestígio de gotículas ou partículas, que possam ter sido carregadas do conjunto frasco borbulhador. Este ar, sem gotículas e partículas, é encaminhado aos orifícios críticos **(7)** do equipamento. Estes orifícios, caracterizam-se como 3 agulhas hipodérmicas denominadas “OC 350”, “OC 483” e “OC 482”. Seu objetivo é limitar e controlar continuamente o fluxo de ar dentro dos frascos borbulhadores, independente de flutuações de tensão na rede elétrica, ou variações na velocidade da bomba.

Após passagem pelos orifícios, as três vazões paralelas são então reunidas através de um tubo coletor - manifold de aço inox **(8)**, e enviadas a uma única bomba a vácuo **(10)**, que após transição pelo gasômetro **(11)**, são novamente liberadas para a atmosfera.

Figura 4: Diagrama esquemático do sistema TRIGÁS



O objetivo do medidor de gás ou gasômetro **(11)** do equipamento, é verificar o volume total que atravessou o aparelho, durante a realização das amostragens. O equipamento também conta com um horâmetro eletromecânico **(13)**, cujo objetivo é verificar o tempo exato gasto em cada amostragem, e um vacuômetro **(9)**, cuja principal função é auxiliar na checagem das condições de estabilidade de fluxo através dos orifícios críticos.

É importante ressaltar que o ar atmosférico, antes da absorção da amônia, só toma contato com vidro e mangueiras de Tygon, inertes e praticamente não absorventes para quase

todas as substâncias químicas de interesse em poluição do ar (ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR, 2015);

Para que a vazão nos frascos borbulhadores sejam constantes durante as amostragens, a condição de estabilidade do fluxo através das agulhas hipodérmicas, apresentada pela Equação 1, deve ser respeitada durante todos os monitoramentos (ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR, 2015).

Equação 1: Condição para estabilidade do fluxo de ar através das agulhas hipodérmicas

$$P_g \geq 0,55 (P_b + 20,45)$$

- Em que: P_g = pressão no vacuômetro do aparelho, em mm Hg
 P_b = pressão atmosférica, em mm Hg

Sendo assim, a condição de estabilidade presente na Equação 1, foi verificada no início e fim de cada amostragem, com auxílio da estação meteorológica. Maiores informações sobre o funcionamento e operação do APV-TRIGÁS, são apresentadas no Anexo I, do presente documento.

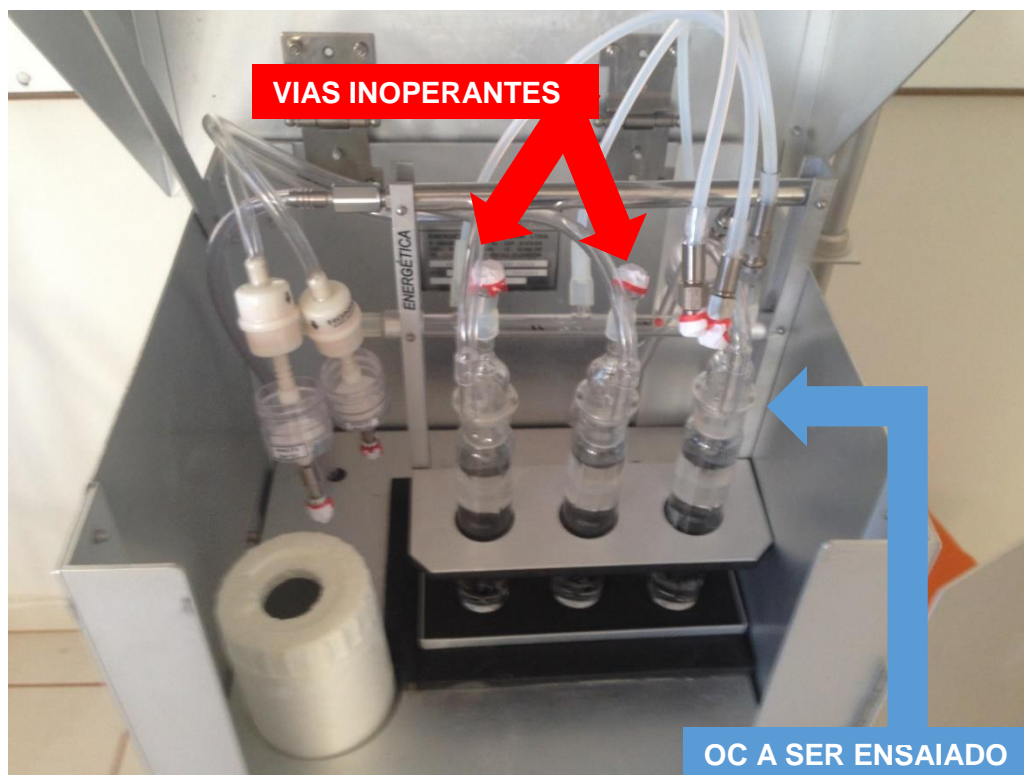
3.1.2. Calibração ou Ensaio do APV-TRIGÁS

Antes de realizar os monitoramentos é necessário a verificação das vazões de ar apresentadas pelo aparelho, no local de amostragem. Tal verificação, é conhecida como calibração ou ensaio do equipamento. Desta maneira, o ensaio do APV-TRIGÁS, consiste na quantificação das vazões de operação, nas três agulhas hipodérmicas do aparelho, para o local de amostragem.

O ensaio das agulhas foi realizado no Laboratório de Efluentes Atmosféricos da Universidade Federal de Lavras, a 10 metros em linha reta, do local de realização dos monitoramentos.

De modo a quantificar a vazão de cada uma das agulhas hipodérmicas, foram realizados três procedimentos de calibração separadamente, estes denominados como: Ensaio 1 – OC 350, Ensaio 2 – OC 482, e Ensaio 3 – OC 483. Para que cada orifício fosse calibrado separadamente, todas as vias inoperantes do aparelho, ou seja, todos os pontos de entrada e saída de ar não vinculados a agulha hipodérmica a ser calibrada, foram devidamente vedados. A vedação foi realizada utilizando-se de etiquetas inertes, conforme o registro apresentado na Figura 5 abaixo.

Figura 5: Calibração – Orifício Crítico – OC 482



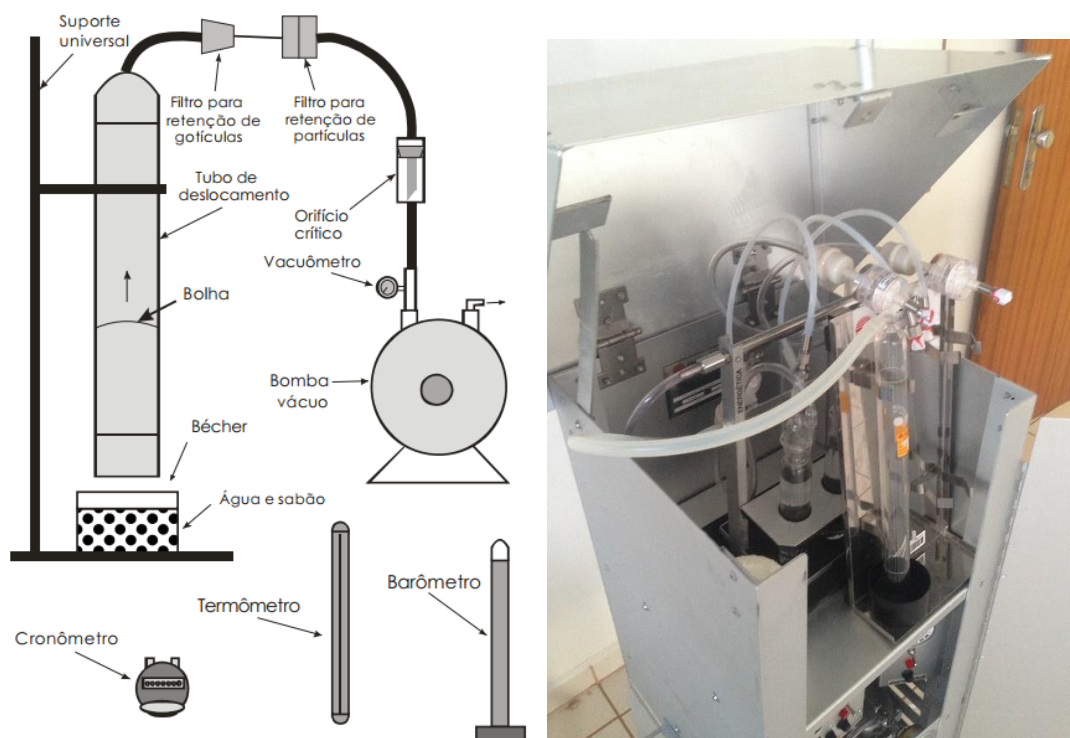
O procedimento de ensaio dos orifícios críticos é descrito a seguir. Primeiramente, instalou-se um bolhómetro no local da entrada de ar no equipamento, ou seja, no lugar do funil de captação. Este bolhómetro, consiste em um tubo de vidro circular, com duas circunferências distanciadas uma da outra, de tal modo que, o volume interno limitado por estas linhas é conhecido e verificado. A extremidade inferior do bolhómetro é completamente aberta, enquanto que, a superior é afunilada em forma de bico, onde recebe a mangueira flexível **(2)**, esta, conectada ao distribuidor de gás - manifold de vidro **(3)** do aparelho.

Figura 6: Bolhômetros utilizados para ensaio dos orifícios críticos



Instalado o bolhômetro, iniciou-se o procedimento para calibração. De posse de uma solução de sabão, em contato com a boca inferior do bolhômetro, criou-se uma bolha no interior deste dispositivo. Com um cronômetro, calculou-se o tempo foi gasto (tempo cronometrado – tc) para que a bolha percorresse o volume delimitado pelas circunferências do bolhômetro. Esse procedimento foi repetido sete vezes para cada um dos três ensaios realizados. Na Figura 7 abaixo exemplifica-se o sistema de calibração realizado para o APV-TRIGÁS;

Figura 7: Sistema montado para calibração de orifício crítico ou agulha hipodérmica



A partir das variáveis anteriores, determinou-se a vazão de ar para cada uma das agulhas hipodérmicas, de acordo com a Equação 2.

Equação 2: Cálculo de vazão de ar nos orifícios críticos

$$Q_{oc} = \frac{V_{mc}}{(1000 * tc)}$$

Em que: Q_{oc} = vazão do orifício crítico ensaiado em L.min⁻¹

V_{mc} = Volume de deslocamento do bolhómetro corrigido, para as condições de amostragem em mL.

tc = Tempo gasto para deslocamento da bolha de sabão entre as circunferências do bolhómetro, em minutos.

Após o cálculo dos tempos de amostragem, corrigiu-se o volume em função da umidade relativa do ar, a partir da Equação 3.

Equação 3: Cálculo do volume corrigido para as condições de amostragem

$$V_{mc} = V_m * \frac{P_b - \left(1 - \frac{UR}{100}\right) * P_v}{P_p} * \left(\frac{T_p}{T_a}\right)$$

Em que: V_{mc} = Volume de deslocamento do bolhómetro corrigido, para as condições de amostragem em mL.

V_m = Volume de deslocamento do bolhómetro apresentado nos certificados de calibração do bolhómetro

P_b = Pressão atmosférica ambiente, mmHg

P_p = Pressão atmosférica padrão = 760mmHg

P_v = Pressão de vapor da água a temperatura ambiente, mmHg

UR = Umidade relativa do ar ambiente, em %

T_p = Temperatura ambiente padrão = 298 K

T_a = Temperatura ambiente em K

Os valores de “ P_v ” - pressão de vapor da água a temperatura ambiente, estão disponíveis no Anexo II do presente documento. As medições de pressão, temperatura e umidade relativa do ar usados nas calibrações, foram obtidas utilizando a estação meteorológica.

Foram utilizados dois bolhómetros para ensaio das agulhas hipodérmicas, o primeiro com um volume de deslocamento igual a 149,72 mL, para realização do Ensaio 2 - OC 482 e Ensaio

3 -OC 483, e o segundo, com um volume de deslocamento igual a 500,62 mL, para realização do Ensaio 1 - OC 350. É importante frisar que, antes do início de cada um dos três ensaios citados, foram checadas as condições de estabilidade de fluxo de ar através das agulhas hipodérmicas do aparelho. Os certificados de verificação dos volumes de deslocamento dos bolômetros utilizados (BOL 150 e BOL 500) são apresentados no Anexo III do presente documento.

3.1.3. Estação Meteorológica – WatchDog

A estação meteorológica profissional “WatchDog” foi utilizada durante todo período de amostragens do projeto, assim como, nos ensaios ou calibrações do APV-TRIGÁS.

A presente estação, ficou posicionada ao lado APV-TRIGÁS, sendo utilizada para quantificação das seguintes variáveis meteorológicas: temperatura ambiente, pressão atmosférica, umidade relativa do ar, radiação solar, sensação térmica e ponto de orvalho. Todos os parâmetros supracitados, foram coletados no início e fim de cada uma das 22 amostragens, para posterior análise.

Figura 8: Estação Meteorológica WatchDog



3.2. Quantificação da Amônia Atmosférica

Posterior a retenção do NH_3 , utilizou-se de dois métodos analíticos para quantificação da amônia atmosférica nas amostras, sendo eles, a cromatografia iônica, e método de Kjeldahl.

É importante ressaltar que, devido a problemas oriundos do armazenamento das amostras “Am 01”, “Am 02”, “Am 03”, “Am 04”, “Am 05” e “Am 12”, não realizou-se a quantificação da amônia, por nenhum dos métodos analíticos propostos. A amostragem 06 - Am 06, devido a molaridade da solução absorvedora utilizada na captura do NH_3 , só foi passível de análise via metodologia de Kjeldahl. Para as amostragens 07 a 22, também devido a molaridade das

soluções absorvedoras utilizadas, só foram passíveis de análise, via cromatografia iônica. As metodologias de análise utilizadas para ambos os métodos de quantificação são descritas nos itens 3.2.1 e 3.2.2 a seguir.

3.2.1. Via Cromatografia Iônica

A quantificação da amônia atmosférica via cromatografia iônica, ou seja, quantificação das amostragens 07 a 22, foi realizada pelo Departamento de Ciências Atmosféricas – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – IAG, da Universidade de São Paulo – USP nos dias 10/06/2017 e 05/11/2017.

Para determinação do amônio em solução, as condições analíticas foram: coluna catiônica Metrosep modelo C2 150 (150 x 4 mm) da Metrohm, eluente solução de ácido tartárico 4 mmol.L⁻¹ / ácido dipicolínico 0,75 mmol.L⁻¹, fluxo 1,0 mL.min⁻¹ e sistema de supressão eletrônico Metrohm. A quantificação foi realizada com curva de calibração externa, a partir de um padrão de concentrações de NH₄⁺.

Figura 9: Cromatógrafo iônico utilizado



Os resultados de concentração de amônio, foram fornecidos pela própria Universidade de São Paulo, em μmol.L⁻¹. Recebidos tais valores, e considerando a massa molecular da amônia igual a 17,031 g.mol⁻¹, converteu-se os mesmos, para concentração de NH₃ em μg.m³ através da Equação 4.

Equação 4: Conversão [NH₄⁺] para [NH₃]

$$[NH_3] = \left(\frac{([NH_4^+] * V_{am})}{(Q_{oc} * T_{am})} \right) * 17,031$$

Em que: [NH₃] = concentração de NH₃, em μg.m⁻³

[NH₄⁺] = concentração de NH₄⁺, em μmol.L⁻¹

V_{am} = Volume de solução absorvedora utilizada em cada um dos frascos borbulhadores, em mL.

