



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DANILO ANTONIO GIAROLA

**“ESTUDO SOBRE AMOSTRAGEM DE NH₃ ATMOSFÉRICA
UTILIZANDO O COMPÓSITO SÍO₂/ZnO₂/FOSFATO”**

DANILO ANTONIO GIAROLA

**“ESTUDO SOBRE AMOSTRAGEM DE NH₃ ATMOSFÉRICA
UTILIZANDO O COMPÓSITO SÍO₂/ZnO₂/FOSFATO”**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Maria Cristina Solci
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da
Silva Alfaya

Londrina
2009

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G435e Giarola, Danilo Antonio.

“Estudo sobre amostragem de NH₃ atmosférica utilizado o compósito SiO₂/ZrO₂/fosfato” / Danilo Antonio Giarola. - Londrina, 2009. 86 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Co-orientador: Antonio Alberto da Silva Alfaya.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Amônia -Concentração - Teses.

CDU 543

DANILO ANTONIO GIAROLA

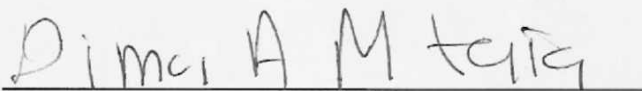
**“ESTUDO SOBRE AMOSTRAGEM DE NH₃ ATMOSFÉRICA
UTILIZANDO O COMPÓSITO SÍO₂/ZnO₂/FOSFATO”**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Cláudio Celestino de Oliveira - UEM



Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia - UEL



Prof. Dra. Maria Cristina Solci - UEL

Londrina, 31 de março de 2009

Aos meus irmãos Marcus e Marcelo,
À Tia Antonia e Tia Cida. Aos meus
pais Antonio e Lícia.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À Professora Dra. Maria Cristina Solci pela amizade, pela orientação e conhecimentos transmitidos.

Ao Professor Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya, pela co-orientação e pelo material de estudo disponibilizado.

Ao Professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, pela possibilidade de trabalho em colaboração nas análises eletroquímicas, e disponibilização do laboratório de pesquisa LEMA .

Ao Vitor, amigo e companheiro pela contribuição nas análises eletroquímicas, e disponibilidade nos muitos finais de semana.

Aos amigos do laboratório LEMA: Arnaldo, Eduardo e Marcelo (Xexeu).

À Adriana, Marta, Carlos pela ajuda, amizade e convivência no laboratório LACA.

Ao Ms. Jurandir (Didi), por nossa amizade e colaboração.

Aos amigos da Turma de Mestrado de 2007-2009.

À Luciana, por todas as horas de convívio, pelas conversas infindáveis, pela amizade incondicional.

Ao Iuri (Cowboy), amigo que fiz no primeiro dia de seleção para o Mestrado, pela força, companheirismo e ajuda com as figuras deste trabalho.

À Raquel pela ajuda.

Aos amigos: Thayssa, Valmor e Marly, Matheus, Flávia, Sharlene, Carol, Rejane, Jair e Magali, Beth, Bruno, Tânia e Toco, Zé e Cris, Franciele (Pêre), Daniel Lira, Alexandre, Soeli e Paulo, Rosângela, Vilma, Marle e Zé, Cláudia, Mirela, Nanda, Paulinho e Selma, Clarinha, Selma, Sílvia por toda compreensão, apoio, e ajuda.

Aos colegas do Departamento de Química da UEL, pelo convívio e amizade.

"Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre ombros de gigantes"

Isaac Newton

GIAROLA, Danilo Antonio. **Estudo sobre amostragem de NH₃ atmosférica utilizando o composto SiO₂/ZrO₂/fosfato**. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

A amônia é um gás incolor à temperatura ambiente, que possui um odor extremamente forte e é consideravelmente mais leve que o ar. Diversas são as fontes de amônia para a atmosfera e estudos mostram que a maior delas é a decomposição de materiais orgânicos e dejetos de animais. Devido às suas diversas propriedades, a amônia apresenta vasta aplicação, como na fabricação de fertilizantes, como agente neutralizador na indústria do petróleo e como gás de refrigeração em sistemas industriais. Em ambientes fechados, causa danos à saúde humana e de animais. Em instalações avícolas, comporta-se como gás altamente irritante para as aves, devido à sua ação, causando estresse às aves, o que leva à perda de peso, podendo até provocar a morte. Muitos materiais possuem capacidade de adsorção de espécies químicas e são utilizados na amostragem de espécies atmosféricas. O composto SiO₂/ZrO₂/Fosfato (SPZ) foi utilizado devido à sua característica peculiar em adsorver quantidades estequiométricas de amônia gasosa muito rapidamente à pressão atmosférica. Neste estudo, empregou-se a geração de atmosfera padrão de amônia através de tubo de permeação, para verificar a eficiência adsorviva do composto SPZ. A quantificação foi realizada através dos métodos gravimétrico, espectrofotométrico e eletroquímico. Vários parâmetros foram estudados de modo a se obter a melhor eficiência adsorviva do SPZ. Desta forma, optou-se por utilizar tubos de 7 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, recheados de SPZ, bem como vazão de gás de arraste de 36 L h⁻¹. A eficiência de adsorção do composto SPZ foi de 60%, durante um tempo de amostragem de 5 minutos. Como resultado, obteve-se um valor de 0,79 ppm de amônia em instalação avícola.

Palavras-chaves: Amônia. Atmosfera padrão. Composto SiO₂/ZrO₂/fosfato (SPZ).

GIAROLA, Danilo Antonio. **Study on sampling of atmospheric NH₃ using the composite SiO₂/ZrO₂/fosfato**. 2009. 86f. Dissertation (Master's in Chemistry of Natural Resources) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

The ammonia is a colorless gas at room temperature, which has an extremely strong odor and is considerably lighter than air. There are several sources of ammonia to the atmosphere and studies show that most of them come from the decomposition of organic materials and the waste of animals. Due to its various properties, the ammonia presents a wide application and it is used in the manufacture of fertilizers, as a neutralizer agent in the oil industry and as a cooling gas in industrial systems. Indoors, it causes damage to the human health and to animals. In poultry facilities, the ammonia behaves as a gas highly irritating to the birds because of its action, causing stress to the birds, which leads them to a weight loss or even to death. Many materials are capable of adsorption of chemical species and are used for sampling of atmospheric species. The composite SiO₂/ZrO₂/Fosfate (SPZ) was used due to its special characteristic of adsorbating stoichiometric quantities of ammonia gas at atmospheric pressure very quickly. This study used the generation of standard ammonia atmosphere through permeation tube, in order to check the adsorptive efficiency of the composite SPZ. The quantification was performed by gravimetric, spectrophotometric and electrochemical methods. Several parameters were studied in order to obtain the best adsorptive efficiency of the SPZ. Thus, we opted to use tubes of 7 cm in length and 0.3 cm in internal diameter, filled with SPZ, and a carrier gas flow of 36 L h⁻¹. The efficiency of adsorption of the composite SPZ was 60%, during a sampling time of 5 minutes. As a result, we obtained a value of 0.79 ppm of ammonia in poultry facilities.

Keywords: Ammonia. Standard atmosphere. Composite SiO₂/ZrO₂/fosfate (SPZ).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Energia livre padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$ / kJ mol^{-1}) de espécies nitrogenadas de interesse natural em função do número de oxidação (nox) desse elemento (CHASE, 1985)20
- Figura 2** – Diagrama de Ellingham, $\Delta_f G = f(T)$, para a formação da amônia, a partir dos elementos, a diversas pressões (SIMONI & CHAGAS, 2005)22
- Figura 3** – Estrutura de uma molécula de amônia (RODRIGUEZ, 2007)24
- Figura 4** – Reação de formação do Compósito SPZ, suportado sob sílica gel (ALFAYA, 2000).....30
- Figura 5** – Amônia adsorvida como amônio, ligada aos grupos fosfatos do SPZ, suportado em sílica gel, em relação estequiométrica32
- Figura 6** – Unidade de geração de gases: Frasco termostaticado e tudo com tampa de rosca para acomodação da membrana de permeação (SOLCI, 1992).....37
- Figura 7** – Montagem para geração de atmosfera padrão de amônia38
- Figura 8** – Mecanismo reacional de formação do indofenol, segundo a Reação de Berthelot (SEARLE, 1984).....41
- Figura 9** – Curva de calibração para determinação de NH_3 , em H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por espectrofotometria (Método de Berthelot modificado, $\lambda = 694 \text{ nm}$) ($R^2 = 0,9998$, $y = 0,012x - 0,00248$).....46
- Figura 10** – Voltamograma cíclico para o filme de polipirrol dopado com DBSA, para solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em velocidade de 20 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-1,0$ a $0,5 \text{ V}$ 51
- Figura 11** – Voltamograma cíclico para o filme de polipirrol dopado com DBSA, para solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ 52
- Figura 12** – Curva de calibração para análise de NH_3 , por voltametria cíclica, utilizando eletrodo modificado de PPy dopado com DBSA. ($R^2 = 0,997$, $y = 0,028x - 1,276 \cdot 10^4$).....53
- Figura 13** – Espectros na região do infravermelho do óxido na presença de NH_3 adsorvida e após a dessorção, obtidos de pastilhas

de KBr a 1% (em massa), em intervalo de comprimento de
onda de 4000 a 2800 cm^{-1} 59