Q_{oc} = Vazão do orifício crítico utilizado quantificada pela calibração do equipamento, em L.min⁻¹

T_{am} = Tempo gasto na realização da amostragem, em min

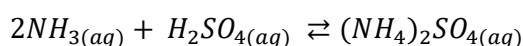
3.2.2. Via Método de Kjeldahl

O método de Kjeldahl é comumente utilizado para determinação do nitrogênio orgânico total em uma amostra específica. Este método é constituído de duas etapas basicamente. A primeira etapa, trata da digestão da amostra, de modo a converter todo o nitrogênio orgânico existente em amônio, na forma de sulfato de amônio. A segunda etapa, é a determinação da porção N-NH₄⁺ nesta amostra digerida (LENZI; FAVERO, 2009).

A análise da amônia atmosférica via Kjeldahl foi realizada no dia 14/07/2017, no Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química da UFLA. Quantificou-se somente uma amostragem por esta metodologia, sendo ela definida pela sigla “Am 06”, com duração de 60 minutos, realizada com 10mL de H₂SO₄ 0,05 mol.L⁻¹ em cada um dos três frascos borbulhadores do APV-TRIGÁS.

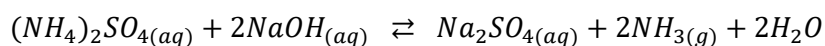
Primeiramente, durante a captura do NH₃ pelo APV-TRIGÁS, existe a formação de sulfato de amônio, conforme a Reação 6 abaixo.

Reação 6: Captura da amônia atmosférica por solução de ácido sulfúrico

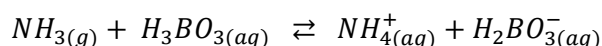


A análise pelo método de Kjeldahl iniciou-se pela destilação da amostra (Am 06). A mesma foi realizada utilizando 10 mL de NaOH 13 mol.L⁻¹, e 10 mL de solução de ácido bórico, para cada 10 mL de amostra no destilador.

Reação 7: Reação de liberação da amônia via metodologia de Kjeldahl

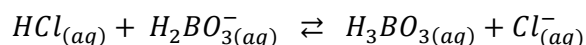


Reação 8: Captura da amônia gasosa pelo ácido bórico

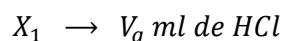
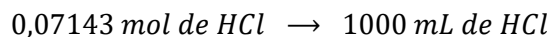


Após a destilação, realizou-se a titulação da amostra, utilizando ácido clorídrico 0,07143 mol.L⁻¹.

Reação 9: Titulação da amostra com ácido clorídrico



Realizada a titulação, calculou-se a concentração de amônia na amostra “Am 06”, para as três repetições, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, da seguinte maneira:

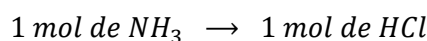
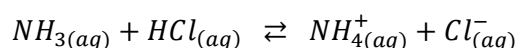


$$X_1 = \frac{0,07143 * V_g}{1000} \text{ mols de HCl}$$

Onde V_g representa o volume de HCl gasto na titulação amostra, e X_1 o número de mols de HCl gasto na mesma titulação.

Somando as reações 8 e 9, verifica-se que, um mol HCl neutraliza um mol NH_3 , conforme apresentado na Reação 10 abaixo, desta forma:

Reação 10: Neutralização da amônia por solução de ácido sulfúrico



$$X_2 \rightarrow \frac{0,07143 * V_g}{1000} \text{ mols de HCl}$$

$$X_2 \text{ mols de NH}_3 = \frac{0,07143 * V_g}{1000} \text{ mols de HCl}$$

Onde X_2 representa o número de mols de amônia neutralizados pelo HCl durante a titulação.

Dividindo-se X_2 , pelo volume de ar amostrado na respectiva agulha hipodérmica, e levando em consideração que a massa molar da amônia é de $17,031 \text{ g.mol}^{-1}$, obtém-se a concentração de NH_3 , em $\mu\text{g.m}^{-3}$.

3.3. Análises Estatísticas

Foram realizadas duas análises estatísticas descritivas nesse estudo, sendo elas: a análise de variância – ANOVA, e a correlação entre variáveis independentes de Pearson.

A análise de variância ANOVA é um método estatístico utilizado para verificar a igualdade entre três ou mais médias populacionais, baseando-se na análise de variância de seus dados amostrais (BUSSAB, 1986). Todas as análises foram realizadas utilizando o software Microsoft Excel, e considerou o nível de significância de 5%.

Os tratamentos considerados nas análises de variância foram: 1°- Utilizando os orifícios OC 350, OC 482 e OC 483; 2° - utilizando somente os orifícios OC 482 e OC 483; 3° -utilizando

soluções de ácido sulfúrico, oxálico e cítrico; 4° - utilizando soluções de ácido sulfúrico e oxálico somente. A hipótese de igualdade H_0 , para todas as quatro análises, foi de que as concentrações de amônia atmosférica faziam parte da mesma população amostral.

O coeficiente de correlação de Pearson, avalia a relação linear entre duas variáveis independentes de escala métrica, podendo variar de -1 a 1, de acordo o grau de associação encontrado, indicando também a proporcionalidade desta variação. (BUSSAB, 1986).

A correlação de Pearson foi utilizada, neste projeto, para verificar o comportamento das variáveis: pressão atmosférica, temperatura ambiente, umidade relativa do ar, radiação solar, temperatura de orvalho e tempo de amostragem, quando relacionadas as concentrações de NH_3 atmosférico, obtidas via cromatografia iônica, utilizando os ácidos sulfúrico e oxálico como soluções absorvedoras, para os orifícios críticos OC 482 e OC 483.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Segmentou-se a seção de resultados em 3 partes. A primeira é referente a calibração e controle do equipamento APV-TRIGÁS; a 2ª refere-se aos valores de amônia atmosférica obtidos em Lavras / Minas Gerais, pelas duas metodologias de análise propostas; e a 3ª refere-se à comparação dos dados com a literatura disponível.

4.1. Calibração e controle do equipamento APV-TRIGÁS

Sendo assim, o primeiro resultado a ser apresentado, são as vazões operacionais do equipamento APV-TRIGÁS para cada orifício crítico, juntamente com dados de controle amostral, obtidos pelos dispositivos vacuômetro, horômetro e gasômetro existentes no aparelho.

Conforme estabelecido na seção 3.1.2, foram realizados 3 ensaios de orifícios críticos separadamente, denominados Ensaio 1 - OC 350, Ensaio 2 - OC 482 e Ensaio 3 - OC 483.

É importante frisar que, em cada ensaio ou calibração, foram verificadas as condições de estabilidade de fluxo, e corrigidos os volumes de deslocamento dos bolômetros, para posteriormente calcular as vazões operacionais das agulhas hipodérmicas. Na Tabela 3 abaixo, apresentam-se os valores de pressão atmosférica e pressão no vacuômetro, verificados durante a realização dos Ensaios 1 – OC 350, 2 – OC 482 e 3 – OC 483.

Tabela 3: Condição de estabilidade de fluxo – Ensaios 1, 2 e 3

Identificação	$P_g \geq 0,55 (P_b + 20,45)$		
	P_g (mmHg)	P_b (mmHg)	$0,55 * (P_b + 20,45)$
Ensaio 1 - OC 350	600	746,6	421,9
Ensaio 2 - OC 482	600	746,7	421,9
Ensaio 3 - OC 483	600	746,6	421,9

Observando os valores coletados de pressão no vacuômetro (P_g) e pressão atmosférica (P_b) para as três calibrações realizadas, verifica-se que a condição de estabilidade de fluxo de ar, foi cumprida em todos os ensaios. Ou seja, o fluxo de ar que atravessou as agulhas hipodérmicas OC 350, OC 482 e OC 483, foi constante, durante a realização destes procedimentos, garantindo confiabilidade nos valores de vazão gerados.

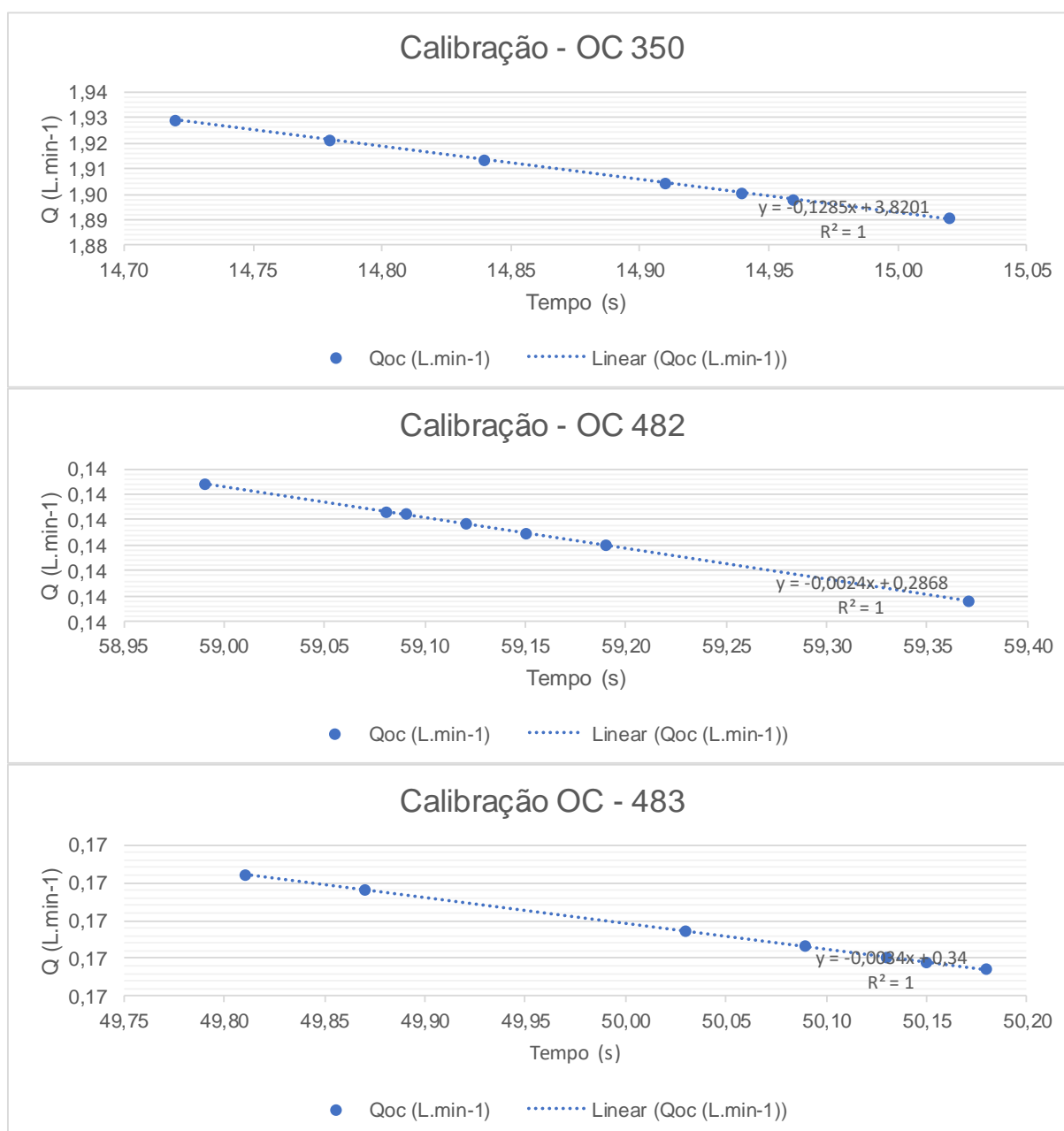
Como a umidade relativa do ar não foi superior a 50% durante a realização dos ensaios, corrigiu-se o volume de deslocamento dos bolômetros utilizados, antes do cálculo da vazão operacional em cada agulha hipodérmica, conforme exigido pelo manual de operação do equipamento APV-TRIGÁS (ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR, 2015).

Tabela 4: Volume de deslocamento do bolômetro corrigido – Ensaio 1, 2 e 3

Identificação		$V_{mc} = V_m * (P_b - (1 - UR/100) * P_v) / P_p * (T_p/T_a)$							
Ensaio 1 - OC 350	BOL 500	V_m (mL)	P_b (mmHg)	P_p (mmHg)	P_v (mmHg)	UR %	T_p (K)	T_a (K)	
		500,6	747,6	760	29,5	32,7	298	301,9	
								V_{mc} (mL)	473,2
Ensaio 2 - OC 482	BOL 150	V_m (mL)	P_b (mmHg)	P_p (mmHg)	P_v (mmHg)	UR %	T_p (K)	T_a (K)	
		149,7	747,7	760	29,7	32,3	298	302,0	
								V_{mc} (mL)	141,5
Ensaio 3 - OC 483	BOL 150	V_m (mL)	P_b (mmHg)	P_p (mmHg)	P_v (mmHg)	UR %	T_p (K)	T_a (K)	
		149,7	747,6	760	29,4	33,2	298	301,8	
								V_{mc} (mL)	141,6

Os valores de tempo cronometrados e as respectivas vazões calculadas para os Ensaios 1,2 e 3, são apresentados na Figura 10 abaixo. Os valores médios de vazão obtidos para cada orifício crítico são iguais a: 1,91 L.min⁻¹ para o ensaio 1 - OC 350; 0,14 L.min⁻¹ para o ensaio 2 - OC 482; e 0,17 L.min⁻¹ para o ensaio 3 - OC 483.

Figura 10: Ensaio 1 – OC 350, 2 – OC 482, e 3 – OC 483



Ao analisar a Figura 10, verifica-se que o coeficiente de determinação “R²”, entre as variáveis vazão e tempo cronometrado, é igual a 1, em todas as calibrações realizadas. Ou seja, todas as sete repetições feitas, em cada um dos três ensaios, seguiram exatamente a mesma linha de tendência, esta, apresentada na própria figura. A constância verificada entre as repetições, é um sinal de calibrações bem realizadas, onde não existiu entrada falsa de ar no aparelho, as condições de estabilidade de fluxo foram cumpridas, e todas as vias inoperantes foram devidamente vedadas, garantido confiabilidade nas estimativas de vazão realizadas.

Em se tratando dos dispositivos de controle amostral disponíveis no APV-TRIGÁS, temos as medidas fornecidas pelo vacuômetro, horâmetro e gasômetro do aparelho. Tais medidas, são voltadas a verificação / confirmação do volume total de ar amostrado durante os monitoramentos,

sendo este, um parâmetro fundamental para a determinação da concentração de amônia atmosférica, e a confiabilidade do dado.

Na Tabela 5 abaixo, apresentam-se os valores de leitura do vacuômetro e pressão atmosférica, mmHg, observados durante as 22 amostragens realizadas.

Tabela 5: Condição de estabilidade de fluxo de ar – Am 01 a Am 22

	$P_g \geq 0,55 * (P_b + 22,45)$		
	P_g (mmHg)	P_b (mmHg)	$0,55 * (P_b + 22,45)$
Am 01	560	749,3	424,46
Am 02	560	748,2	423,86
Am 03	560	748,1	423,80
Am 04	560	749,4	424,52
Am 05	560	748,9	424,24
Am 06	560	748,5	424,02
Am 07	560	749,8	424,74
Am 08	560	749,1	424,35
Am 09	560	748,9	424,24
Am 10	560	750,3	425,01
Am 11	560	749,8	424,74
Am 12	560	749,6	424,63
Am 13	560	748,7	424,13
Am 14	560	749,4	424,52
Am 15	560	749,0	424,30
Am 16	560	748,7	424,13
Am 17	560	748,9	424,24
Am 18	560	748,5	424,02
Am 19	560	748,7	424,13
Am 20	560	748,7	424,13
Am 21	560	748,2	423,86
Am 22	560	747,5	423,47

Ao observar a tabela acima, verifica-se que todos os valores da coluna “ $0,55*(P_b + 22,45)$ ”, são menores que os apresentados pelo vacuômetro do aparelho, este, sempre constante em 560mmHg. Isto significa que, durante a realização das 22 amostragens, o fluxo de ar foi constante, em cada uma das três agulhas hipodérmicas, independente de flutuações de tensão na rede elétrica, ou variações na velocidade da bomba a vácuo. Com esta garantia, calculou-se com precisão, o volume de ar que atravessou cada uma das agulhas hipodérmicas.

Observando-se os valores iniciais e finais obtidos pelo horômetro do aparelho, estes, disponíveis no anexo IV do presente documento, verifica-se o tempo gasto em cada uma das 22 amostragens. Vale lembrar que, este dispositivo possui conexão direta com a bomba à vácuo sendo acionado, somente quando a bomba encontra-se em funcionamento, reportando assim, o tempo exato de funcionamento do equipamento APV-TRIGÁS.

Conforme descrito anteriormente, o gasômetro tem o objetivo de confirmar o volume de ar que atravessa o equipamento durante os monitoramentos, e por estar localizado após a bomba a vácuo, pode apresentar uma leitura, até vinte por cento superior que a real, pelo fato do ar encontrar-se quente quando passa por este dispositivo.

Na Tabela 6 são apresentados as leituras finais e iniciais obtidas pelo gasômetro do aparelho. Também apresentam-se na mesma, os valores esperados de volume de ar amostrado, para as 22 amostragens, considerando o tempo de amostragem e a vazão dos orifícios críticos utilizados. A coluna Y, representa porcentagem de erro máxima obtida na leitura do gasômetro, devido a sua localização em relação a bomba a vácuo. A coluna X representa a diferença entre os volumes calculados e medidos para cada uma das amostragens.

Tabela 6: Volume de ar medido e calculado – Am 01 a Am 22

	Inicial	Final	Vmedido - Vmed (m ³)	Vcal (m ³)= (Qoc 350*ta) + (Qoc 482*ta) + (Qoc 483*ta)	Vmed - Vcal (m ³) X	20% de Vmed Y	Y-X
Am 01	2,934	3,263	0,329	0,266	0,063	0,066	0,003
Am 02	3,263	3,594	0,331	0,266	0,065	0,066	0,002
Am 03	3,594	3,921	0,327	0,266	0,061	0,065	0,005
Am 04	3,921	4,243	0,322	0,266	0,056	0,064	0,009
Am 05	4,243	4,57	0,327	0,266	0,061	0,065	0,005
Am 06	4,570	4,899	0,329	0,266	0,063	0,066	0,003
Am 07	4,899	5,059	0,16	0,133	0,027	0,032	0,005
Am 08	5,059	5,221	0,162	0,133	0,029	0,032	0,004
Am 09	5,221	5,381	0,16	0,133	0,027	0,032	0,005
Am 10	5,381	5,54	0,159	0,133	0,026	0,032	0,006
Am 11	5,540	5,701	0,161	0,133	0,028	0,032	0,004
Am 12	5,701	5,861	0,16	0,133	0,027	0,032	0,005
Am 13	5,861	6,02	0,159	0,133	0,026	0,032	0,006
Am 14	6,021	6,178	0,157	0,133	0,024	0,031	0,008
Am 15	6,178	6,338	0,16	0,133	0,027	0,032	0,005
Am 16	6,338	6,5	0,162	0,133	0,029	0,032	0,004
Am 17	6,743	7,069	0,326	0,266	0,060	0,065	0,006
Am 18	7,069	7,399	0,33	0,266	0,064	0,066	0,002
Am 19	7,399	7,725	0,326	0,266	0,060	0,065	0,006
Am 20	7,725	8,051	0,326	0,266	0,060	0,065	0,006
Am 21	8,051	8,378	0,327	0,266	0,061	0,065	0,005
Am 22	8,378	8,711	0,333	0,266	0,067	0,067	0,000

Ao comparar-se os valores da coluna X com os da coluna Y (Tabela 6), verifica-se que a diferença entre os volumes de ar calculados e medidos, são inferiores aos valores de erro esperados na leitura do gasômetro, por efeito do aquecimento do ar pela bomba a vácuo. Sendo assim, levando em consideração que este aquecimento superestima as leituras apresentadas pelo gasômetro, os volumes de ar medidos por este dispositivo, são condizentes com os volumes de ar esperados para as amostragens.

Na secção seguinte são apresentados os valores de amônia atmosférica encontrados para a cidade de Lavras, de acordo com as duas metodologias de análise aqui propostas.

4.2. Valores de amônia atmosférica obtidos em Lavras / MG

Devido a problemas de armazenamento e transporte das amostras, não foram quantificadas, por nenhuma das metodologias de análise, as amostragens: Am 01, Am 02, Am 03, Am 04, Am 05 e Am 12. Para a amostragem “Am 06”, o NH_3 foi quantificado somente pela metodologia de Kjeldahl. O restante das amostras foi quantificado somente via cromatografia iônica.

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados de amônia atmosférica obtidos na amostragem Am 06, pela metodologia de Kjeldahl. De modo que, “Qoc” representa a vazão operacional de cada agulha hipodérmica em $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, “ta” o tempo gasto na amostragem em minutos, “Var” o volume de ar que atravessou cada orifício crítico em m^3 , VHCl representa volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, e $[\text{NH}_3]$ a concentração de amônia calculada para cada uma das três repetições do aparelho em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabela 7: Concentração de NH_3 – metodologia de Kjeldahl

		Qoc ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	ta (min)	Var (m^3)	VHCl (mL)	$[\text{NH}_3]$ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Am 06	OC 350	1,91	120	0,23	0,01	53,08
	OC 482	0,14	120	0,02	0,01	724,12
	OC483	0,17	120	0,02	0,01	596,34

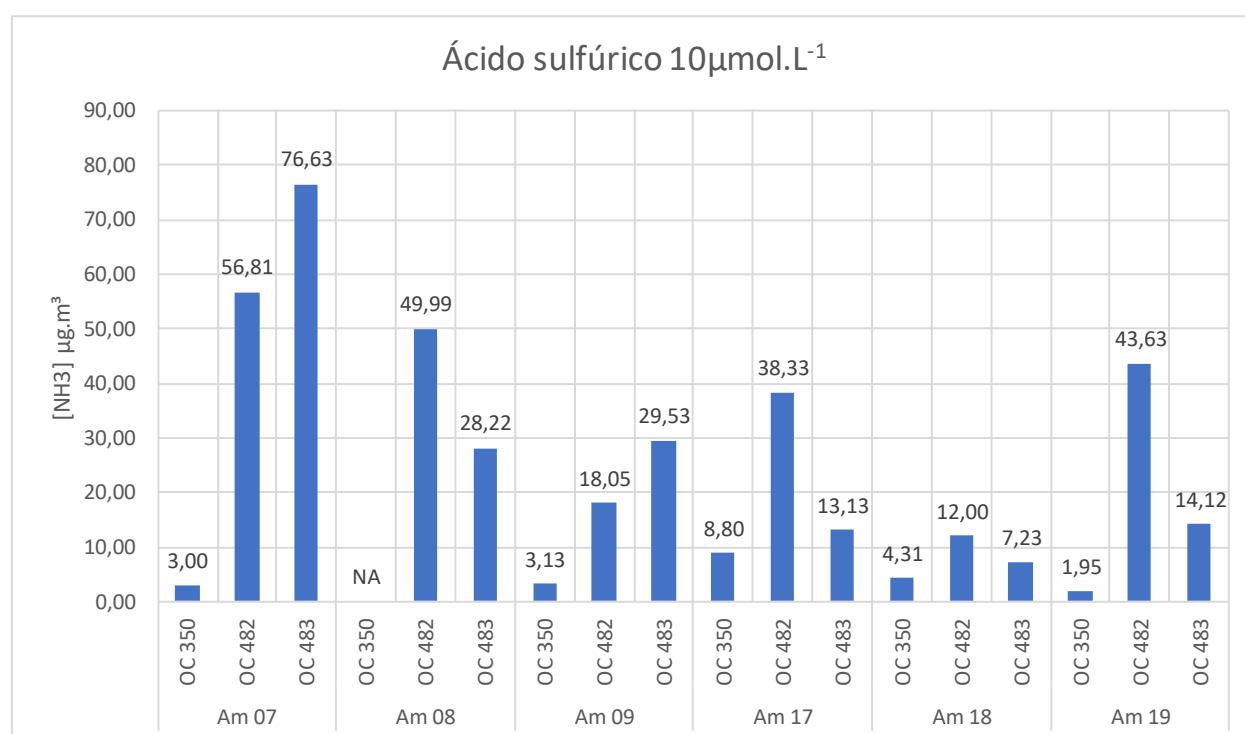
Observando os resultados apresentados na tabela acima, verifica-se uma grande variação entre as concentrações de amônia obtidas para as três repetições da amostragem “Am 06”. Ao analisar a coluna VHCl, que representa o volume de ácido clorídrico gasto na titulação, verifica-se que foi gasto a mesma quantidade de ácido nas três repetições do aparelho, sendo que, este valor, também representa o volume mínimo possível de ser adicionado a amostra, de modo a realizar esta titulação. Dessa forma, percebe-se que a grande variação entre as concentrações obtidas por esta metodologia, tem sua causa na baixa de sensibilidade do método analítico. Portanto, as concentrações encontradas no ambiente estavam no limiar de detecção do método.

Após a realização da presente análise, torna-se claro que o método de Kjeldahl, não caracteriza-se como a metodologia ideal para quantificação da amônia atmosférica. Seu limite de detecção elevado permite sua aplicação, somente para a quantificação de concentrações na faixa de $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de NH_3 , sendo que, tais concentrações não são observadas normalmente na atmosfera.

Os resultados obtidos via cromatografia iônica são apresentados a seguir. De modo a facilitar o entendimento, os mesmos foram divididos de acordo com as soluções absorvedoras utilizadas na fase de captura do NH_3 .

No Gráfico 2 abaixo, apresentam-se todos os valores de amônia atmosférica obtidos via cromatografia iônica, utilizando ácido sulfúrico $10\mu\text{mol.L}^{-1}$ como solução absorvedora durante a captura do gás. A média aritmética destes valores juntamente com seu desvio padrão são iguais a $24,67 \pm 22,11 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente. Verifica-se, para todas as amostragens realizadas com ácido sulfúrico, que as concentrações de amônia obtidas na agulha de maior vazão - OC 350, são sempre inferiores, em cerca de uma ordem de grandeza, as concentrações apresentadas nas outras repetições, estas com vazões semelhantes. Visto que, dentro de uma mesma amostragem, as condições meteorológicas e de operação do aparelho são as mesmas, a grande diferença apresentada entre a agulha OC 350, e suas repetições, sugere algum tipo de interferência neste orifício crítico.

Gráfico 2: $[\text{NH}_3]$ atmosférica via cromatografia iônica, utilizando ácido sulfúrico como solução absorvedora



Após análise do gráfico acima, verifica-se que as amostragens realizadas com volumes e tempos de monitoramento mais elevados, ou seja, “Am 17, 18 e 19”, possuem valores de concentração inferiores, a maioria dos resultados obtidos para os demais monitoramentos utilizando o ácido sulfúrico. Sendo assim, pode-se dizer que, o volume de 10mL utilizado para um tempo de amostragem de uma hora, foi suficiente para a coleta e quantificação da amônia existente na atmosfera, utilizando o ácido sulfúrico como solução absorvedora.

Considerando que as amostragens “Am 07”, “Am 08” e “Am 09”, foram realizadas durante o mês de maio de 2017, período seco do ano, marcado por temperaturas mais baixas. Enquanto que, as amostragens “Am 17”, “Am 18” e “Am 19”, foram realizadas durante o mês de outubro,

período úmido, marcado por temperaturas mais altas. Observou-se concentrações de NH_3 ligeiramente superiores durante o período mais frio.

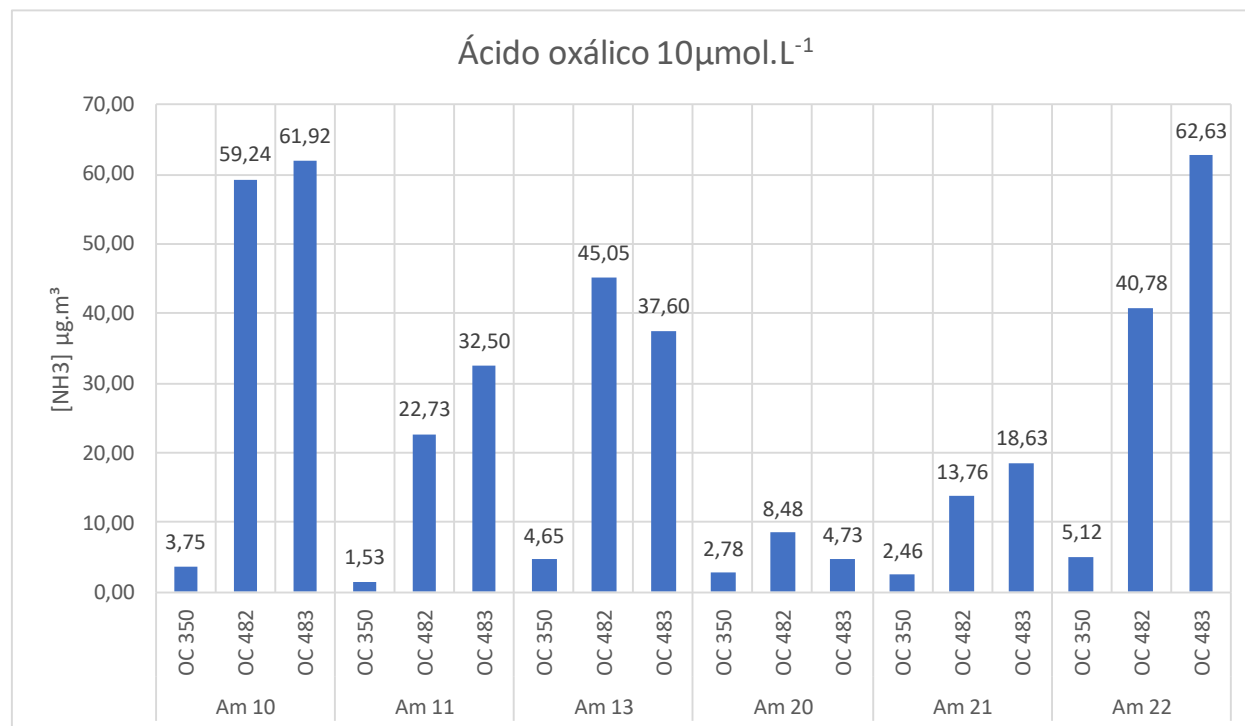
Consultando a bibliografia no campo das emissões amoniacaís, observa-se que, quando são verificadas influências de variações meteorológicas nas concentrações de amônia atmosférica, as mesmas sugerem que períodos mais quentes possuem uma taxa de emissão de amônia superior, aos períodos mais frios, devido a uma maior contribuição nas emissões do gás, a partir da volatilização em solos ricos em nitrogênio (MENG et al., 2017; PHAN et al., 2013; RECHE et al., 2015).

Sendo assim, acredita-se que a diferença observada entre as concentrações de amônia para os meses de maio e outubro, não tenham relação com as condições metrológicas, e sim com fatores relacionados a própria amostragem. Ademais, devido ao tempo de amostragem, a formação de artefatos não está descartada e podem influenciar nas concentrações finais observadas.

Ao analisar a concentrações de Am 07, observa-se as maiores concentrações de NH_3 relacionadas aos monitoramentos realizados com ácido sulfúrico. Considerando que tal amostragem foi realizada com o volume de 10mL de ácido, pode-se concluir que, ao final das demais amostragens com o ácido sulfúrico, as soluções absorvedoras não encontravam-se saturadas de amônio, trazendo confiabilidade aos resultados apresentados.