Figura 14 – Espectros na região do infravermelho do óxido na presença
de NH_3 adsorvida e após a dessorção, obtidos de pastilhas
de KBr a 1% (em massa), em intervalo de comprimento de
onda de 2000 a 800 cm^{-1} 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica, em Teragrama ano ¹ (FÉLIX & CARDOSO, 2004.)	25
Tabela 2 – Valores de capacidade de adsorção de amônia gasosa (CAA) para compósitos SPZ, tratados e não tratados termicamente (ALFAYA, 2000).....	31
Tabela 3 – Relação entre tempo, quantidade de amônia gerada e taxa de permeação, obtidos através do método gravimétrico	40
Tabela 4 – Volumes de reagentes e ordem de adição dos mesmos no preparo de padrões e amostras para análise de amônia por espectrofotometria molecular (método de Berthelot Modificado, em cubeta de 1 cm e $\lambda = 694$ nm)	46
Tabela 5 – Quantidade de amônia coletada para 1 minuto de amostragem, em 5 mL de solução 0,01 mol L ⁻¹ de H ₃ PO ₄ como solução absorvente e posterior determinação pelo método espectrofotométrico	47
Tabela 6 – Quantidade de amônia determinada pelo método eletroquímico, em 1 minuto de amostragem, coletada em 5 mL de solução H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	54
Tabela 7 – Taxa de permeação da amônia em diferentes vazões de gás de arraste, determinada pelo método espectrofotométrico, coletada em 5 mL de solução H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	54
Tabela 8 – Quantidade de amônia determinada pelo método espectrofotométrico e eletroquímico, em diferentes tempo, coletada em 5 mL solução H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	55
Tabela 9 – Quantidade de NH ₃ determinada por gravimetria, em diferentes tempos de amostragem.	60
Tabela 10 – Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 9 L h ⁻¹ , em tubo de teflon de 7,5 cm, em 5 mL de solução H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	61

Tabela 11 –Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 2 L h ⁻¹ , em tubo de teflon de 7,5 cm, em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	62
Tabela 12 –Quantidade de NH ₃ determinada gravimetricamente, em diferentes tempos de amostragem	63
Tabela 13 –Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 9 L h ⁻¹ , em tubo de teflon de 3 cm, em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	63
Tabela 14 –Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 2 L h ⁻¹ , em tubo de teflon de 3 cm, em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	64
Tabela 15 –Quantidade de NH ₃ determinada gravimetricamente para coleta para vazão de 1 L h ⁻¹ de gás de arraste.....	65
Tabela 16 –Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 1 L h ⁻¹ , em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	65
Tabela 17 –Quantidade de NH ₃ determinada gravimetricamente para coleta para vazão de 2 L h ⁻¹ de gás de arraste.....	66
Tabela 18 –Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 2 L h ⁻¹ , em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	67
Tabela 19 –Quantidade de NH ₃ produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 9 L h " de gás de arraste	68
Tabela 20 –Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 9 L h ⁻¹ , em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	68

Tabela 21 –Quantidade de NH ₃ produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 15 L h ⁻¹ de arraste	69
Tabela 22 –Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 15 L h ⁻¹ , em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	70
Tabela 23 –Quantidade de NH ₃ produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 36 L h ⁻¹ de gas de arraste	70
Tabela 24 –Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 36 L h ⁻¹ , em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	71
Tabela 25 –Quantidade de NH ₃ produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 62 L h ⁻¹ de gás de arraste	71
Tabela 26 –Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH ₃ gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 62 L h ⁻¹ , em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	72
Tabela 27 –Porcentagem de adsorção do CPZ em diferentes vazões de gás de arraste.....	73
Tabela 28 –Concentração de NH ₃ quantificada no interior da granja de frangos de corte, pelo método espectrofotométrico, na vazão de 36 L h ⁻¹ , em frasco borbulhador contendo 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	74
Tabela 29 –Concentração de NH ₃ quantificada no interior da granja de frangos de corte, pelo método espectrofotométrico, vazão de 36 L h ⁻¹ , com tubo recheado com SPZ, em 5 mL de solução adsorvente de H ₃ PO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	75
Tabela 30 –Média das concentrações de amônia encontradas para tempos de 5, 10 e 15 minutos, através de frasco borbulhador, em instalação avícola	85

Tabela 31 –Quantidade de NH ₃ adsorvida pelo compósito SPZ, em 5 minutos de amostragem em granja de frango de corte, para fluxos de ar de 36 L.h ⁻¹	85
Tabela 32 –Quantidade de NH ₃ adsorvida pelo compósito SPZ, em 10 minutos de amostragem em granja de frango de corte, para fluxos de ar de 36 L.h ⁻¹	86
Tabela 33 –Quantidade de NH ₃ adsorvida pelo compósito SPZ, em 15 minutos de amostragem em granja de frango de corte, para fluxos de ar de 36 L.h ⁻¹	86

SUMÁRIO

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO E OBJETIVOS	18
AMÔNIA NA ATMOSFERA, AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO	19
I.1 A Química do Nitrogênio.....	20
I.2 A Amônia	22
I.2.1 Estrutura Química da Amônia	24
I.3 Fontes e Comportamento da Amônia (NH ₃) na Atmosfera	24
I.4 Amônia e instalações avícolas.....	27
I.5 Adsorvente para amostragem de amônia atmosférica	28
I.5.1 Características do adsorvente SPZ.....	29
I.6 Amostragem	32
INVESTIGAÇÃO SOBRE AMOSTRAGEM DE AMÔNIA NA ATMOSFERA: GERAÇÃO DE NH₃ ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO	34
II Geração de atmosfera padrão.....	35
II.1 Geração de atmosfera padrão por permeação em tubo selado com teflon	36
II.2 Geração de atmosfera padrão de amônia	37
II.3 Padronização da fonte de amônia	38
II.3.1 Construção da instalação para a determinação da taxa de permeação.....	38
II.3.2 Metodologias para a quantificação da taxa de permeação da amônia.....	39
II.3.2.1 Determinação gravimétrica.....	39
II.3.2.2 Determinação espectrofotométrica de amônia	40
II.3.2.2.1 Reação de Berthelot Modificada	40
II.3.2.2.2 Determinação da amônia pelo método de Berthelot modificado..	42
II.3.2.2.3 Reagentes e vidraria para análise de amônia	
] [Espectrofotometria	43
II.3.2.2.4 Preparo de soluções para doseamento do hipoclorito de	
• 5% Á Determinação de cloro ativo.....	43
II.3.2.2.5 Preparo de soluções para determinação da amônia.....	44
II.3.2.2.6 Curva de calibração e limite de detecção.....	45

II.3.2.2.7	Determinação espectrofotométrica da taxa de permeação de amônia	47
II.3.2.3	Determinação Eletroquímica.....	48
II.3.2.3.1	Eletrodos de polipirrol dopados com DBSA	48
II.3.2.3.2	Reagentes e vidraria para análise de amônia em eletrodos modificados com polipirrol (PPy).....	49
II.3.2.3.3	– Preparação dos filmes de poliméricos	50
II.3.2.3.4	Voltametria cíclica	50
II.3.2.3.5	Curva de calibração e limite de detecção.....	51
II.3.2.3.6	Determinação eletroquímica da taxa de permeação da amônia ..	53
II.3.3	Estabilidade da taxa de permeação	54
II.3.4	Comparação entre as determinações espectrofotométricas e eletroquímicas.....	55

INVESTIGAÇÃO SOBRE AMOSTRAGEM DE AMÔNIA NA

ATMOSFERA UTILIZANDO O COMPÓSITO SiO₂/ZrO₂/FOSFATO.....