No Gráfico 3, apresentam-se todos os valores de amônia atmosférica obtidos via cromatografia iônica, utilizando ácido oxálico $10\mu\text{mol.L}^{-1}$ como solução absorvedora. A média aritmética destes valores, juntamente com seu desvio padrão, são iguais a $21,51 \pm 22,31 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente. Assim como o ocorrido no ácido sulfúrico, também verificou-se que, todas as concentrações de amônia obtidas com a agulha OC 350, foram inferiores, em cerca de uma ordem de grandeza, as suas demais repetições. Como tal fato se repetiu para o ácido oxálico, percebe-se que existiu alguma interferência gerada especificamente naquele orifício (OC 350), não relacionada com a solução absorvedora utilizada, ou com as condições meteorológicas e de operação do equipamento APV-TRIGÀS.

Gráfico 3: [NH₃] atmosférica via cromatografia iônica, utilizando ácido oxálico como solução absorvedora



Assim como no ocorrido para o ácido sulfúrico, os resultados obtidos para os monitoramentos com volumes de solução maiores, e tempos de amostragem mais longos, ou seja, Am 20, 21 e 22, obtiveram concentrações inferiores de NH₃, quando comparados as demais amostragens realizadas com ácido oxálico, com exceção da “Am 22”.

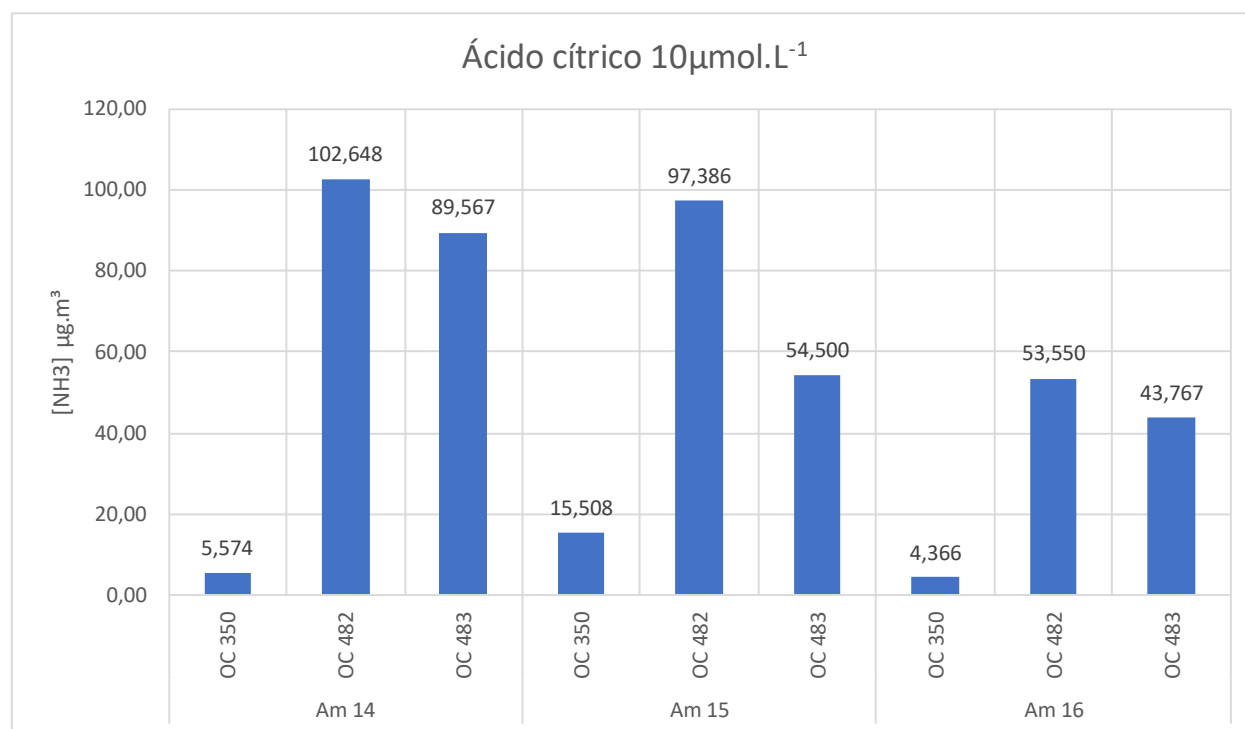
Sendo assim, novamente verifica-se a tendência de maiores concentrações de amônia atmosférica, nos períodos mais secos e frios avaliados. Dessa forma, os resultados foram inferiores nas amostragens “Am 20, 21 e 22”, quando comparadas aos demais monitoramentos realizados com ácido oxálico, com exceção da amostragem “Am 22”. Conforme falado anteriormente, acredita-se que a diferença observada entre as concentrações de amônia para os meses de maio e outubro, não tenham relação com as condições metrológicas, e sim com fatores relacionados a amostragem, sendo discutidos mais a frente no presente trabalho.

Observou-se para a amostragem “Am 10” as maiores concentrações de NH₃ relacionadas aos monitoramentos realizados com ácido oxálico, com exceção de uma única repetição presente na “Am 22”. De forma análoga às soluções de ácido sulfúrico, observou-se que as soluções absorvedoras não encontravam-se saturadas de amônio.

Todos valores de concentração de amônia obtidos utilizando ácido cítrico 10 μ mol.L⁻¹ como solução absorvedora (cromatografia iônica) estão disponíveis no Gráfico 4, a seguir. A média aritmética e o desvio padrão destes valores são iguais a 52,89 \pm 38,52 μ g.m⁻³ respectivamente. Analisando este gráfico, novamente, verifica-se concentrações de amônia

muito menores no orifício crítico de maior vazão, confirmando a hipótese de interferência relacionada a amostragem da agulha hipodérmica OC 350.

Gráfico 4: [NH₃] atmosférica via cromatografia iônica, utilizando ácido cítrico como solução absorvedora



Pelo fato da vazão no orifício crítico OC 350 ser consideravelmente alta, ou seja, aproximadamente dez vezes superior as vazões obtidos nos orifícios OC 482 e 483, o borbulhamento causado por tamanho volume de ar no frasco borbulhador / “impinger”, pode culminar na formação de aerossóis secundários contendo amônio, neste caso, também conhecidos com artefatos, na fração gasosa deste frasco borbulhador, estes, sendo carregados até o final do trem de amostragem do aparelho sem serem contabilizados, diminuindo, efetivamente, a concentração de amônia atmosférica, obtida para a agulha hipodérmica OC 350. De acordo com o manual de métodos de referência / equivalentes para medições de poluentes atmosféricos desenvolvido pela Environmental Protection Agency (EPA), gases propensos a formação de artefatos durante a realização de seus monitoramentos, não devem possuir uma vazão de borbulhamento superior a 0,8 L.min⁻¹, dando suporte a hipótese acima apresentada (EPA, 2017b).

Tal fato, também pode explicar os resultados inferiores de concentração de amônia, obtidos para o mês de outubro, ou seja, através de amostragens realizadas utilizando maiores volumes de solução absorvedora, e maiores tempos de amostragem. Acredita-se que, mesmo com um borbulhamento pequeno nas agulhas OC 482 e 483, existiu formação de artefatos nestes impingers, durante todas as amostragens. Ao aumentar-se o volume de solução, e o tempo de amostragem, potencializou-se a formação destas espécies (artefatos) nos frascos

borbulhadores, refletindo-se nas concentrações de amônia inferiores encontradas para o mês de outubro.

A fim de procurar relações entre as variáveis obtidas durante as campanhas experimentais, aplicou-se os testes estatísticos descritos a seguir. Os resultados relacionados a análise de variância - ANOVA, para as concentrações de NH_3 obtidas via cromatografia iônica, para os orifícios OC 350, OC 482 e OC 483 são apresentados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Resultados ANOVA – OC 350, OC 482 e OC 483

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
[NH ₃] OC 350	14	66,92	4,78	12,87		
$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$						
[NH ₃] OC 482	15	662,43	44,16	798,71		
$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$						
[NH ₃] OC 483	15	574,72	38,31	674,96		
$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$						

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	12944,60	2	6472,30	12,76	0,00005	3,23
Dentro dos grupos	20798,64	41	507,28			
Total	33743,24	43				

Analisando a tabela acima, verifica-se que o valor P, ou seja, o valor de prova, é inferior ao nível de significância α estabelecido para a presente análise, mostrando que a hipótese H_0 previamente estabelecida deve ser rejeitada, ou seja, as médias de NH_3 obtidas para os três orifícios críticos não fazem parte da mesma população amostral. Verificando os valores de F calculados (F) e tabelados ($F_{\text{crítico}}$), chega-se a semelhante conclusão, como o valor de F é maior que $F_{\text{crítico}}$, rejeita-se H_0 , ou seja, as médias definitivamente não fazem parte do mesmo conjunto populacional.

Ao realizar a mesma análise, porém somente com as concentrações obtidas nos orifícios críticos OC 482 e OC 483, estes, de vazão semelhante, verifica-se um valor de P superior ao nível de significância $\alpha = 0,05$, aceitando-se a hipótese H_0 , ou seja, as médias das concentrações de amônia, obtidas via cromatografia iônica, para os orifícios críticos OC 482 e 483, fazem parte

do mesmo conjunto populacional. Observando os valores de F e $F_{\text{crítico}}$ obtidos na mesma análise, novamente aceita-se H_0 ($F_{\text{crítico}} > F$), concluindo que tais valores fazem parte da mesma população. Estes resultados são apresentados na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9: Análise ANOVA – OC 482 e OC 483

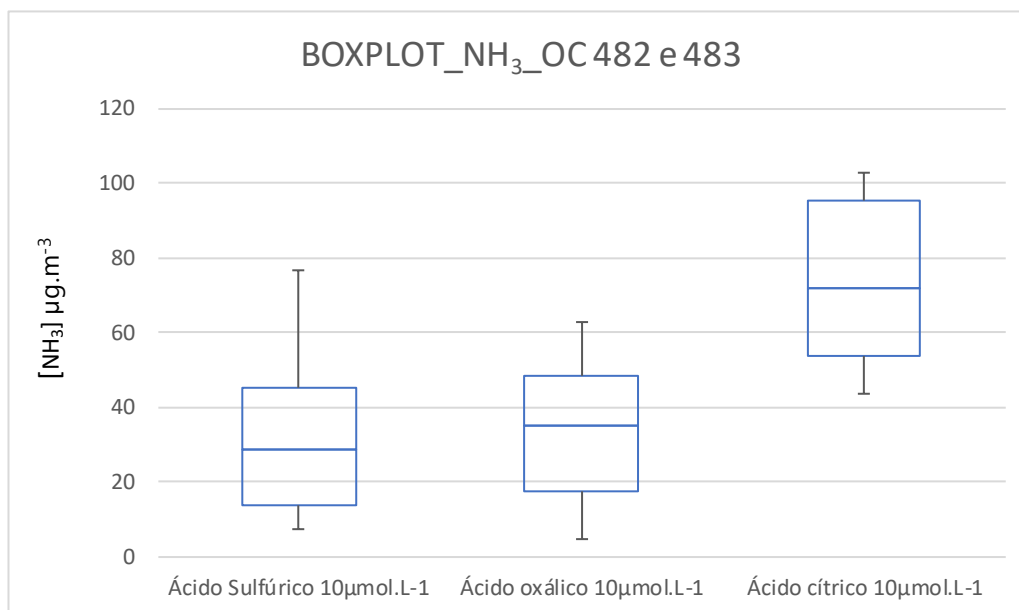
RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
[NH3]						
OC 482	15	662,43	44,16	798,71		
$\mu\text{g.m}^{-3}$						
[NH3]						
OC 483	15	574,72	38,31	674,96		
$\mu\text{g.m}^{-3}$						

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	256,47	1	256,47	0,35	0,56	4,20
Dentro dos grupos	20631,35	28	736,83			
Total	20887,82	29				

Verificadas as análises de variâncias, observa-se que os resultados obtidos através do orifício crítico OC 350, são considerados de população diferente dos demais. Dessa forma, pode-se inferir que existiu formação de artefatos contendo amônio na porção gasosa do frasco borbulhador da agulha OC350, devido ao alto borbulhamento gerado pelo orifício. Portanto, os valores encontrados pela agulha OC 350 estão subestimados, uma vez que os sais de amônio formados, foram carregados até o final do trem de amostragem, sem serem contabilizados.

Retirados os valores obtidos pelo orifício crítico - OC 350, via cromatografia iônica, comparou-se os valores de concentração obtidos para as diferentes soluções absorvedoras utilizadas neste projeto, sendo elas: ácido sulfúrico $10\mu\text{mol.L}^{-1}$, ácido oxálico $10\mu\text{mol.L}^{-1}$ e ácido cítrico $10\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Gráfico 5: Boxplot – Contração de NH_3 – Cromatografia iônica – OC 482 e 483



Através do Gráfico 5, observa-se uma grande proximidade nos resultados obtidos com as soluções de ácido sulfúrico e oxálico. Suas medianas encontram-se próximas, e seus 1º e 3º quartis, possuem distribuições semelhantes. Ou seja, aproximadamente 75% dos valores obtidos para os ácidos sulfúrico e oxálico, encontram-se na mesma faixa de concentração de NH_3 atmosférico, representado uma grande consistência nos resultados obtidos utilizando estes ácidos.

No caso das amostragens realizadas utilizando o ácido cítrico, as mesmas possuem uma grande diferença quando comparadas aos demais monitoramentos. Cerca de 75% dos resultados obtidos com este ácido, possuem valores de concentração duas vezes maiores que os demais resultados verificados com os ácidos sulfúricos e oxálicos.

Observando os valores médios de temperatura ambiente, umidade relativa do ar e pressão atmosférica coletados para as amostragens realizadas com os ácidos cítrico (18/05/2017) e oxálico (17/05/2017), não observou-se grandes diferenças entre os parâmetros meteorológicos mencionados, sugerindo algum tipo de interferência na análise, ocasionada especificamente pela solução absorvedora utilizada.

O citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) utilizado para preparar a solução de ácido cítrico não encontrava-se dentro dos padrões de reagentes analíticos indicados pela “Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry – CITAC” (CITAC, 2002). Tal variação pode ter causado contaminação do reagente. Essa contaminação, poder ter origem em compostos nitrogenados, culminando em formação de sais de amônio na própria solução absorvedora, gerando valores superestimados de concentração de NH_3 atmosférico, nas amostragens realizadas com o ácido cítrico.

Observando a análise de variância ANOVA, desta vez, realizada para os resultados obtidos com os três diferentes ácidos via cromatografia iônica, e, excluindo-se aqueles verificados na agulha OC 350, chega-se à conclusão de que as concentrações de amônia, para os tratamentos com ácido sulfúrico, oxálico e cítrico, não fazem parte do mesmo conjunto populacional, ou seja, $F > F_{\text{crítico}}$ e $\text{valor-P} < \alpha$. Sendo assim, pelo menos uma das médias, pode ser considerada de população diferente, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: ANOVA – [NH₃] – CI – Ácidos sulfúrico, oxálico e cítrico

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
[NH ₃] - Ácido Sulfúrico	12	387,68	32,31	455,41		
[NH ₃] - Ácido oxálico	12	408,05	34,00	427,27		
[NH ₃] - Ácido cítrico	6	441,42	73,57	664,26		

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7857,05	2	3928,52	8,14	0,0017	3,35
Dentro dos grupos	13030,77	27	482,62			
Total	20887,82	29				

Realizando a mesma análise, porém, somente com as concentrações de amônia (via cromatografia iônica) obtidas pelos tratamentos com ácido sulfúrico e oxálico. Observa-se que, $F_{\text{crítico}}$ é superior a F e $P > \alpha$, aceitando-se a hipótese de igualdade H_0 , ou seja, as concentrações de NH₃ atmosférico obtidas via cromatografia iônica, para as soluções absorvedoras de ácido sulfúrico 10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e ácido oxálico 10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, fazem parte da mesma população amostral.

Tabela 11: ANOVA – [NH₃] – CI – Ácidos sulfúrico e oxálico

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
[NH ₃] - Ácido Sulfúrico	12	387,68	32,31	455,41		
[NH ₃] - Ácido oxálico	12	408,05	34,00	427,27		

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	17,29	1	17,29	0,04	0,84	4,30
Dentro dos grupos	9709,48	22	441,34			
Total	9726,77	23				

Tendo como base as análises de variância realizadas para os tratamentos com os três diferentes ácidos, juntamente com a possível contaminação do citrato de sódio, considerou-se

as concentrações de NH_3 obtidas utilizando-se o ácido cítrico como outliers, não sendo consideradas na média final de amônia, para o presente estudo.

Somente os valores obtidos via cromatografia iônica, para as soluções de ácido sulfúrico e oxálico, classificaram-se como significativos para as condições experimentais desse estudo. Tendo isso em vista, calculou-se a média aritmética e o desvio padrão desses dados, obtendo-se concentrações médias de amônia atmosférica em Lavras/MG, em torno de $33,16 \mu\text{g.m}^{-3} \pm 20,13$.

Na Tabela 12 abaixo, apresentam os coeficientes de correlação de Pearson, verificados entre os resultados válidos de amônia atmosférica, e as variáveis meteorológicas: temperatura ambiente T_{amb} - inicial e final, pressão atmosférica P_b – inicial e final, umidade relativa do ar UR – inicial e final, temperatura de orvalho T_{orv} – inicial e final, radiação inicial e final, gradiente de radiação (radiação final menos inicial) e tempo de amostragem.

Tabela 12: Painel de correlação entre as concentrações de NH_3 encontradas via cromatografia iônica, e as variáveis meteorológicas: temperatura ambiente (T_{amb}), pressão atmosférica (P_b), umidade relativa do ar (UR), temperatura de orvalho (T_{orv}), radiação e tempo de amostragem (t_a)

	T_{amb} inicial (C°)	T_{amb} final (C°)	P_b inicial (mmHg)	P_b final (mmHg)	UR inicial (%)	UR final (%)	T_{orv} inicial (C°)	T_{orv} final (C°)	Radiação inicial ($W.m^{-2}$)	Radiação final ($W.m^{-2}$)	Grad. Radiação ($W.m^{-2}$)	t_a (horas)	[NH3] OC 482 $\mu\text{g.m}^{-3}$	[NH3] OC 483 $\mu\text{g.m}^{-3}$
T_{amb} inicial (C°)	1													
T_{amb} final (C°)	0,7	1												
P_b inicial (mmHg)	-0,6	-0,2	1											
P_b final (mmHg)	-0,6	-0,5	0,9	1										
UR inicial (%)	-0,8	-0,5	0,3	0,2	1									
UR final (%)	-0,4	-0,8	-0,2	0,1	0,6	1								
T_{orv} inicial (C°)	0,5	0,4	-0,6	-0,5	0,2	0,2	1							
T_{orv} final (C°)	0,5	0,3	-0,6	-0,5	0,1	0,3	0,9	1						
Radiação inicial ($W.m^{-2}$)	0,3	0,6	0,1	-0,1	-0,1	-0,5	0,2	0,2	1					
Radiação final ($W.m^{-2}$)	-0,3	0,2	0,5	0,2	0,4	-0,3	0,0	-0,1	0,6	1				
Grad. Radiação ($W.m^{-2}$)	-0,6	-0,5	0,4	0,4	0,6	0,3	-0,2	-0,3	-0,6	0,4	1			
t_a (horas)	0,8	0,6	-0,7	-0,5	-0,4	-0,1	0,7	0,7	0,4	-0,2	-0,6	1		
[NH3] OC 482 $\mu\text{g.m}^{-3}$	-0,6	-0,5	0,3	0,3	0,6	0,4	-0,1	-0,1	-0,2	0,3	0,5	-0,5	1	
[NH3] OC 483 $\mu\text{g.m}^{-3}$	-0,5	-0,5	0,3	0,4	0,4	0,3	-0,2	-0,2	-0,1	0,4	0,5	-0,6	0,8	1

As agulhas hipodérmicas OC 482 e OC 483, possuíram comportamentos semelhantes na análise realizada acima. Além de seus coeficientes de correlação variarem de maneira parecida em ambas repetições, os mesmos, apresentaram valores considerados como significativos para este trabalho ($> 10,51$), quando relacionados as variáveis meteorológicas medidas, trazendo confiabilidade aos resultados apresentados por estes dois orifícios.

Verifica-se uma relação significativa entre a temperatura ambiente e os valores de concentração de amônia obtidos nas agulhas OC 482 e OC 483. O presente trabalho observou que, um aumento na temperatura, gera uma redução nas concentrações de amônia atmosférica, ou seja, períodos mais frios possuem valores mais elevadas do gás.

Observa-se na literatura específica, que alguns estudos apresentaram uma relação proporcional entre a concentração de amônia e a temperatura ambiente, ao passo que outros observaram relação inversa. Ambas as premissas podem ser consideradas válidas, uma vez que, um aumento de temperatura pode potencializar emissões de NH_3 em solos ricos em nitrogênio, aumentando a concentração do gás efetivamente, e, por outro lado, temperaturas mais baixas, podem ser entendidas como condições contrárias a dispersão de poluentes, podendo existir acúmulo / formação na atmosfera, e, conseqüentemente, aumento nas concentrações de NH_3 , mesmo com taxas de emissão inferiores (PHAN et al., 2013; RECHE et al., 2015; VIEIRA-FILHO, 2015).

Entretanto, é importante lembrar que, os monitoramentos realizados durante o mês de outubro, tiveram o dobro do tempo de amostragem, que os realizados no mês de maio. Conforme verificado para o orifício OC 350, onde acredita-se que houve formação de artefatos nos impingers, reduzindo a concentração de amônia quantificada, o mesmo pode ter ocorrido nas agulhas OC 482 e 483. As concentrações menores verificadas em outubro, podem ser reflexo da formação destes artefatos nas amostras, oriundos de um maior tempo de monitoramento. Sendo assim, acredita-se que a variação de concentração observada entre os meses avaliados, não tenha relação direta com a temperatura ambiente.

Em relação a umidade relativa do ar, observou-se uma influência direta entre a mesma, e as concentrações de NH_3 , ou seja, o aumento na umidade do ar, gerou um aumento nas concentrações de amônia atmosférica. Tal fato foi observado por outros estudos, e pode ser associado ao aumento da umidade relativa do ar em consequência do aumento da temperatura. Condições mais quentes, promovem maior umidade para a atmosfera, que potencializam emissões de NH_3 (GONG et al., 2011; HU et al., 2014; ZBIERANOWSKI; AHERNE, 2013).

Para a radiação, seus valores diretamente medidos, ou seja, radiação inicial e final, não mostraram influência nas concentrações de amônia atmosférica. Porém seu gradiente, apresenta uma relação positiva com os níveis de NH_3 observados. Sendo assim, pode-se entender que, como as medições foram iniciadas no período da manhã, e finalizadas à tarde, observa-se uma atmosfera mais quente com o entardecer do dia, associando-se a uma maior volatilização do NH_3 a partir de solos principalmente. Tal resultado também foi encontrado em trabalho semelhante, desenvolvido para região metropolitana de São Paulo (VIEIRA-FILHO, 2015).

O tempo de amostragem mostrou uma relação negativa com as concentrações obtidas. Ou seja, o aumento no tempo de amostragem culmina em uma redução nas concentrações de NH_3 verificadas. Tal resultado era esperado, principalmente depois do ocorrido com o orifício crítico OC 350, e, simplesmente pelo fato de ter-se utilizado uma metodologia que envolve impingers durante as amostragens. Verifica-se que, o borbulhamento gerado pelos orifícios críticos, mesmo que em pequenas vazões, pode gerar a formação de artefatos durante as amostragens, reduzindo a concentração de amônia obtida nas análises, uma desvantagem direta da amostragem via impinger.

Não verificou-se correlações significativas entre as concentrações de amônia e os valores de pressão atmosférica, e temperatura de orvalho obtidos. Acredita-se que o número de amostragens foi pequeno para que associações desta natureza fossem observadas com o nível de significância desejado, logo, nada se pode inferir em relação aos resultados de NH_3 e estas variáveis.

4.3 Comparação com outros estudos

Na Tabela 13 abaixo, apresentam-se os valores de concentração de amônia atmosférica obtidos para este, e outros trabalhos realizados no mundo. Durante a realização desta tabela, considerou-se como ambiente urbano, cidades com população inferior a um milhão de habitantes, e megacidades, como municípios com população superior a uma milhão de habitantes. Classificou-se como ambiente rural, somente quando o estudo de origem continha esta classificação. É importante ressaltar que, devido a uma falta de padronização para as amostragens de amônia atmosférica, cada estudo elencado abaixo, possui sua própria metodologia, diferenciando-se em termos de número de monitoramentos, tempo de amostragem, forma de captura e quantificação do NH_3 , dificultando o trabalho de comparação realizado.

Tabela 13: Comparação entre as concentrações de NH_3 obtidos neste e em outros estudos

Período	Cidade / País	Classificação	Média NH_3 $\mu\text{g.m}^{-3}$	Variação NH_3 $\mu\text{g.m}^{-3}$	Referencia
05/2017 e 10/2017	Lavras / Brasil	Urbano	33,16	4,73 - 76,63	Este estudo
04 a 14/05/2011	São Paulo / Brasil	Megacidade	15,2	2,3 - 54,3	(VIEIRA-FILHO et al., 2016)
04 a 05/09/2004	Araraquara / Brasil	Urbano	2,26*	0,35 - 4,18*	(FELIX; CARDOSO, 2004)
07 a 21/07/2010	Barcelona / Espanha	Megacidade	9,2	1,1 - 39,6	(RECHE et al., 2015)
07 a 12/2013 03 a 06/2014	Shangai / China	Rural	8,63*	ND	(WANG et al., 2015)
02/2008 a 06/2010	Pequim / China	Rural	4,94*	0,56 - 29,86*	(MENG et al., 2011)

30/03/2010 a 29/03/2011	Ontario / Canadá	Rural	3,56	ND	(ZBIERANOWSKI; AHERNE, 2013)
09/2010 a 08/2011	Seoul / Korea	Megacidade	8,56*	2,78 – 21,02*	(PHAN et al., 2013)
01/2003 a 12/2011	Toronto / Canadá	Megacidade	1,74*	0 – 10,23*	(HU et al., 2014)
01/05/2009 a 31/08/2009	Pequim / China	Megacidade	27,29*	3,69 – 98,92*	(MENG et al., 2017)
12/02 a 01/03/2010 & 05/08 a 25/09/2010	Houston / EUA	Megacidade	2,16*	0,14 – 18,87*	(GONG et al., 2011)
08/04/2007 a 30/06/2007 & 01/12/2007 a 31/01/2008	Kampur / Índia	Megacidade	17,1	ND	(BEHERA; SHARMA, 2010)
01 a 11/07/2011	Madrid / Espanha	Megacidade	2,6	0,4 - 6,2	(RECHE et al., 2015)
12/2008 a 02/2006	Lahore / Paquistão	Megacidade	50,1	21,1 – 81,3	(BISWAS et al., 2008)
07/2013 a 09/2014	Shangai / China	Megacidade	4,32*	ND	(WANG et al., 2015)
01/06 a 15/07/2013	Kent / EUA	Floresta / background	1,04*	ND	(YOU et al., 2014)
18/06/2013 a 30/06/2013	Yucheng / China	Rural	44,7*	ND	(WEN et al., 2015)

* Conversão a partir de dados reportados em partes por bilhão (ppbv); ND – Não disponível

Através da análise da Tabela 13 verifica-se, primeiramente, que existe uma variação considerável (0,14 a 98,92 $\mu\text{g.m}^{-3}$) entre os valores de amônia reportados pelo mundo. De modo geral, pode-se dizer que, os valores finais de amônia verificados neste projeto, estão dentro dos intervalos de concentração obtidos, por outros trabalhos existentes na literatura atual.

Verifica-se que, estudos realizados em ambientes rurais, com exceção do trabalho desenvolvido por Wen et al., 2015, apresentaram concentrações médias inferiores a 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de amônia atmosférica, fato esperado para localidades sem produção extensiva de alimentos, ou grandes concentrações de seres humanos (MENG et al., 2011; WANG et al., 2015; ZBIERANOWSKI; AHERNE, 2013).

You et al., 2014 observou níveis de amônia próximos a 1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em uma reserva florestal em Kent nos Estados Unidos. Tal valor representa as concentrações de NH_3 existentes em um ambiente sem intervenção humana, podendo ser considerado como um valor de referência para medições realizadas em regiões antropizadas (YOU et al., 2014).

Wen et al., 2015, relaciona as altas concentrações de NH_3 obtidas, com a produção extensiva de alimentos presente na província de Yucheng / China. Tal afirmação, é condizente com o trabalho desenvolvido por Behera et al., 2013, onde conclui-se que os níveis de emissão de

amônia vêm aumentando, em escala global, acompanhando o aumento na realização de atividades agrícolas (BEHERA et al., 2013; WEN et al., 2015). Sendo assim, de acordo com Paulo et al., 2014, caso não existam mudanças no atual sistema de produção, a emissão de NH_3 aumentará com o passar do tempo, assim como seus impactos (PAULOT et al., 2014).

Vieira-Filho et al., 2016 relaciona seus altos resultados de NH_3 atmosférico, ao imenso tráfego de veículos observado na cidade de São Paulo, de modo que, em ambientes confinados, a concentração média de amônia pode ser superior a $40\mu\text{g.m}^{-3}$. Tal afirmação está de acordo com os resultados apresentado por Zhu et al., 2015, e Behera et al., 2013, que colocam os veículos automotores modernos, com fontes significativas de NH_3 atmosférico (BEHERA et al., 2013; VIEIRA-FILHO et al., 2016; ZHU et al., 2015).

Grandes centros urbanos ou megacidades (população acima de 1 milhão de habitantes) apresentaram uma maior variabilidade, em termos de concentração de amônia atmosférica (Tabela 13). Cidades como Lahore no Paquistão, devido ao seu grande complexo industrial (principalmente), possuem concentrações médias de NH_3 próximas a $50\mu\text{g.m}^{-3}$ (BISWAS et al., 2008). Enquanto que, municípios como Toronto / Canadá, e Houston / EUA, que apesar de maiores e mais desenvolvidos, possuem valores médios de NH_3 , próximos as concentrações de background observadas para uma floresta americana, sem intervenção humana. Sendo assim, pode-se verificar que, as concentrações de amônia atmosférica observadas nos diferentes trabalhos disponíveis na literatura, estão relacionadas, principalmente, as fontes locais / regionais de emissão, assim como, as condições meteorológicas existentes no momento do monitoramento (GONG et al., 2011; HU et al., 2014; SEINFELD; WILEY, 2006; YOU et al., 2014).

De acordo com o presente estudo, a atmosfera de Lavras / MG, conta com concentrações de amônia semelhantes a regiões urbanas de Pequim / China, marcadas por grandes rodovias e intenso tráfego de veículos (MENG et al., 2017). Os valores aparentemente altos observados para Lavras, podem ser explicados pelo background rural do município, ou seja, cercado e impulsionado por diferentes atividades agropecuárias. Soma-se a isso, o fato do experimento ter sido realizado em um local onde realizam-se testes com águas residuárias, que podem emitir NH_3 por degradação microbiológica, gerando um aumento nas concentrações observadas.

Vale ressaltar também a grande escassez de estudos voltados a análise amônia atmosférica realizados no Brasil, visto que, de acordo com o apresentado até o momento, existem emissões significativas de NH_3 em território nacional.