III.1	Determinação da quantidade de NH ₃ adsorvida pelo SPZ	60
III.1.1	Variação do comprimento do tubo de teflon recheado com o compósito SPZ	60
III.1.1.1	Tubo de teflon de 7,5 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, recheado com o compósito SPZ.....	60
III.1.1.2	Tubo de teflon de 3 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro interno, recheado com o compósito SPZ.....	62
III.1.2	Influência da vazão do gás de arraste na adsorção do compósito SPZ..	65
III.1.2.1	Influência da vazão do gás de arraste de 1 L.h ⁻¹	65
III.1.2.2	Influência da vazão do gás de arraste de 2 L.h ⁻¹	66
III.1.2.3	- Influência da vazão do gás de arraste de 9 L.h ⁻¹	67
III.1.2.4	Influência do fluxo do gás de arraste de 15 L.h ⁻¹	69
III.1.2.5	Influência da vazão do gás de arraste de 36 L.h ⁻¹	70
III.1.2.6	- Influência da vazão do gás de arraste de 62 L.h ⁻¹	71
III.1.3	Relação entre porcentagem de adsorção e a influência da variação da vazão do gás em 1, 2, 9, 15, 36 e 62 L.h ⁻¹	73

III.2 Determinação de NH ₃ em ambiente avícola: amostragem em Granja de de frango de corte.....	74
III.2.1 Amostragem de NH ₃ com tubo adsorvente comparada à amostragem com tubo borbulhador.....	74
CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS.....	77
ANEXOS	85

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está estruturado em três capítulos, conclusão, referências e anexos.

No Capítulo I é descrito a química da amônia, seu elemento precursor - nitrogênio, bem como as propriedades físicas, fontes, sorvedouros, comportamento na atmosfera e em instalações avícolas. São várias as considerações sobre o composto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SPZ), adsorvente de amônia e um dos focos de estudo deste trabalho, suas características e amostragem.

No segundo capítulo é descrito o processo de geração padrão de atmosfera de NH_3 , todas as etapas para a montagem da instalação geradora. É apresentado um pequeno relato sobre os métodos gravimétrico, espectrofotométrico e eletroquímico utilizados para quantificar a NH_3 gerada em atmosfera padrão bem a comparação entre estes métodos.

No capítulo III é abordada a investigação sobre amostragem de amônia em atmosfera padrão utilizando o composto SPZ, bem como, a influência de vários parâmetros de modo a se aperfeiçoar o sistema de amostragem para posterior amostragem em instalações avícolas.

Em seguida são apresentadas as conclusões, referências e anexos.

OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivos:

- Gerar padrão gasoso de amônia por meio de permeação através de tudo selado com teflon;
- Construir um sensor de amônia, utilizando o composto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ como adsorvente.
- Quantificar NH_3 em instalações avícolas.

Primeira Parte

AMÔNIA NA ATMOSFERA, AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO

I.1 A Química do Nitrogênio

O nitrogênio, elemento de número atômico 7 e massa molar relativa 14,007, é o principal componente da atmosfera (78,0%), porém encontra-se em quantidades menores na litosfera e na hidrosfera (EMSLEY, 1998).

Chase et al. (1985) em seus estudos resume, na [Figura 01](#), alguns aspectos da química do nitrogênio, levando em consideração apenas as espécies de interesse natural, inclusive a amônia. Na abscissa está representado o número de oxidação (*nox*) do nitrogênio e na ordenada, a energia livre de formação da espécie química, ΔfG^\ominus , (à pressão padrão $p^\ominus = 0,1$ MPa e temperatura $T = 298,15$ K), em relação aos elementos em sua forma alotrópica mais estável.

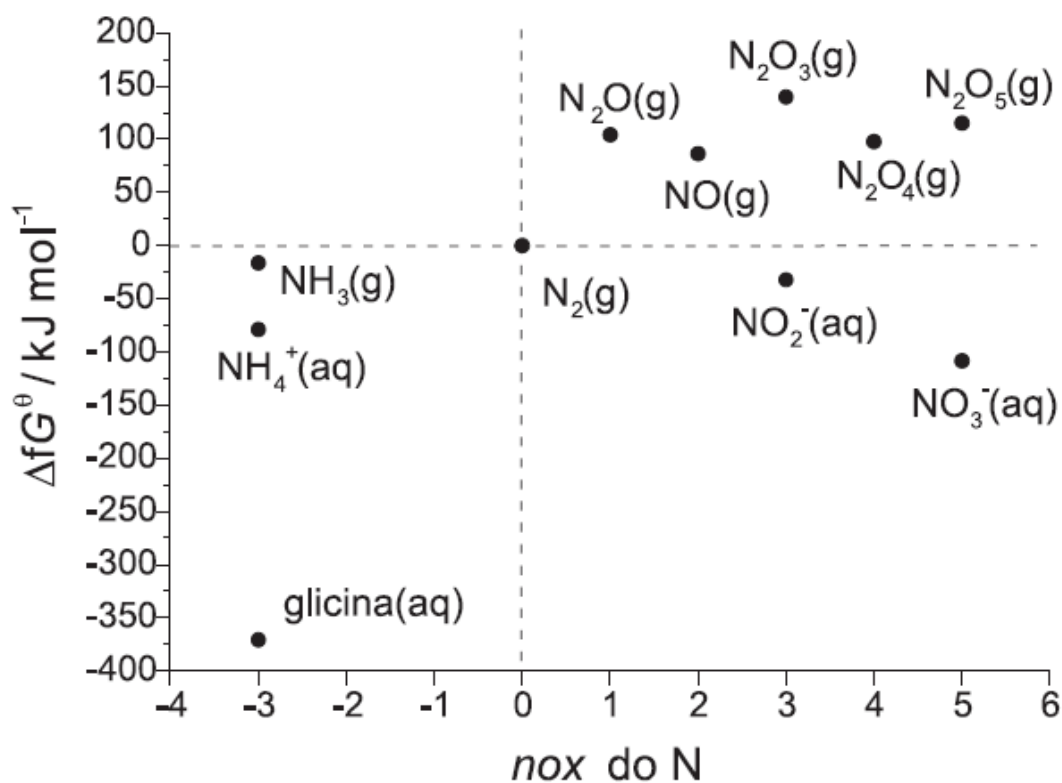


Figura 1. Energia livre padrão de formação ($\Delta fG^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$) de espécies nitrogenadas de interesse natural em função do número de oxidação (*nox*) desse elemento (CHASE, 1985).

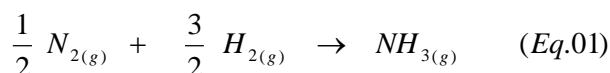
Nos pontos de valor nulo passam duas retas tracejadas que se cruzaram no dinitrogênio, $N_2(g)$, ($nox = 0$ e $\Delta fG^q = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$), dividindo o plano em quatro partes.

No quadrante superior direito estão os óxidos de nitrogênio (N_xO_y), todos com $nox > 0$ e $\Delta fG^q > 0$. O valor desta última grandeza indica que todos os óxidos são menos estáveis, termodinamicamente, que seus elementos formadores $N_2(g)$ e $O_2(g)$ nas condições indicadas.

No quadrante direito inferior estão os ânions nitrato, $NO_3^-(aq)$ e nitrito, $NO_2^-(aq)$, ambos em solução aquosa diluída e apresentam $\Delta fG^q < 0$, ou seja, são mais estáveis que seus elementos formadores.

No quadrante inferior esquerdo estão as formas reduzidas do N, $nox < 0$, todas elas mais estáveis que os elementos formadores. Os ânions, em meio aquoso, são mais estáveis, porém são facilmente assimilados e metabolizados por seres vivos (bactérias ou plantas). Assim também as espécies reduzidas, inclusive o $NH_3(g)$ que facilmente se dissolvem na água (CHAGAS, 2007). A espécie mais abundante é sem dúvida o $N_2(g)$, justamente pela sua pouca reatividade química. A molécula do dinitrogênio apresenta uma tripla ligação muito forte. Para sua cisão são necessários $945,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ nas condições ambientes (EMSLEY, 1998). Reações do dinitrogênio vão requerer entalpias de ativação desta ordem de grandeza, ou seja, valores de energia elevados para romper a tripla ligação, daí a dificuldade de se transformar esta espécie nas outras. Apesar de sua abundância na atmosfera, a inércia química do $N_2(g)$ faz com que os nutrientes com esse elemento acabem sendo o gargalo mencionado acima.

A formação da amônia a partir dos elementos, assim representada:



é uma reação exotérmica, ou seja, $\Delta fH^q = - 45,898 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $298,15 \text{ K}$ e, nesta mesma temperatura é termodinamicamente favorecida: $\Delta fG^q = - 16,367 \text{ kJ mol}^{-1}$. Simoni e Chagas (2005) apresenta na Figura 02 um diagrama de Ellingham ($\Delta fG^q(p) = f(T)$) para este sistema à pressão padrão ($p^q = 0,1 \text{ MPa}$) e às pressões de 1, 10 e 30 MPa, considerando o sistema ideal. Nota-se que à pressão padrão $\Delta fG^q = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (constante de equilíbrio de formação $Kf = 1$) a cerca de 450 K ; acima desta temperatura o equilíbrio estará deslocado para a esquerda e abaixo, o equilíbrio seria favorável à formação da amônia. Com o aumento da pressão, o equilíbrio se desloca para a direita, no sentido da contração do volume (Princípio de

Le Chatelier, $\Delta fV^q = -V^q(\text{g, ideal}) = RT / p^q$. A 600 K a reação é desfavorável à pressão padrão ($\Delta fG^q > 0$), porém favorável a $p = 10$ e 30 MPa ($\Delta fG < 0$). Como será descrito abaixo, a epopéia da síntese da amônia começou com o estabelecer destas propriedades termodinâmicas em um sistema inerte.