5. CONCLUSÃO

Observou-se, para o presente trabalho, vazões operacionais nos orifícios críticos OC 350, OC 482 e OC 483 iguais a $1,91\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $0,14\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,17\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente, para o local de amostragem.

Verificou-se que, é possível quantificar amônia atmosférica por ambas as metodologias de análise propostas. Porém, a metodologia de Kjeldahl, apesar de possibilitar a quantificação de amônia atmosférica, não classifica-se como um método apto a contabilização do NH_3 livre. Seus limites de detecção inferiores são altos, e a metodologia não possui sensibilidade suficiente para a determinação de pequenas variações de NH_3 . Sendo assim, observou-se que a cromatografia iônica, aparece como um método muito mais propício e adequado a quantificação do NH_3 atmosférico.

Concluiu-se, para o presente trabalho, que 10mL de soluções ácidas, associadas a um tempo de amostragem igual a uma hora, para monitoramentos realizados via metodologias impinger, são suficientes para captura e análise da amônia atmosférica.

De acordo com as análises de variância empregadas, concluiu-se que as concentrações de amônia, obtidas via cromatografia iônica, utilizando-se do orifício crítico OC 350, e ácido cítrico como solução absorvedora, não classificaram-se como dados significativos para o presente trabalho, sendo excluídos da estimativa final de NH_3 atmosférico. Os principais fatores relacionados a referida exclusão, são uma provável contaminação do citrato de sódio, e uma possível formação de artefatos no frasco borbulhador contendo o orifício OC 350. A concentração final de amônia gasosa obtida, filtrados os resultados, foi igual a $33,16\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Concluiu-se que, a presente metodologia de amostragem, possui uma grande desvantagem relacionada a formação de artefatos na porção gasosa do impinger. Sendo assim pode-se dizer que, em termos de monitoramento de amônia atmosférica utilizando frascos borbulhadores, são recomendadas: vazões de borbulhamento baixas ($< 0,2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), tempos de amostragem pequenos (uma hora no máximo), e volumes de solução absorvedora reduzidos (próximos as 10mL).

Em relação as variáveis meteorológicas, verificou-se que períodos mais úmidos, marcados por uma maior radiação solar, culminam em maiores concentrações de amônia na atmosfera de Lavras / Minas Gerais. Devido ao número reduzido de amostragens, nada se pode afirmar com relação as concentrações finais de NH_3 , e as variáveis: pressão atmosférica, temperatura ambiente, e temperatura de orvalho.

Observou-se que as concentrações de amônia na atmosfera de Lavras / MG, podem ser consideradas como altas, sendo estas, superiores aos valores encontrados na atmosfera de São

Paulo, maior conglomerado populacional do país, e próximas a concentrações observadas em regiões comerciais de Pequim / China, marcadas por altos níveis de poluição veicular.

Concluiu-se que, assim como o observado para o município de Lavras, várias outras cidades brasileiras possuem um background rural, sendo impulsionadas por atividades agropecuárias, ou seja, são marcadas por emissões consideráveis de NH_3 atmosférico, sem nenhuma forma de contabilização ou fiscalização, evidenciando a necessidade de maiores estudos e trabalhos voltados a amônia no Brasil.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS, L. et al. Air Samplers for Measuring Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. **Analytical Chemistry**, p. 9622–9628, 2011.

AHRENS, L. et al. Improved Characterization of Gas – Particle Partitioning for Per-and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere Using Annular Diffusion Denuder Samplers. **Environmental Science and Technology**, 2012.

ANDRADE, M. D. F. et al. Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, p. 79–88, 2012.

ANNE, M. et al. Airborne filter pack measurements of S and Cl in the plume of Redoubt Volcano, Alaska February – May 2009. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 259, p. 285–289, 2013.

ASHOK, V.; GUPTA, T. Evaluation of a newly developed diffusion denuder for atmospheric aerosol separation from co-pollutant gases. **Science of the Total Environment**, v. 439, p. 150–157, 2012.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. **National Pollutant Inventory**, 2017. Disponível em: <<http://www.npi.gov.au/npidata/action/load/browse-search>>

BARRETT, S. R. H. et al. Public health, climate, and economic impacts of desulfurizing jet fuel. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 8, p. 4275–4282, 2012.

BEHERA, S. N. et al. Ammonia in the atmosphere: A review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 11, p. 8092–8131, 2013.

BEHERA, S. N.; SHARMA, M. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 17, p. 3569–3575, 2010.

BISHOP, E. J.; MITRA, S. Measurement of nitrophenols in air samples by impinger sampling and supported liquid membrane micro-extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 583, p. 10–14, 2007.

BISWAS, K. F. et al. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 33, p. 7775–7785, 2008.

BRANCO, S. M.; MURGEL, E. **Poluição do Ar**. São Paulo: Moderna, 2010.

BRASIL. **Rebanho bovino alcança 215,2 milhões de cabeças**, 2015. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/09/rebanho-bovino-alcanca-215-2>>

milhoes-de-cabecas-em-2015>

BUSSAB, W. DE O. **Análise de Variância e Regressão: uma introdução**. São Paulo: Coleção de Métodos Quantitativos, 1986.

CARPENTER, D. L.; DEUTCH, S. P.; FRENCH, R. J. Quantitative Measurement of Biomass Gasifier Tars Using a Molecular-Beam Mass Spectrometer : Comparison with Traditional Impinger Sampling. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 3036–3043, 2007.

CETESB. **AMÔNIA NA ATMOSFERA DE CUBATÃO**, 1998. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>

CETESB. **CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA NA ATMOSFERA DE PINHEIROS – MUNICÍPIO DE SÃO PAULO - SP**, 2016a. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>

CETESB. **QUALIDADE DO AR NO ESTADO DE SÃO PAULO 2016**, 2016b. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/relatorio-ar-2016.pdf>>

CITAC, Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry. **Guide to Quality in Analytical Chemistry**, 2002. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/PDF-art/Guia para Qualidade em Qu%EDmica Anal%EDtica Eurachem.pdf>>

CLIFFORD, S. et al. Effects of exposure to ambient ultra fine particles on respiratory health and systemic inflammation in children. **Environment International**, v. 114, n. November 2017, p. 167–180, 2018.

COMMITTEE ON THE ENVIRONMENT AND NATURAL RESOURCES. **Atmospheric Ammonia: Sources and Fate A Review of Ongoing Federal Research and Future Needs**, 2000.

CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA n° 3, de 22 de agosto de 1990**, 1990.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental** (Oficina de textos, Ed.), 2013.

ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR. **Manual de Operação APV-TRIGÁS**. Rio de Janeiro, 2015.

EPA, Environmental Protection Agency. **ESTIMATING AMMONIA EMISSIONS FROM ANTHROPOGENIC NONAGRICULTURAL SOURCES**. 2004.

EPA, Environmental Protection Agency. **Air Pollutant Emissions Trends Data**, 2017a. Disponível em: <<https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/air-pollutant-emissions-trends-data>>

EPA, Environmental Protection Agency. **LIST OF DESIGNATED REFERENCE AND**

EQUIVALENT METHODS, 2017b. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-01/documents/amtic_list_dec_2017_update_1-20-2018_0.pdf>

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **Air pollutant emissions data viewer (LRTAP Convention)**, 2017. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/air-emissions-viewer-lrtap>>

FELIX, E.; CARDOSO, A. Amônia (NH₃) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123–130, 2004.

GONG, L. et al. Atmospheric ammonia measurements in Houston , TX using an external-cavity quantum cascade laser-based sensor. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 9721–9733, 2011.

GOVERNMENT OF CANADA. **Environment and Climate Change Canada**, 2016. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/Air/default.asp?lang=En&n=89ED82E9-1&offset=7&toc=show>>

GURJAR, B. R. et al. Human health risks in megacities due to air pollution. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 36, p. 4606–4613, 2010.

HINDS, W. C. **Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles**, 1999.

HU, Q. et al. Variability of atmospheric ammonia related to potential emission sources in downtown Toronto , Canada. **Atmospheric Environment**, v. 99, p. 365–373, 2014.

HUANG, R.; HOFFMANN, T. A denuder – impinger system with in situ derivatization followed by gas chromatography – mass spectrometry for the determination of gaseous iodine-containing halogen species. **Journal of Chromatography A**, v. 1210, p. 135–141, 2008.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**, 2015. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/770>>

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **PIB avança 1,0% em 2017 e fecha ano em R\$ 6,6 trilhões**, 2018. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2013-agencia-de-noticias/releases/20166-pib-avanca-1-0-em-2017-e-fecha-ano-em-r-6-6-trilhoes.html>>

IPCS, International Programme on Chemical Safety. **ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 54**, 1986. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm>>

LARSON, T. et al. Ammonia in the Human Airways : Neutralization of Inspired Acid Sulfate Aerosols N- + v TB *. A. **Science**, v. 197, n. 4299, p. 161–164, 1977.

- LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Intrdução à Química da Atmosfera**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2009.
- MENG, Z. et al. Summertime ambient ammonia and its effects on ammonium aerosol in. **Science of the Total Environment, The**, v. 579, p. 1521–1530, 2017.
- MENG, Z. Y. et al. Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing , China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 6139–6151, 2011.
- PAULOT, F. et al. Ammonia emissions in the United States , European Union , and China derived by high-resolution inversion of ammonium wet deposition data: Interpretation with a new agricultural emissions inventory (MASAGE _ NH3). **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, p. 4343–4364, 2014.
- PHAN, N. et al. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 65, p. 177–185, 2013.
- RECHE, C. et al. Chemosphere Urban NH 3 levels and sources in six major Spanish cities. **Chemosphere**, v. 119, p. 769–777, 2015.
- SANTOS, L. H. M. et al. Analysis of atmospheric aerosol (PM 2.5) in Recife city , Brazil. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 2247, 2014.
- SARMAH, M. et al. Gaseous Emissions During the Coal Mining Activity and Neutralizing Capacity of Ammonium. **Water, Air, & Soil Pollution**, p. 4795–4800, 2012.
- SEGALIN, B. et al. A Black Carbon em Material Particulado nas Residências de Idosos na Região Metropolitana de São Paulo , Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, p. 311–318, 2016.
- SEINFELD, J. H.; WILEY, J. **ATMOSPHERIC From Air Pollution to Climate Change**, 2006.
- SICKLES, J. E.; SHADWICK, D. S. Biases in Clean Air Status and Trends Network filter pack results associated with sampling protocol. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4687–4698, 2002.
- UK, UNITED KINGDOM. **Clean Air Act**, 1956. Disponível em: <<http://www.legislation.gov.uk/ukpga/Eliz2/4-5/52/enacted>>
- UN, UNITED NATIONS. **LESSONS LEARNED FROM CUBATAO**, 1992. Disponível em: <<https://www.unmultimedia.org/avlibrary/asset/UNA0/UNA0200/>>
- VAN ZELM, R. et al. Regionalized life cycle impact assessment of air pollution on the global scale: Damage to human health and vegetation. **Atmospheric Environment**, v. 134, n. x, p. 129–137, 2016.

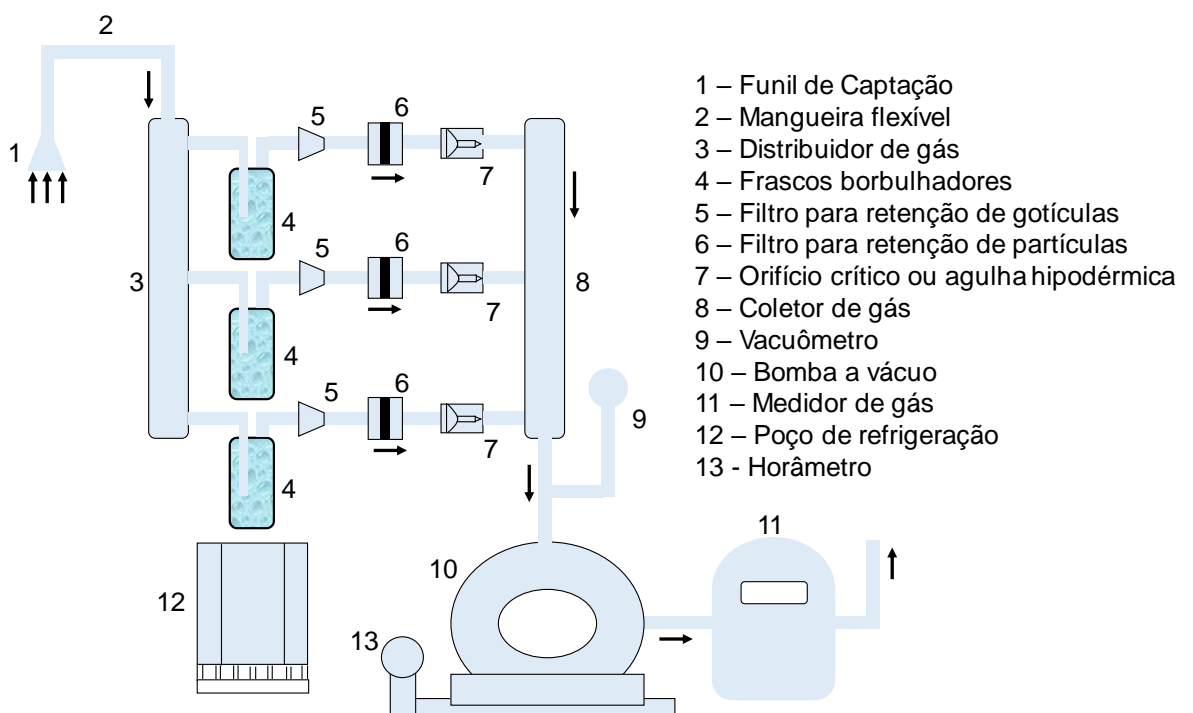
- VIEIRA-FILHO, M. S. **Compostos Nitrogenados na Atmosfera de São Paulo: Aspectos Ambientais e Termodinâmicos**, 2015.
- VIEIRA-FILHO, M. S. et al. Gas-phase ammonia and water-soluble ions in particulate matter analysis in an urban vehicular tunnel. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016.
- WANG, S. et al. Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China. **Nature Publishing Group**, n. October, p. 1–13, 2015.
- WEI, Z. et al. Collection efficiency of a midjet impinger for nanoparticles in the range of 3 e 100 nm. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 872–876, 2010.
- WEN, L. et al. Enhanced formation of fine particulate nitrate at a rural site on the North China Plain in summer: The important roles of ammonia and ozone. **Atmospheric Environment**, v. 101, p. 294–302, 2015.
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines for Europe**, 2000. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**, 2005. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?sequence=1>
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **7 million premature deaths annually linked to air pollution**, 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>>
- YOU, Y. et al. Atmospheric amines and ammonia measured with a chemical ionization mass spectrometer (CIMS). **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 12181–12194, 2014.
- ZBIERANOWSKI, A. L.; AHERNE, J. Ambient concentrations of atmospheric ammonia, nitrogen dioxide and nitric acid in an intensive agricultural region. **Atmospheric Environment**, v. 70, n. 2, p. 289–299, 2013.
- ZHANG, L. et al. Agricultural ammonia emissions in China: reconciling bottom-up and top-down estimates. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 339–355, 2018.
- ZHANG, Q. et al. Transboundary health impacts of transported global air pollution and international trade. **Nature Publishing Group**, v. 543, n. 7647, p. 705–709, 2017.
- ZHU, L. et al. Sources and Impacts of Atmospheric NH₃: Current Understanding and Frontiers for Modeling, Measurements, and Remote Sensing in North America. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 2, p. 95–116, 2015.

ANEXO I

O funcionamento do equipamento APV-TRIGÁS, este, apresentado na foto abaixo, é minuciosamente descrito, no presente anexo do trabalho.