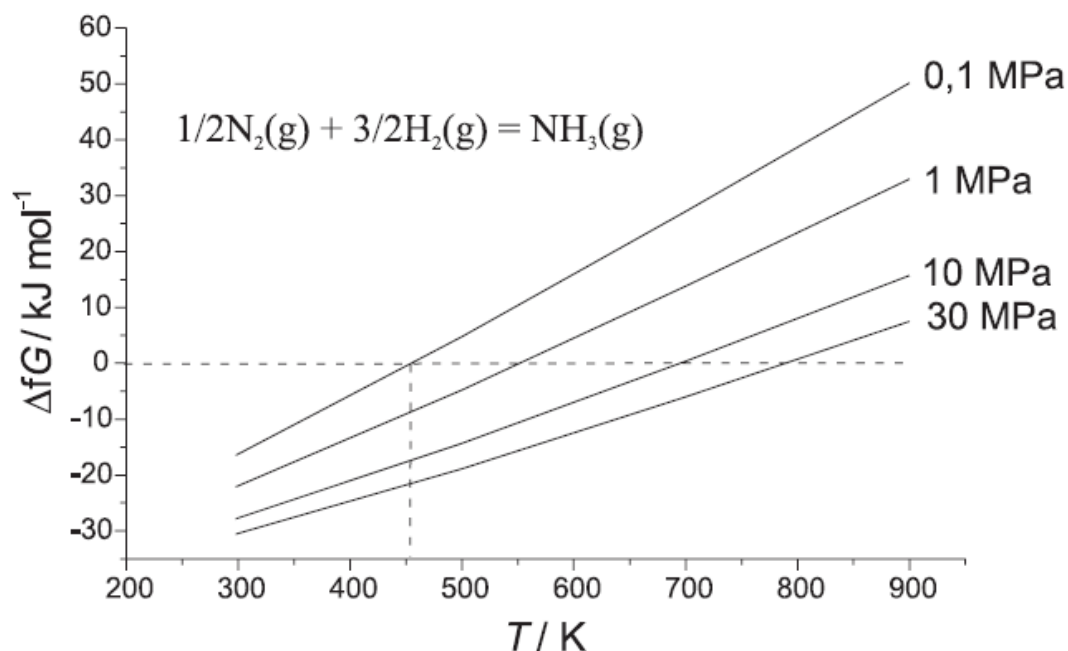


Figura 2. Diagrama de Ellingham, $\Delta fG = f(T)$, para a formação da amônia, a partir dos elementos, a diversas pressões (SIMONI & CHAGAS, 2005).

1.2 A Amônia

A amônia é um gás incolor a temperatura ambiente, que possui um odor extremamente forte e é consideravelmente mais leve que o ar (densidade relativa ao ar, 0,5963). Apresenta pontos de fusão e ebulição de $-77,7$ °C e $33,35$ °C, respectivamente, e é bastante solúvel em água, pois a 20 °C e 1 atmosfera, um volume de água dissolve 702 volumes de amônia, resultando em uma solução alcalina. Apesar disso, pode ser facilmente removida da água levando-se esta à fervura (LIDE, 2009). No estado líquido, é um dos solventes que mais tem sido usado para o estudo de reações químicas, sendo encontrada comercialmente

disponível em solução aquosa de 15 mol L^{-1} (28% m/v), com a denominação de amoníaco (BARROS, 1992).

Devido às suas diversas propriedades, a amônia apresenta vasta aplicação, dentre as quais destacam-se o uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes (ERISMAN, 2007), agente neutralizador na indústria do petróleo e gás de refrigeração em sistemas industriais, pois seu alto poder refrigerante e baixo potencial de destruição do ozônio estratosférico tornam este gás adequado para ser usado em grandes máquinas de refrigeração industrial, evitando assim os usuais compostos orgânicos clorofluorcarbonos (CFC) (FÉLIX & CARDOSO, 2004)

Em ambientes fechados, o maior problema da amônia para o homem é causado pelo vazamento nos sistemas de refrigeração, o que pode representar perigos aos trabalhadores do local. Entretanto, um fato positivo a ser mencionado, é que a amônia mesmo em concentrações na faixa de dezenas de ppm, produz um odor extremamente desagradável, facilitando sua detecção (SINGLES et al., 1998). Segundo a Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais - ABHO (2006) o valor limite de amônia que uma pessoa pode ser exposta durante 8 h de trabalho diário sem causar danos à saúde é 30 ppm. Como é comum a perda da sensibilidade específica do olfato após algum tempo de permanência em ambiente contaminado por amônia, torna-se indispensável além de uma boa ventilação nesses locais, sistemas de detecção química fáceis de operar, de baixo custo e resposta rápida, que permitam avaliar os níveis deste gás em uma ampla faixa de concentrações. Outro problema que ocorre em ambientes fechados está relacionado com a criação extensiva de animais (KRISTENSEN et al., 2000) que é usualmente feita confinando em um determinado espaço vários animais. Como as fezes e urina são fontes de amônia, isso pode resultar em concentrações elevadas do composto, o que vai interferir na saúde dos animais, podendo ocasionar prejuízo aos produtores. Neste caso, métodos analíticos que forneçam dados sobre a concentração média diária de amônia ajudam a controlar o problema (FÉLIX & CARDOSO, 2004).

I.2.1 Estrutura Química da Amônia

O átomo de nitrogênio tem cinco elétrons de valência e, na amônia, está ligado por covalência a três átomos de hidrogênio para completar as oito posições eletrônicas na camada externa. Isto deveria resultar numa geometria tetraédrica regular com ângulos de ligação de aproximadamente $109,5^\circ$. Porém, os três átomos de H são repelidos pelo par de elétrons isolado do nitrogênio, modificando a geometria da molécula para uma forma piramidal de base triangular: o ângulo das ligações passa a ser de $107,8^\circ$, com o átomo de nitrogênio no ápice e os de H nos vértices da base como demonstrado na Figura 03. Como os três átomos dos vértices da base são idênticos, a molécula pertence ao grupo pontual C_{3v} . Esta configuração faz com que a molécula tenha momento dipolo e afinidade por prótons devido ao par de elétrons isolado (RODRIGUEZ, 2007).

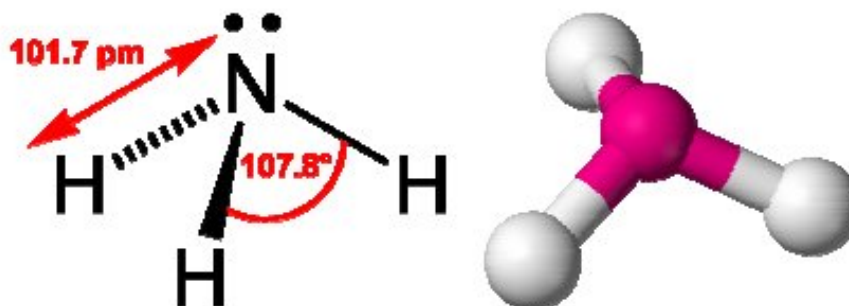


Figura 3. Estrutura de uma molécula de amônia (RODRIGUEZ, 2007).

I.3 Fontes e Comportamento da Amônia (NH_3) na Atmosfera

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos (FREEDMAN, 1989). O acréscimo das concentrações atmosféricas destas substâncias, a sua deposição no solo (RODRIGUEZ, 2007), nos vegetais e nos materiais é responsável por danos à

saúde, redução da produção agrícola, danos nas florestas, degradação de construções e obras de arte e de forma geral originando desequilíbrios nos ecossistemas (CHAGAS, 2007).

O gás nitrogênio é o principal componente em proporção do ar atmosférico e além dele, varias outras substâncias que pertencem ao ciclo do nitrogênio são encontradas na forma de gás na atmosfera, as principais são os óxidos de nitrogênio e amônia (UGUICIONE *et al.*, 2002). O nitrogênio sendo o componente de maior abundância na atmosfera esta relacionado à formação de outras espécies de interesse natural.

O interesse sobre emissões de amônia na atmosfera tem aumentado nos últimos anos, devido em parte aos efeitos prejudiciais do excesso da deposição de nitrogênio nos ecossistemas. Diversas são as fontes de amônia para a atmosfera e estudos mostram que a maior delas é a decomposição de materiais orgânicos e dejetos de animais (FRANCO *et al.*, 2000), além da volatilização de fertilizantes sintéticos, queima de biomassa, perda natural pela vegetação, processos industriais e emissões (UGUICIONE *et al.*, 2002). A Tabela 01 apresenta as principais fontes de amônia atmosférica e suas respectivas contribuições anuais.

Tabela 1. Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica, em Teragrama ano⁻¹ (FÉLIX & CARDOSO, 2004.)

Fontes e sorvedouros	Quantidade de amônia (Tg ano⁻¹)
Queima de combustíveis fósseis	2
Queima de biomassa	5
Superfície marinha	13
Resíduo de animais domésticos	32
Excremento humano	4
Emissões do solo	19
Deposição úmida	46
Deposição seca	10
Oxidação pelo radical $\cdot\text{OH}$	1

A amônia é um constituinte minoritário da atmosfera, sendo encontrado em concentrações na faixa de 1 a 10 ppb em regiões rurais e moderadamente poluídas (CADLE *et al.*, 1982). De acordo com a literatura, vários são os efeitos da amônia na saúde humana, estes efeitos vão desde suaves irritações a severas lesões no corpo, devido à alcalinidade desta substância (FONTANA, 2006).

A quantificação da concentração de amônia é indispensável para o entendimento sobre diferentes processos químicos atmosféricos, especialmente por se tratar de um agente capaz de neutralizar gases ácidos (DAMM et al., 2001). Suas reações com gases ácidos na atmosfera produzem espécies químicas, geralmente na forma de material particulado. Os aerossóis contendo amônio formam a fração de menor tamanho do material particulado total atmosférico (KEUKEN et al., 1989). Estes aerossóis presentes na atmosfera podem diminuir a visibilidade e, ainda, podem afetar a acidez da água da chuva mudando a concentração de íons hidrogênio. A avaliação da amônia atmosférica é também fundamental para fechar o balanço de massa do ciclo do nitrogênio (FRANCO et al., 2000).

É importante salientar que a NH_3 é a principal base gasosa encontrada na atmosfera (NORMAN *et al.*, 2001). Sendo um gás quimicamente ativo, NH_3 combina facilmente com espécies ácidas como os ácidos fortes nítrico, sulfúrico e clorídrico nas gotículas das nuvens formando partículas de nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] ou cloreto de amônio (NH_4Cl). A formação de particulados prolonga a existência do nitrato na atmosfera, influenciando a distribuição geográfica das deposições ácidas. A amônia emitida pode também ser depositada no solo e em corpos d'água através do processo de deposição seca. O nível atmosférico de concentração de NH_3 não é bem correlacionado com a temperatura, mas com outros fatores, como direção dos ventos, que determinam concentrações ambientes de NH_3 sobre as florestas (PRYOR et al., 2001). Segundo Sommer e Hutchings (2001), a taxa de deposição de NH_3 na superfície das plantas, originadas de emissões por aplicação de adubos é notadamente afetada pelas condições do tempo.

Por causa da vida curta da amônia na atmosfera (1 a 15 dias) [WERNECK, 1998 apud ANEJA et al., 2001], baixa altura da fonte (no caso de áreas rurais), e velocidade de deposição seca relativamente alta (nas florestas a velocidade média de deposição é de $22 - 36 \text{ mm s}^{-1}$), uma fração significativa depositará, provavelmente, próximo a fonte. A deposição de NH_3 sobre a vegetação perturba o equilíbrio e contribui para a acidificação e, posteriormente para a nitrificação do solo. Um ciclo diário de NH_3 muito claro é proposto por Wyers e Erisman (1998), considerando a deposição à noite e a emissão durante o dia. A alteração entre deposição e emissão continua até a saturação das copas das árvores com água no

período de chuva. Enquanto as copas das árvores permanecem úmidas, NH_3 é constantemente e eficazmente depositada. Quando secam, NH_3 passa a ser emitida.

I.4 Amônia e instalações avícolas

A presença de amônia em aviários vem sendo discutida em todo mundo, principalmente por duas razões: primeira - existem evidências epistemológicas de que a saúde dos trabalhadores possa ser afetada pela exposição diária aos diversos poluentes aéreos; segunda – o efeito da amônia sobre a saúde das aves (MARIGLIOTA, 2000).

As altas concentrações de amônia encontrada dentro de aviários é resultado da degradação biológica do esterco, assim como demais gases encontrados, como: H_2S , CH_4 e CO_2 (MARIGLIOTTA *et al.*, 2004). Ainda pode ser originada da ação bacteriana ou da redução de substâncias nitrogenadas que se acumulam na cama de frango (HERNANDES & CAZETTA, 2001). Segundo Belyavin (1993) fatores ambientais como a temperatura e umidade interferem na emissão de amônia nas produções de animais em criação intensiva.

A cama de frango deve ter a função de absorção da umidade, diluição de uratos e fezes, isolamento térmico, além de proporcionar uma superfície macia para as aves, evitando a formação de calo no peito. Esta pode constituir-se de diversos materiais, como casca de arroz, casca de amendoim, maravalha de madeira, papel e outros, devendo ser manejada adequadamente para controlar o nível de umidade, a produção de pó e amônia, exposição a agentes transmissores de doenças e prevenir a proliferação de insetos (HERNANDES *et al.* 2002).

O nível de proteína bruta nas fezes das aves aumenta com a idade e tempo de confinamento. Este é um reflexo da redução da eficiência alimentar com o aumento da idade das aves, contribuindo para o aumento do teor de nitrogênio disponível na cama de frango. Experimentos realizados por Smacchia *et al.* (1984) demonstram que as perdas totais de uréias e amônia originadas da cama de frango incubadas a 40 °C, por 65 dias, foram maiores nas camas de frangos mais velhos do que para camas de frangos jovens. Um regime alimentar acompanhado poderia reduzir esta emissão de amônia (BELYAVIN, 1993).

Segundo Gonzáles & Saldanha (2001) a amônia é um agente irritante das mucosas dos olhos e das vias respiratórias das aves, para Anderson et al. (1965) sendo um gás altamente irritante, devido à sua ação, causa estresse, o que leva à perda de peso, podendo até provocar a morte. Posteriormente, ao cair na corrente sangüínea, tem efeito tóxico sobre o metabolismo fisiológico, podendo também levar a óbito. Estes fatos foram verificados em frangos que, expostos à amônia, dióxido de carbono e poeira por seis dias consecutivos, tiveram perda significativa de cílios a partir do epitélio da porção superior da traquéia, o que pode prejudicar, por interferir no transporte de muco e eliminação de partículas de poeira pelas aves. Aves submetidas a diferentes teores de amônia (0, 50, 100 e 200 ppm) na atmosfera dos galpões durante um período de 28 dias apresentaram perda de peso, menor conversão alimentar e maior mortalidade com o aumento dos níveis de amônia (HERNANDES; CAZETTA, 2001). Por este motivo, existe grande interesse em se determinar e quantificar a amônia em instalações para confinamento de aves, o que, entretanto, exige equipamentos sofisticados, laboratórios aparelhados e técnicos treinados, os quais, entretanto, na maioria das vezes, não estão disponíveis e, por conseguinte, a liberação do referido gás não é determinada e monitorada.

Em alguns casos, a amônia total presente na cama de frango tem sido determinada pelo método de Kjeldhal (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALITICAL CHEMISTS – AOAC, 1970), porém, tais resultados não indicam qual a fração desta substância que passa para a atmosfera dos galpões.

1.5 Adsorvente para amostragem de amônia atmosférica

Muitos materiais possuem capacidade de adsorção de espécies químicas e são utilizados na amostragem de espécies atmosféricas, como é o caso dos compósitos. Os compósitos compreendem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica. Segundo Chawla (1987) compósitos podem ser definidos como materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para

produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários.

O compósito fosfato de zircônio(IV) suportado sobre matriz de sílica vem sendo estudado devido sua grande versatilidade, mais recentemente, no desenvolvimento de sensores químicos e biossensores (PESSOA *et al.*, 1997).

O processo sol-gel é um método apropriado para síntese de óxidos mistos do tipo SiO_2/MO_2 (onde M é um metal de transição), de execução relativamente simples que permite introduzir altas concentrações do metal de transição nestes materiais. A adição de zircônio promove interações nos óxidos mistos SiO_2/MO_2 a nível molecular que gera o aparecimento de sítios ácidos na superfície não encontrados sobre óxidos puros.

Os compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SPZ) foram utilizados devido a sua característica peculiar em adsorver quantidades estequiométricas de amônia gasosa muito rapidamente à pressão atmosférica (ALFAYA, 2000). A amônia gasosa é rapidamente adsorvida sobre a superfície dos compósitos SPZ como NH_4^+ .

1.5.1 Características do adsorvente SPZ

Segundo Alfaya (2000), fosfato de zircônio(IV) vem sendo estudado desde a década de 50 como trocador iônico. Devido à sua alta acidez tem sido estudado no desenvolvimento de sensores químicos e biossensores.