O equipamento APV-TRIGÁS é composto por:



1 - Funil de captação – funil invertido de vidro borossilicato, com boca de 5 cm de diâmetro. Este funil representa o local onde ocorre a entrada de ar no equipamento APV-TRIGAS. O objetivo do mesmo, é reduzir a entrada de gotas d'água e/ou partículas grandes no equipamento.

Funil de captação



2 - Mangueira flexível: Feita de tygon, com 6,35 mm de diâmetro interno. Esta mangueira conecta o funil de captação ao distribuidor de gás, manifold de vidro borossilicato.

Mangueira flexível



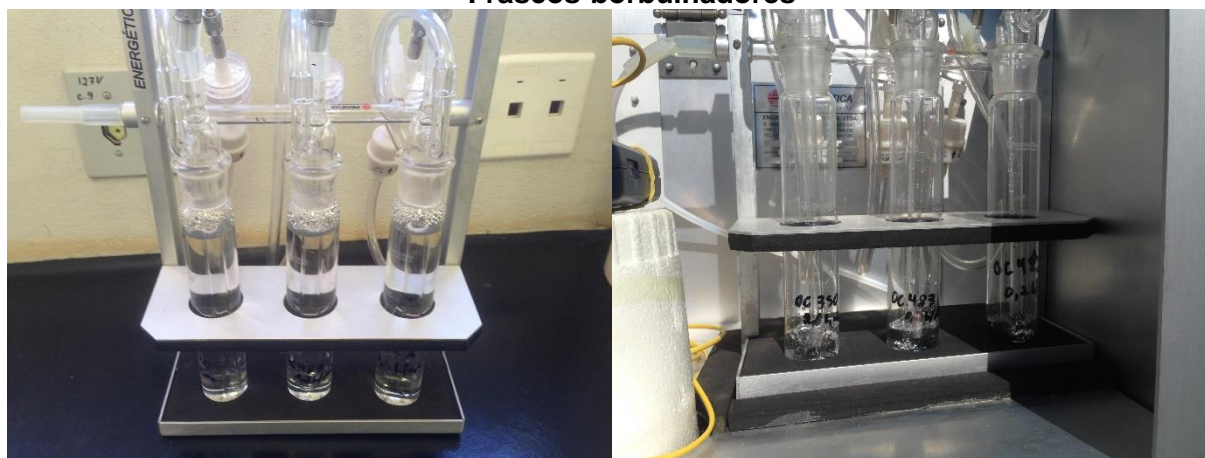
3 - Distribuidor de gás: manifold de vidro borossilicato, com 3 saídas. Divide o fluxo de ar que entra no equipamento em três partes, encaminhando cada fluxo ao seu respectivo frasco borbulhador.

Distribuidor de gás



4 - Frascos-borbulhadores: 3 conjuntos frasco-borbulhador de borossilicato 125 mL, equipados com tampa de polipropileno. Cada tampa é equipada com um tubo interno de vidro, de 8 mm de diâmetro externo, 6 mm de diâmetro interno, e aproximadamente 152 mm de comprimento, de tal forma a permitir um espaço de 6 mm, entre o final do tubo interno, e o fundo dos frascos borbulhadores. Os tubos borbulham o ar nos frascos borbulhadores, estes dotados das soluções absorvedoras de ácido sulfúrico, oxálico e cítrico, onde a amônia atmosférica fica retida, e o resto do ar continua a circular até o fim do trem de amostragem.

Frascos-borbulhadores



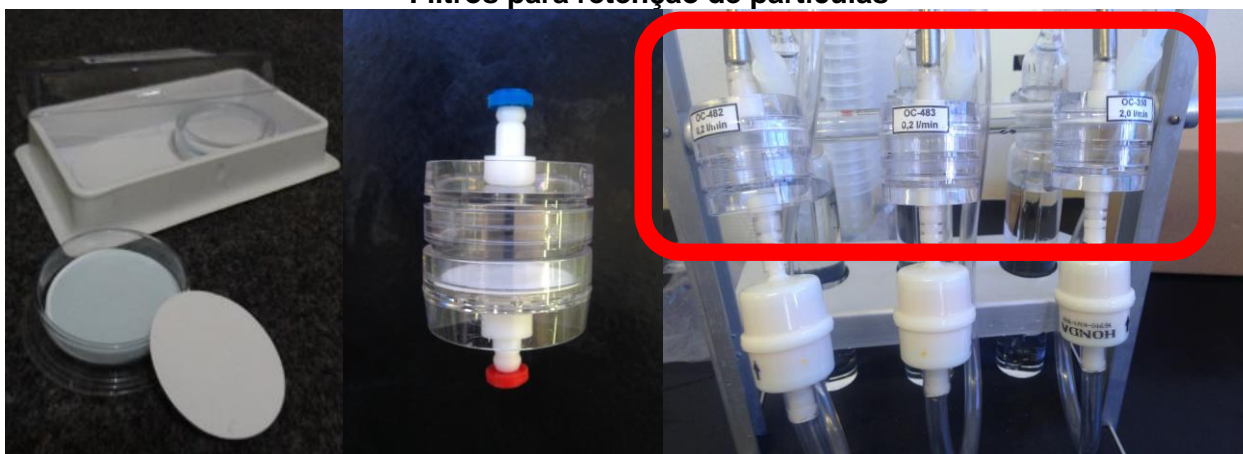
5 - Filtro para retenção de gotículas: 3 filtros da marca “HONDA” modelo 16910-KW1-900, do tipo usado em motor a gasolina de motocicletas, tendo como principal objetivo evitar o entupimento dos orifícios críticos.

Filtros para retenção de gotículas



6 - Filtro para retenção de partículas: 3 filtros de fibra-membrana, com 0,8 µm de porosidade e 37 mm de diâmetro, em porta-filtro de acrilonitrilo estireno. Seu principal objetivo também é de evitar o entupimento dos orifícios críticos ou agulhas hipodérmicas do equipamento.

Filtros para retenção de partículas



7 - Orifícios críticos: 3 agulhas hipodérmicas com vazões conhecidas denominadas “OC 350”, “OC 483” e “OC 482”. Estas agulhas classificam-se como um dos dispositivos mais importantes do APV-TRIGÁS, seu objetivo é limitar e controlar continuamente o fluxo de ar dentro dos frascos borbulhadores, ou seja, manter seu fluxo estável, sem variações de vazão, independente de flutuações de tensão na rede elétrica, ou na velocidade da bomba.

Para que a vazão nos frascos borbulhadores seja constante durante as amostragens, a condição de estabilidade do fluxo através das agulhas hipodérmicas, apresentada pela Equação 1, deve ser respeitada durante todos os monitoramentos (ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR, 2015).

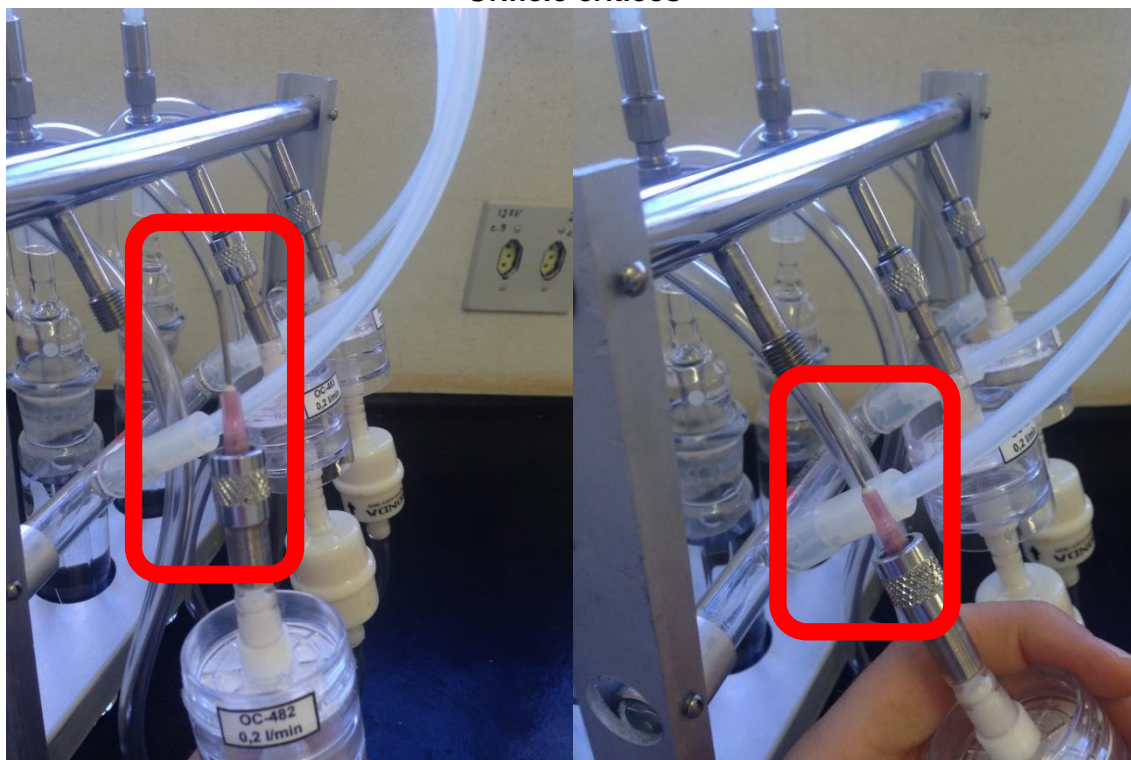
Condição para estabilidade do fluxo de ar através das agulhas hipodérmicas

$$P_g \geq 0,55 (P_b + 20,45)$$

- Em que: P_g = pressão no vacuômetro do aparelho, em mm Hg
 P_b = pressão atmosférica, em mm Hg

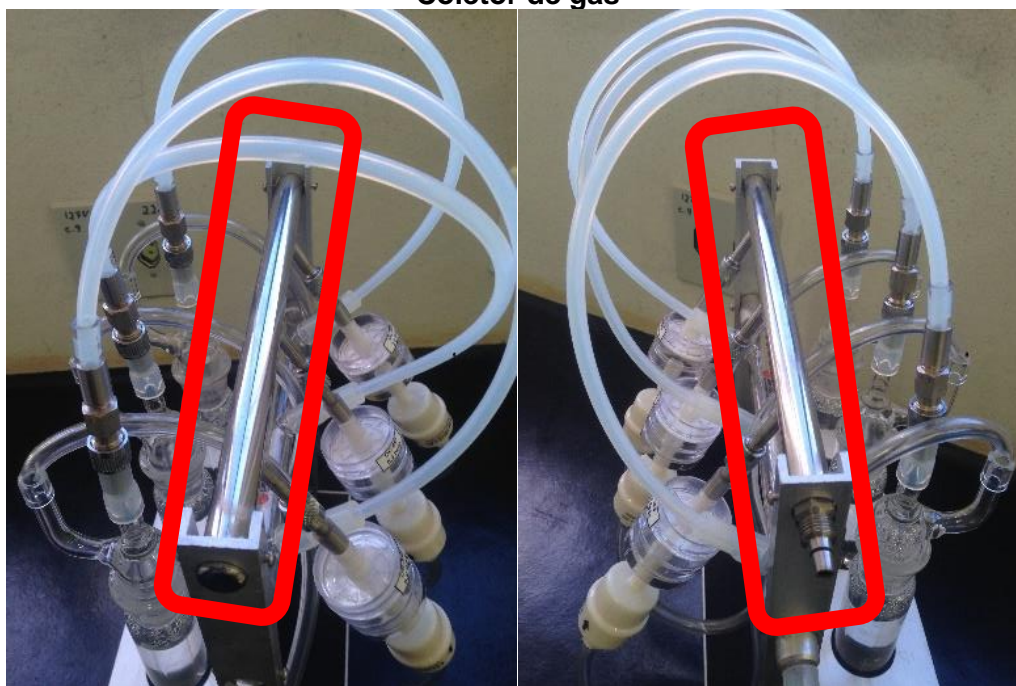
Sendo assim, a condição de estabilidade presente na Equação 1, foi verificada no início e fim de cada amostragem, com auxílio da estação meteorológica profissional WachtDog.

Orifício críticos



8 - Coletor de gás: manifold de inox, com 3 entradas e uma saída dotada de engate rápido. Este dispositivo reúne as três vazões paralelas, e envia este único fluxo de ar para a bomba a vácuo.

Coletor de gás



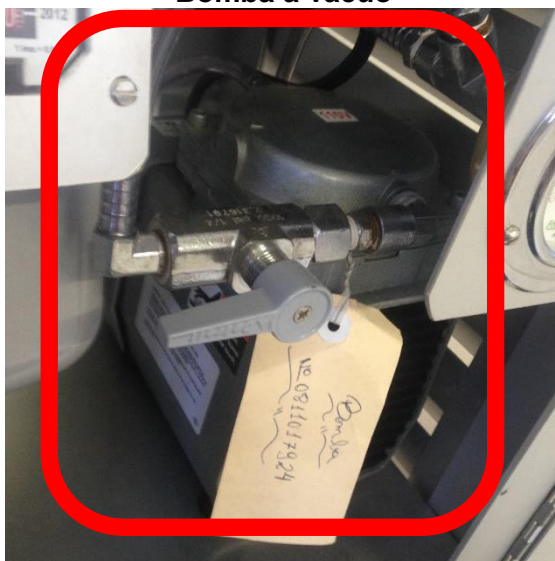
9 – Vacuômetro: graduado em escalas de 0 a 760 mm Hg. Este dispositivo auxilia na checagem das condições de estabilidade de fluxo das agulhas hipodérmicas durante a realização das amostragens.

Vacuômetro



10 - Bomba a vácuo: marca Gast, com 1/8 Hp, 120 V, monofásica, com vácuo máximo de 647 mm Hg, e deslocamento máximo de 30,5 l/min.

Bomba a vácuo



11 – Medidor de gás: gasômetro seco, com leitura mínima de 0,2 L. Este dispositivo tem o objetivo de verificar o volume total dos fluxos gasosos através dos orifícios críticos, durante a realização das amostragens. Deve-se levar em consideração que, pelo fato do gasômetro estar após a bomba, o ar que ele recebe é quente, podendo ocorrer um aumento de até 20 % na sua leitura (ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR, 2015).

Gasômetro ou medidor de gás



12 – Poço de refrigeração – Não utilizou-se o poço de refrigeração no presente projeto. Seu objetivo é realizar monitoramentos nos quais a amostra necessita ficar a baixas temperaturas. O mesmo é composto por: bomba de calor termoelétrica a estado sólido (módulo de refrigeração), isolamento térmico de poliestireno, aletas de alumínio e ventilador (dissipador), conversor de 120 Vca para 12 Vcc (retificadores) e termostato.

Poço de refrigeração



13 - Horâmetro: horâmetro eletromecânico, com resolução de 1/100 hora. Este é um dispositivo de suma importância para uma correta amostragem de gases utilizando o APV-TRIGÁS. Sua função é cronometrar o tempo real de funcionamento do aparelho durante as amostragens. Este horâmetro possui uma conexão direta com a bomba a vácuo do aparelho, sendo acionado

somente quando a bomba estiver em funcionamento, permitindo que tal dispositivo marque o tempo exato de cada amostragem.

Desta maneira, subtraindo-se os valores de leitura do horômetro finais pelos iniciais, obtém-se o tempo exato de funcionamento do APV-TRIGÁS para cada uma das 22 amostragens.

Horômetro



O equipamento também conta um timer digital, com precisão de 1 segundo, programável em toda semana. O objetivo deste timer é permitir que o equipamento ligue e/ou desligue automaticamente, sem a necessidade de um operador, de acordo com suas programações prévias.

Timer digital



ANEXO II

Pressão de vapor da água de acordo com a temperatura ambiente (Temp.)