Para Clearfield (1982) a preparação do fosfato de zircônio(IV) é normalmente realizada pela reação de um sal de zircônio(IV) solúvel em água com uma solução aquosa de ácido fosfórico. O produto formado em muitos casos é um pó fino com baixa resistência mecânica, baixa área superficial e também pequena estabilidade térmica.

Uma forma de melhorar as características do fosfato de zircônio(IV) do ponto de vista prático, seria preparar matrizes possuindo alta área superficial, melhor resistência mecânica, granulometria adequada para ser utilizado nas mais diversas aplicações e, se possível, aumentar a sua estabilidade térmica.

Estudos das propriedades físico-químicas dos fosfatos de zircônio(IV) concluíram que estes apresentam características como adsorvente inorgânico e alta

capacidade de troca catiônica (SHARYGIN et al., 2005). Os fosfatos de zircônio(IV) podem ser preparados na forma amorfa ou cristalina (SHUKLA et al., 2003). Devido a sua elevada acidez, o fosfato de zircônio tem grande potencial para ser aplicado como catalisador ou como suporte para catalisador (YUAN et al., 2005).

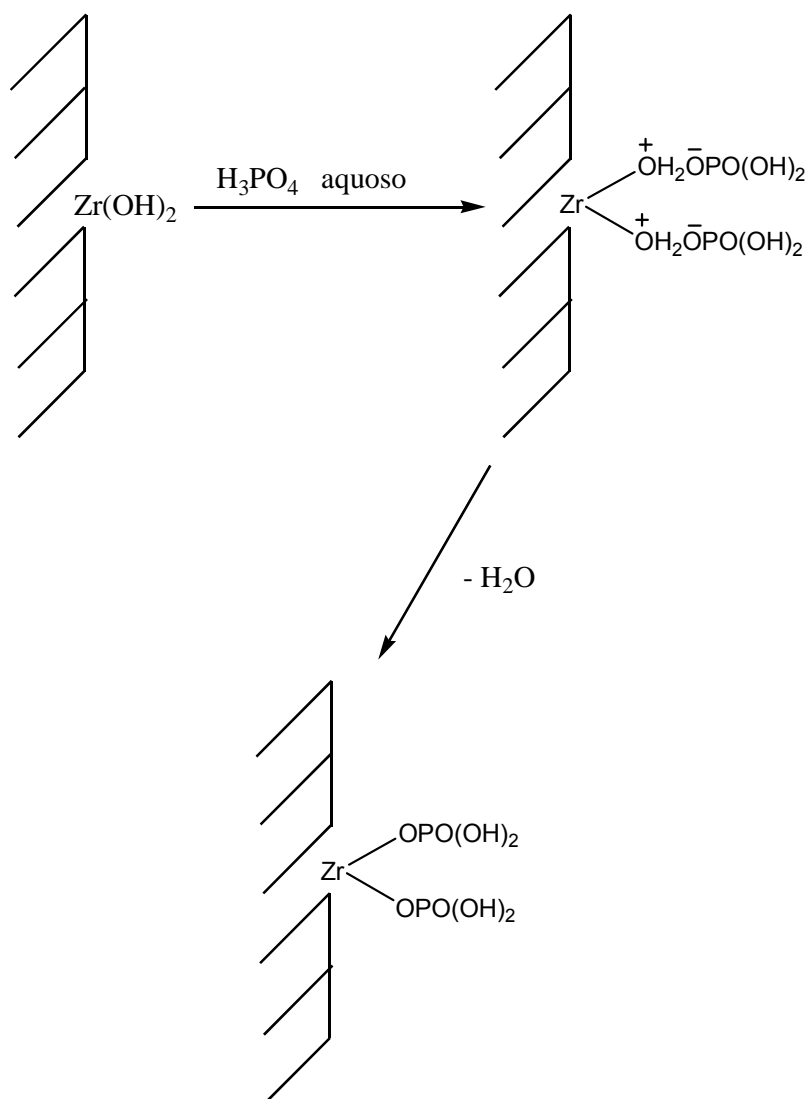


Figura 4. Reação de formação do Compósito SPZ, suportado sob sílica gel (ALFAYA, 2000).

O fosfato de zircônio cristalino ($\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é formado de intercâmbios com distância de 0,76 Å (ZHAO et al., 2005) e apresenta ainda a propriedade de adsorver íons metálicos em membranas modificadas apresentando grande capacidade de troca de prótons (APARICIO & KLEIN, 2003). Estudos com ($\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) também revelam que este é um excelente trocador de íons

inorgânico, pois os dois hidrogênios ácidos do grupo fosfato têm alta capacidade de troca iônica (FERRAGINA et al., 2003).

Para Clearfield (1982) a preparação do fosfato suportado sobre a matriz de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ é normalmente realizada pela imersão deste óxido em uma solução de ácido fosfórico. A mistura é agitada por 8 h na temperatura de 298 ± 1 K. O sólido é filtrado por sucção, lavado exaustivamente com água e seco a 353 K, obtendo-se o produto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{fostafo}$ (Figura 04).

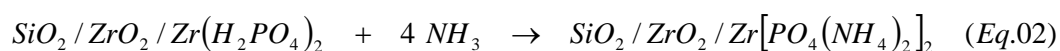
Segundo Alfaya (2000) análises de espectros na região do infravermelho para o compósito após adsorção de NH_3 , demonstram que bandas largas a 3150 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de estiramento $\nu(\text{NH}_4^+)$ (modo de simetria F_2) dos íons tetraédrico. As bandas fortes e estreitas a 1400 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de deformação $\delta(\text{NH}_4^+)$ (modo de simetria F_2) do mesmo íon. A intensidade desta banda aumenta conforme a quantidade de dihidrogeno fosfato de zircônio na matriz aumenta.

A Tabela 02 demonstra a relação entre temperatura e capacidade de adsorção de amônia (CAA) pelo compósito SPZ.

Tabela 2. Valores de capacidade de adsorção de amônia gasosa (CAA) para compósitos SPZ, tratados e não tratados termicamente (ALFAYA, 2000).

Temperatura	CAA / mmol g ⁻¹
298	2,87
673	2,76
873	2,61
1073	2,37
1273	2,10
1673	0,00

As reações no presente caso são estequiométricas e podem ser formalmente representadas pela Equação 02, em concordância com a razão molar de Zr:P:N = 1:2:4



A Figura 05 demonstra a amônia adsorvida como amônio, ligada aos grupos fosfatos, que por sua vez estão ligados ao átomo de zircônio suportado sobre sílica gel.

Outro fato de grande importância relatado por Alfaya (2000), a amônia adsorvida sobre os compósitos SPZ não é facilmente liberada, a termodessorção ocorre a 1081 K.

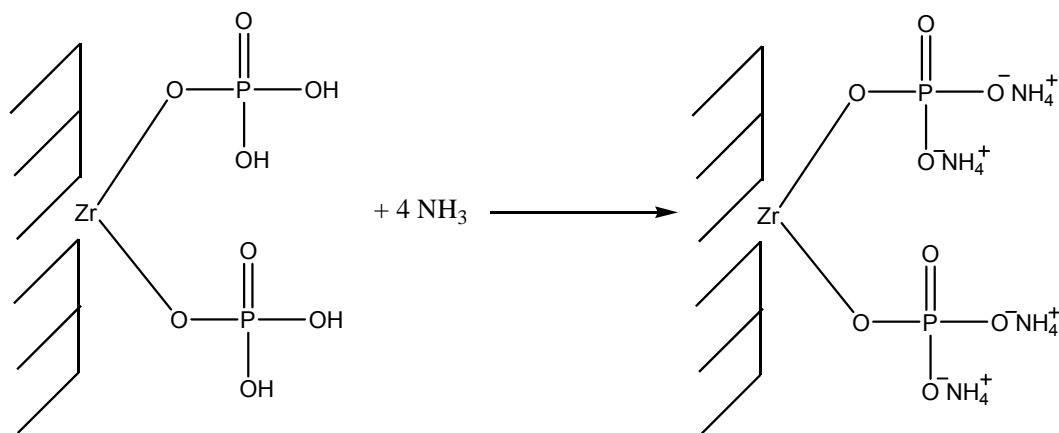


Figura 5. Amônia adsorvida como amônio, ligada aos grupos fosfatos do SPZ, suportado em sílica gel, em relação estequiométrica.

I.6 Amostragem

Como em muitas atividades da Química Analítica a amostragem de traços de compostos na atmosfera, é o passo mais crítico de um procedimento completo de análise. Para o Químico Analítico, a matriz atmosférica apresenta-se praticamente como imenso e vasto aerossol, isto é, mistura gasosa com gotículas líquidas e partículas sólidas em suspensão. Nesta matriz são efetuadas investigações de partes, em determinação espaço e tempo, caracterizando uma amostragem. Número e tamanho da tomada de amostra como o lugar, tempo e ordem cronológica da sua tiragem, isto é, a estratégia de amostragem é aqui determinante para a representatividade da informação sobre a relação quantidade-espaço-tempo (KLOCKOW, 1978).

A exatidão da informação depende substancialmente da correta definição da extensão da tomada de amostra e na maioria dos casos da sua transferência ou

conexão com um sistema de análise apropriado. Na análise química a amostragem é uma etapa de difícil e complexa execução, já tendo sido considerada a principal fonte de erro. Quando o erro analítico for igual ou menor do que 30% do erro da amostragem, o erro analítico deixa de contribuir significativamente para o erro da determinação [KRATOCHOVIL *et al.*, (1984), segundo MILANI (2001)] . A manipulação da amostra está relacionada com uma intervenção no estado real do aerossol (com respeito às propriedades físico-químicas), e não somente os erros ocasionais da amostragem, mas muito mais os erros sistemáticos podem ser significantes para o resultado final da análise [KLOCKOW, (1976) segundo SOLCI, (1992)]. As mais importantes técnicas para amostragem do ar atmosférico estão publicadas em uma série de manuais, revisões, monografias, livros e contribuições em congressos. Mas são poucos os casos que apresentam uma apreciação crítica das montagens coletoras descritas. Estas informações na literatura são geralmente dispersas e praticamente só são encontrados quando relacionadas a determinados problemas de medidas.

Vários são os métodos desenvolvidos para coleta e determinação da amônia atmosférica, como: tubos de difusão (denuders) (ALI *et al.*, 1989); filtros de celulose impregnados com ácido que retêm o composto gasoso de caráter básico, como o íon amônio; sensores químicos (WILLIAMS *et al.*, 1992), especialmente sensores a gases, a vapores orgânicos e odores (ANDRADE *et al.*, 1998) e os tubos adsorventes com determinação colorimétrica, que são os mais simples de operar (UGUCCIONE *et al.*, 2002). Vários métodos analíticos têm sido propostos, utilizando a propriedade de que gases solúveis em água são coletados com grande eficiência por gotas de soluções aquosas (CARDOSO *et al.*, 1998).

Segunda Parte

INVESTIGAÇÃO SOBRE AMOSTRAGEM DE AMÔNIA NA ATMOSFERA: GERAÇÃO DE NH₃ ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO

Nos estudos em química atmosférica a determinação de amônia tem grande importância. Os dispositivos utilizados para as amostragens, os métodos analíticos para a determinação das espécies de interesse bem como a calibração dos métodos de coleta são etapas fundamentais para o bom desempenho do processo analítico.

II Geração de atmosfera padrão

Um grande número de investigações científicas necessita de amostras gasosas contendo concentração conhecida de um ou mais componentes gasosos. As condições gerais previamente estabelecidas para a produção de uma mistura gasosa padrão é que ela deva ser estável, isto é, manter-se em concentração constante, pelo período de tempo necessário para sua utilização, deve ser reprodutível, de preferência simples de fácil operação. (CARDOSO, 1986).

Para o desenvolvimento e avaliação de métodos para coleta e determinação destes traços de gases reativos em matrizes atmosféricas são necessárias medidas e ajustes em todos os parâmetros envolvidos na metodologia a ser verificada. Esta é a chamada calibração do método e uma das dificuldades está na geração de atmosferas padrão de concentrações compatíveis com a amostra real. Muitos são os métodos utilizados para geração de atmosfera padrão e estes são apresentados por Nelson (1972) segundo Solci (1992) com grande número de informações.

Rotineiramente utilizam-se métodos dinâmicos para geração de atmosferas gasosas. Estes são baseados na introdução contínua de um componente em uma corrente de gás que está permanentemente fluindo (MILANI, 2001). Neste trabalho optou-se por um sistema dinâmico de geração contínua de amônia, uma vez que este sistema permite uma variação de vazão de gás de arraste, bem como controle da concentração dos componentes gasosos gerados.

II.1 Geração de atmosfera padrão por permeação em tubo selado com teflon

A seguir serão apresentadas considerações sobre a geração de misturas padrões gasosas obtidas pelo método dinâmico empregando tubos de permeação construídos de um material inerte à ação do analíto. No interior deste tudo é armazenada uma solução líquida a partir da qual o analíto é gerado. O tubo deverá ter uma fração de sua extensão construída de um material permeável, de modo que o analíto gasoso possa permear para o exterior do tubo. O tubo deve ser alojado no interior de uma câmara provida de uma entrada para o gás de arraste e de uma saída para a mistura desejada (MILANI, 2001).

O processo de permeação envolve a vaporização de um composto líquido, dissolução do composto gasoso no material permeável, difusão através do material permeável e liberação para a superfície externa (CHOI & HAWKINS, 1997). A taxa de permeação do componente (perda de massa em um período determinado) está baseada na Lei de Difusão de Fick e pode ser expressa pela Equação 03:

$$R = \frac{D S (p_1 - p_2) A}{T} \quad (Eq.03)$$

onde:

- **R** é a taxa de permeação;
- **D** é o coeficiente de difusão do componente gasoso através do material permeável;
- **S** é a constante de solubilidade do componente gasoso no material permeável;
- **A** é a área superficial do material;
- **p₁** e **p₂** são as pressões parciais do componente gasoso nos dois lados do tubo.

A permeação é um processo de duas vias, ou seja, o gás de arraste pode permear para o interior do tubo e reagir com o permeante. Se o produto formado tiver uma baixa pressão de vapor há um aumento no peso do tubo de permeação, introduzindo um erro na determinação da taxa de permeação pelo método gravimétrico (SCARINGELLI *et al.*, 1970).

II.2 Geração de atmosfera padrão de amônia

Para geração de atmosfera padrão de amônia empregou-se o método da permeação através de selo de teflon para obtenção de amônia na fase gasosa. A instalação é apresentada na Figura 06. O pequeno tubo de vidro contém a solução de hidróxido de amônio com concentração conhecida (30%). O frasco é vedado com selo de teflon que permite a permeação da amônia na fase gasosa para fora do tudo. O tubo de vidro lacrado com selo de teflon é colocado em um banho termostático construído de forma que o gás de arraste entre pela parte inferior da serpentina e carregue a amônia permeada através do selo para a parte superior do frasco.

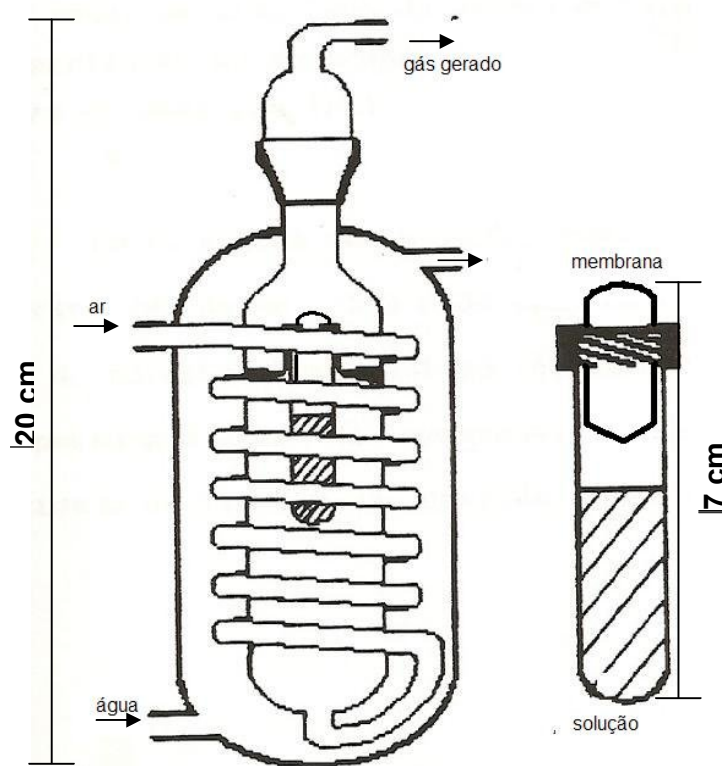


Figura 6. Unidade de geração de gases: Frasco termostático e tudo com tampa de rosca para acomodação da membrana de permeação (SOLCI, 1992).

II.3 Padronização da fonte de amônia

II.3.1 Construção da instalação para a determinação da taxa de permeação

Para determinação da taxa de permeação da fonte de amônia montou-se a aparelhagem que é apresentada na Figura 07.