Temp. °C	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
000	4,579	4,613	4,647	4,681	4,715	4,750	4,785	4,820	4,855	4,890
001	4,926	4,962	4,998	5,034	5,070	5,107	5,144	5,181	5,219	5,258
002	5,294	5,332	5,370	5,408	5,447	5,488	5,525	5,565	5,605	5,645
003	5,685	5,725	5,766	5,807	5,848	5,889	5,931	5,973	6,015	6,058
004	6,101	6,144	6,187	6,230	6,274	6,318	6,363	6,408	6,453	6,498
005	6,543	6,580	6,635	6,681	6,728	6,775	6,822	6,869	6,917	6,965
006	7,013	7,062	7,111	7,160	7,209	7,259	7,309	7,360	7,411	7,462
007	7,513	7,565	7,617	7,669	7,722	7,775	7,828	7,882	7,936	7,990
008	8,045	8,100	8,155	8,211	8,267	8,323	8,380	8,437	8,494	8,551
009	8,609	8,668	8,727	8,786	8,845	8,905	8,965	9,025	9,086	9,147
010	9,209	9,201	9,333	9,395	9,458	9,521	9,585	9,649	9,714	9,776
011	9,844	9,910	9,976	10,042	10,109	10,176	10,244	10,312	10,380	10,449
012	10,518	10,588	10,658	10,728	10,799	10,870	10,941	11,013	11,085	11,158
013	11,231	11,305	11,379	11,453	11,528	11,604	11,680	11,756	11,833	11,910
014	11,987	12,065	12,144	12,223	12,302	12,382	12,462	12,543	12,624	12,706
015	12,788	12,870	12,953	13,037	13,121	13,205	13,290	13,375	13,461	13,547
016	13,634	13,721	13,809	13,898	13,987	14,076	14,168	14,256	14,347	14,438
017	14,530	14,622	14,715	14,809	14,903	14,997	15,092	15,188	15,284	15,380
018	15,477	15,575	15,673	15,772	15,871	15,971	16,071	16,171	16,272	16,374
019	16,477	16,581	16,685	16,789	16,894	16,999	17,105	17,212	17,319	17,427
020	17,535	17,644	17,863	17,863	17,974	18,085	18,197	18,309	18,422	18,536
021	18,650	18,765	18,880	18,996	19,113	19,231	19,349	19,468	19,587	19,707
022	19,827	19,948	20,070	20,193	20,316	20,440	20,565	20,690	20,815	20,941
023	21,068	21,169	21,324	21,453	21,583	21,714	21,845	21,977	22,110	22,243
024	22,377	22,512	22,648	22,785	22,922	23,060	23,198	23,337	23,476	23,616
025	23,756	23,897	24,039	24,182	24,326	24,471	24,617	24,764	24,912	25,060
026	25,209	25,359	25,509	25,660	25,812	25,964	26,117	26,271	26,426	26,582
027	26,039	26,897	27,055	27,214	27,374	27,535	27,696	27,858	28,021	28,185
028	28,349	28,514	28,680	28,847	29,015	29,184	29,354	29,525	29,697	29,870
029	30,043	30,217	30,392	30,568	30,745	30,923	31,102	31,281	31,461	31,642
030	31,824	32,007	32,191	32,376	32,561	32,747	32,934	33,122	33,312	33,503
031	33,695	33,888	34,082	34,276	34,471	34,667	34,864	35,062	35,261	35,462
032	35,663	35,865	36,068	36,272	36,477	36,683	36,891	37,099	37,308	37,518
033	37,729	37,942	38,155	38,369	38,584	38,801	39,018	39,237	39,457	39,677
034	39,898	40,121	40,344	40,569	40,796	41,023	41,251	41,480	41,710	41,942

Temp. °C	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
035	42,175	42,409	42,644	42,880	43,117	43,355	43,595	43,836	44,078	44,320
036	44,563	44,808	45,054	45,301	45,549	45,799	46,050	46,302	46,556	46,811
037	47,067	47,342	47,582	47,841	48,102	48,364	48,627	48,891	49,157	49,424
038	49,692	49,961	50,231	50,502	50,774	51,048	51,323	51,600	51,879	51,160
039	52,442	52,725	53,009	53,294	53,580	53,867	54,156	54,446	54,737	55,030
040	55,342	55,810	55,910	56,210	56,510	56,810	57,110	57,410	57,720	58,030
041	58,340	58,650	58,960	59,270	59,580	59,900	60,220	60,540	60,860	61,180
042	61,500	61,820	62,140	62,470	62,800	63,130	63,460	63,790	64,120	64,460
043	64,800	65,140	65,480	65,820	66,160	66,510	66,860	67,210	67,560	67,910
044	68,260	68,610	68,970	69,330	69,690	70,050	70,410	70,770	71,140	71,510
045	71,880	72,250	72,620	72,990	73,360	73,740	74,120	74,500	74,880	75,260
046	75,650	76,040	76,430	76,820	77,210	77,600	78,000	78,400	78,800	79,200
047	79,600	80,000	80,410	80,820	81,230	81,640	82,050	82,460	82,870	83,920
048	83,710	84,130	84,990	84,990	85,420	85,850	86,580	86,710	87,140	87,580
049	88,020	88,460	89,340	89,340	89,790	90,240	90,690	91,140	91,590	92,050
050	92,510	97,200	102,090	107,200	112,510	118,040	123,800	129,820	136,080	142,600
060	149,380	156,430	163,770	171,380	179,310	187,540	196,090	204,960	214,170	223,730
070	233,700	243,900	254,600	265,700	277,200	289,100	301,400	314,100	327,300	341,000
080	355,100	369,700	384,900	400,600	416,800	433,600	450,900	468,700	487,100	506,100
090	525,760	527,760	529,770	531,780	535,820	535,820	537,860	539,900	541,950	544,000
091	546,050	548,110	550,180	552,260	556,440	556,440	558,530	560,640	562,750	564,870
092	566,990	569,120	571,260	573,400	577,710	577,710	579,870	582,040	584,220	586,410
093	588,600	590,800	593,000	595,210	599,660	599,660	601,890	604,130	606,380	608,640
094	610,900	613,170	615,440	617,720	620,010	622,310	624,610	626,920	629,240	631,570
095	633,900	636,240	638,590	640,940	643,670	645,670	648,050	650,430	652,820	655,220
096	657,920	660,030	662,450	664,880	667,310	689,750	672,200	674,660	677,120	679,690
097	682,070	684,550	687,040	689,540	692,050	694,570	697,100	698,630	702,170	704,710
098	707,270	709,830	712,400	714,980	717,560	720,150	722,750	725,360	727,980	730,610
099	733,240	735,880	738,530	741,180	743,850	746,520	749,200	751,890	754,580	757,290
100	760,000	762,720	785,450	768,190	770,930	773,680	776,440	779,220	782,000	784,780
101	787,570	790,370	793,180	796,000	798,820	801,660	804,500	807,350	801,210	813,080

Fonte:ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR, 2015

ANEXO III

Certificados de verificação dos volumes de deslocamento dos bolômetros utilizados no projeto



ENERGÉTICA
Qualidade do Ar

Energética Indústria e Comércio Ltda - Laboratório de Metrologia da Energética (LME)

Rua Gravataí nº 99, Jacaré - CEP: 20975-030 - Rio de Janeiro

Telefone: (21) 3797-9800 - Fax: (21) 2241-1354

site: www.energetica.ind.br

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DE BOLHÔMETRO

Número do certificado:	BOL-150-015/13	Data de emissão:	22/11/13	Número da TAG/AS:	429
				(uso interno)	

DADOS DO CLIENTE

Solicitante: Polux Comercial Ltda

Endereço: Rua Cônego Januário da Cunha Barbosa, 126 - Sb 03 - Uberaba, Curitiba - PR - CEP: 81530-480

Serviço: Calibração de bolômetro de 150 mL

IDENTIFICAÇÃO DO SISTEMA CALIBRADO

Equipamento: Bolômetro de vidro de 150 mL Identificação: **B150-051**

DADOS E CONDIÇÕES AMBIENTAIS DA CALIBRAÇÃO

Data de recebimento:	Material novo	Temperatura:	23,4 °C
Data da calibração:	22/11/13	Pressão:	752,4 mmHg
Local da calibração:	LME / ENERGÉTICA	Umidade:	39 %

NORMAS E PROCEDIMENTOS APLICADOS

- Método do Deslocamento Volumétrico Medido Gravimetricamente, contido na Seção 2.1.2 do Manual de Garantia da Qualidade da US EPA: "Test Method - Section 2.1 - Reference Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere - Pararosaniline Method" - EPA-600/4-77-027, Research Triangle Park, North Carolina, USA, Jan. 1987.
- Método Interno: IT-009 - Calibração do Cilindro de Bolômetro, revisão 01.

EQUIPAMENTOS E PADRÕES UTILIZADOS

Código	Equipamento	Data da calibração	Data de vencimento	Calibrado por	Número certificado	Rastreabilidade
BALA-001	Balança	09/07/13	09/07/14	SJS Serviços	0566/2013	RBC - CAL 0418
TER-008	TLV - Mercúrio	11/10/13	11/10/14	VISOMES	LV40490-13-R0	RBC - CAL 0127
BAR-005	Barômetro	23/07/13	23/07/14	CTJ	P-2599/13	RBC - CAL 0477
TH-001	Termohigrômetro Digital	14/03/13	14/03/14	LC Controls	C-106/004/13rev.1	RBC - CAL 0396

RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO

Medições	Temperatura da água (°C)	Peso da água (g)	Densidade da água (g/mL)	Volume de deslocamento (mL)
1	24,4	149,54	0,9972	149,96
2	24,1	149,25	0,9973	149,65
3	24,1	149,15	0,9973	149,55

NOTAS

- No resultado, o número após o símbolo \pm é o valor numérico da incerteza expandida U, que é baseada em incertezas padronizadas combinadas multiplicadas por um fator de abrangência k, que para uma distribuição t com V_{eff} graus de liberdade efetivos, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95,45%.
- As incertezas padrão de medição foram determinadas de acordo com a NIT-DICLA-021 - Expressão da Incerteza de Medição por Laboratório de Calibração - Inmetro.
- Este certificado é válido somente para o item calibrado e só deve ser reproduzido completo. Reprodução de partes requer aprovação escrita do Laboratório.

RESULTADO RELATADO

Volume indicado: **V = 150 mL**


Erro de medição: **E = 0,19 %**

Volume medido: **V_m = 149,72 ± 0,54 mL** (k=4,53 ; veff=2)

OPINIÕES, INTERPRETAÇÕES E INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Nenhuma.

CALIBRADO POR


Marcele Matoso Marvila
Executante do serviço

APROVADO POR


Rosângela Rita Serpa Rajoy
Ger. do Laboratório - CRQ RJ-03250900



ENERGÉTICA
Qualidade do Ar

Energética Indústria e Comércio Ltda - Laboratório de Metrologia da Energética (LME)

Rua Gravataí nº 99, Jacaré - CEP: 20975-030 - Rio de Janeiro

Telefone: (21) 3797-9800 - Fax: (21) 2241-1354

site: www.energetica.ind.br

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DE BOLHÔMETRO

Número do certificado:	BOL-500-019/13	Data de emissão:	22/11/13	Número da TAG/AS:	429
				(uso interno)	

DADOS DO CLIENTE

Solicitante:	Polux Comercial Ltda
Endereço:	Rua Cônego Januário da Cunha Barbosa, 126 - Sb 03 - Uberaba, Curitiba - PR - CEP: 81530-480
Serviço:	Calibração de bolhômetro de 500 mL

IDENTIFICAÇÃO DO SISTEMA CALIBRADO

Equipamento:	Bolhômetro de vidro de 500 mL	Identificação:	B500-055
--------------	-------------------------------	----------------	-----------------

DADOS E CONDIÇÕES AMBIENTAIS DA CALIBRAÇÃO

Data de recebimento:	Material novo	Temperatura:	23,6 °C
Data da calibração:	22/11/13	Pressão:	752,3 mmHg
Local da calibração:	LME / ENERGÉTICA	Umidade:	41 %

NORMAS E PROCEDIMENTOS APLICADOS

- Método do Deslocamento Volumétrico Medido Gravimetricamente, contido na Seção 2.1.2 do Manual de Garantia da Qualidade da US EPA: "Test Method - Section 2.1 - Reference Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere - Pararosaniline Method" - EPA-600/4-77-027, Research Triangle Park, North Carolina, USA, Jan. 1987.
- Método Interno: IT-009 - Calibração do Cilindro de Bolhômetro, revisão 01.

EQUIPAMENTOS E PADRÕES UTILIZADOS

Código	Equipamento	Data da calibração	Data de vencimento	Calibrado por	Número certificado	Rastreabilidade
BALA-001	Balança	09/07/13	09/07/14	SJS Serviços	0566/2013	RBC - CAL 0418
TER-008	TLV - Mercúrio	11/10/13	11/10/14	VISOMES	LV40490-13-R0	RBC - CAL 0127
BAR-005	Barômetro	23/07/13	23/07/14	CTJ	P-2599/13	RBC - CAL 0477
TH-001	Termohigrômetro Digital	14/03/13	14/03/14	LC Controls	C-106/004/13rev.1	RBC - CAL 0396

RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO

Medições	Temperatura da água (°C)	Peso da água (g)	Densidade da água (g/mL)	Volume de deslocamento (mL)
1	25,1	499,17	0,9971	500,64
2	25,0	499,10	0,9971	500,56
3	24,7	499,22	0,9972	500,64

NOTAS

- No resultado, o número após o símbolo \pm é o valor numérico da incerteza expandida U, que é baseada em incertezas padronizadas combinadas multiplicadas por um fator de abrangência k, que para uma distribuição t com V_{eff} graus de liberdade efetivos, corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95,45%.
- As incertezas padrão de medição foram determinadas de acordo com a NIT-DICLA-021 - Expressão da Incerteza de Medição por Laboratório de Calibração - Inmetro.
- Este certificado é válido somente para o item calibrado e só deve ser reproduzido completo. Reprodução de partes requer aprovação escrita do Laboratório.

RESULTADO RELATADO

Volume indicado: $V = 500 \text{ mL}$

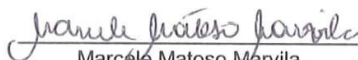
Erro de medição: $E = -0,12 \%$

Volume medido: $V_m = 500,62 \pm 0,12 \text{ mL}$ (k=2,43 ; $v_{eff}=7$)

OPINIÕES, INTERPRETAÇÕES E INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Nenhuma.

CALIBRADO POR


Marcéle Matoso Marvila
Executante do serviço

APROVADO POR


Rosângela Rita Serpa Rajoy
Ger. do Laboratório - CRQ RJ-03250900

ANEXO IX

Tempo de amostragem medido pelo horômetro – Am 01 a Am 22

	Inicial	Final	Tempo total da amostragem medido (h)	Tempo total da amostragem medido (min)
Am 01	29,34	31,34	2	120
Am 02	31,34	33,34	2	120
Am 03	33,34	35,34	2	120
Am 04	35,34	37,34	2	120
Am 05	37,34	39,34	2	120
Am 06	39,34	41,34	2	120
Am 07	41,34	42,34	1	60
Am 08	42,34	43,34	1	60
Am 09	43,34	44,34	1	60
Am 10	44,34	45,34	1	60
Am 11	45,34	46,34	1	60
Am 12	46,34	47,34	1	60
Am 13	47,34	48,34	1	60
Am 14	48,34	49,34	1	60
Am 15	49,34	50,34	1	60
Am 16	50,34	51,34	1	60
Am 17	53,02	55,02	2	120
Am 18	55,02	57,02	2	120
Am 19	57,02	59,02	2	120
Am 20	59,02	61,02	2	120
Am 21	61,02	63,02	2	120
Am 22	63,02	65,02	2	120