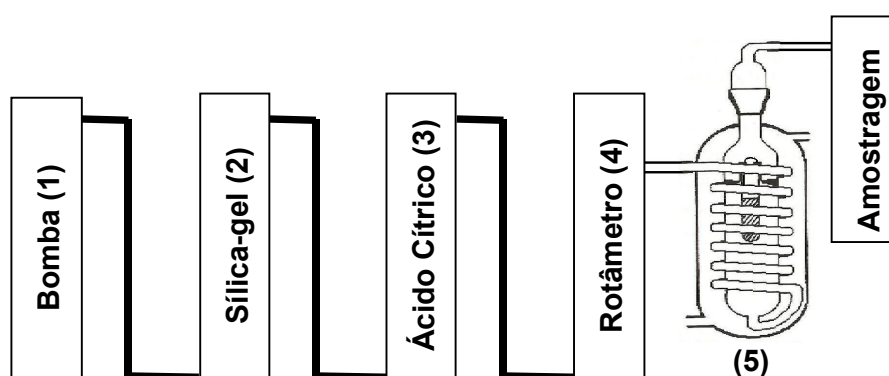


Figura 7. Montagem para geração de atmosfera padrão de amônia.

A seguir é descrito as etapas da instalação para geração de padrão gasoso. Seguindo a ordem apresentado na Figura 07.

O gás de arraste foi coletado por sucção através de uma bomba (1), em seguida seco com sílica-gel (2), uma vez que o vapor de água é um de seus componentes. A sílica-gel possui uma eficiência e capacidade dessecante moderada, mas ela é de larga utilização, pois se pode acompanhar visualmente sua condição secante pela observação da mudança da coloração do indicador de umidade (CARDOSO, 1986).

Para evitar o aumento da quantidade de amônia gerada devido à possível existência de amônia pré-existente no gás de arraste oriundo de outras fontes, utilizou-se ácido cítrico granulado (3) para adsorver esta fonte de contaminação do padrão gasoso a ser gerado. No percurso da passagem do gás introduziram-se conexões em teflon, que é um material não reativo, para evitar perdas de amônia.

Na seqüência, o gás de arraste passa por um rotâmetro (4), a fim de se determinar a vazão de gás de arraste. Com o objetivo de manter constante a vazão dos gases, foi utilizada uma válvula de agulha.

Nesta unidade de geração de atmosfera padrão utilizou-se um frasco termostaticado (5) a temperatura de $35\pm 1^\circ\text{C}$.

II.3.2 Metodologias para a quantificação da taxa de permeação da amônia

Para a determinação da taxa de permeação da fonte de amônia optou-se por três metodologias: gravimétrica, espectrofotométrica e eletroquímica.

II.3.2.1 Determinação gravimétrica

Gravimetria é o ramo da química analítica quantitativa onde o principal processo das análises é a pesagem dos componentes a serem determinados. (HARRIS, 2005).

De acordo com esta metodologia é possível determinar a quantidade de amônia permeada, através de pesagens constantes da massa da solução de NH_4OH , contida no tubo selado com teflon. A determinação da taxa de permeação pelo método gravimétrico é excelente para gerar misturas padrão, mas apresenta a desvantagem de necessitar de várias semanas para ser feita.

Para obter os valores da taxa de permeação da NH_3 , pelo sistema gravimétrico, determinou-se a diferença de massa (média de três determinações, $n=3$) do tudo de permeação em intervalos de tempo de 10, 30, 60, 120, e 240 minutos. Os resultados são apresentados na Tabela 03.

Tabela 3. Relação entre tempo, quantidade de amônia gerada e taxa de permeação, obtidos através do método gravimétrico.

Tempo (min)	Amônia gerada (mol)	Taxa de permeação (10^{-4} mol.min ⁻¹)
10	$1,16 \cdot 10^{-3}$	1,16
30	$4,33 \cdot 10^{-3}$	1,44
60	$7,56 \cdot 10^{-3}$	1,26
120	$1,65 \cdot 10^{-2}$	1,37
240	$2,95 \cdot 10^{-2}$	1,23
		1,30 ± 0,12

Os resultados indicaram elevada eficiência de coleta, com taxa de permeação de amônia de $1,30 \cdot 10^{-4}$ mol min⁻¹ com desvio padrão de 9,23%, o que é bem satisfatório segundo a literatura já revisada. De acordo com o teste t (HARRIS, 2005), para um grau de confiabilidade de 95%, os valores de taxa de permeação encontram-se dentro do intervalo de confiança (μ), ou seja, $1,14 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ < μ < $1,45 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Como estes resultados foram satisfatórios, mantiveram-se as condições para verificar a dependência da quantidade de amônia permeada em função do tempo de coleta no frasco borbulhador. A primeira amostragem de cada série fez-se sempre uma hora após o início da operação. Variando-se o tempo de coleta de 10, 30, 60, 120, 240 minutos não foi observada alteração significativa nos valores da taxa de permeação.

II.3.2.2 Determinação espectrofotométrica de amônia

II.3.2.2.1 Reação de Berthelot Modificada

A reação de Berthelot (BERTHELOT, 1859) é uma homenagem ao cientista Marcellin Pierre Eugène Berthelot que em 1859 observou uma coloração azul após misturar soluções de: amônia, fenol e hipoclorito (DARIDON et al., 2001). Este método analítico ganhou popularidade depois da descoberta que

nitropentacianoferrato de sódio acelerava esta reação (LUBOCHINSKYŁAZALTA, 1954). Entretanto, somente em 1961 o mecanismo da reação foi proposto por Bolleter *et al.* (1961). A Figura 08 representa o mecanismo de formação do indofenol proposto [BERTHELOT (1859) apud SEARLE (1984)].

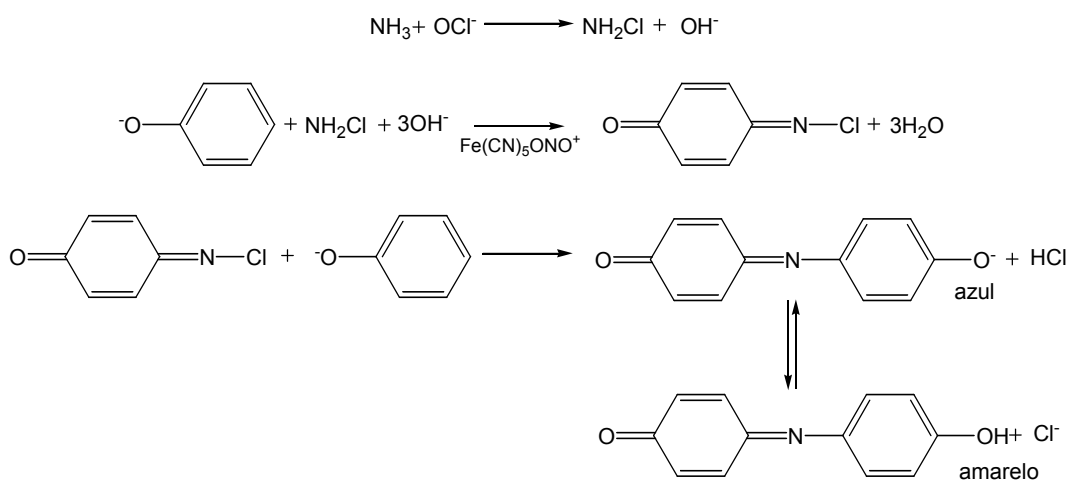


Figura 8. Mecanismo reacional de formação do indofenol, segundo a Reação de Berthelot (SEARLE, 1984).

No Método de Berthelot cada molécula de amônia reage com duas moléculas de derivado fenólico na presença de hipoclorito de sódio, em meio alcalino, para formar indofenol, composto de cor azul. A intensidade de cor resultante da reação é proporcional à concentração de amônia (KANDA, 1995). Além de fenol caracterizar-se como uma substância tóxica e volátil, há ainda a formação de um intermediário de forte odor e três vezes mais tóxico que o fenol, o orto-clorofenol, este composto foi estudado e identificado por espectroscopia no infravermelho [VERSOUW *et al.* (1978) segundo ROCHA *et al.*, (1989)].

Devido à toxicidade do orto-clorofenol, intermediário da reação, estudos foram conduzido de modo a substituir o fenol por outra substância, de modo a produzir um intermediário de menor toxicidade. Roskan e Langen (1964) substituíram o fenol por timol para determinar amônia na água do mar e citam um mecanismo para a reação, segundo há formação de um composto final do tipo indofenol. Através de estudos cinéticos, Patton e Crouch (1977), propuseram a formação de monocloraamina

como primeiro intermediário e confirmam o produto final, indofenol, conforme o trabalho de Bolleter *et al.*, (1961).

Modificações no método de Berthelot, como a substituição do fenol por salicilato, foram realizadas, o que resultaram num composto do tipo indofenol, sem a presença de intermediários (ROCHA, 1989). Nesta substituição de fenol por salicilato, a amônia é transformada numa monocloraamina que reage com o salicilato, formando a 5-aminosalicilato, que sofre posterior oxidação formando um complexo verde. O método apresenta limite de detecção muito baixo (ppb), sendo este um método sensível e exato (PRAZERES, 2005).

O mecanismo da reação de formação do indofenol é dependente da luz, temperatura, catalisador e pH (HARFMANN LCROUCH, 1989). Contudo, alguns pesquisadores observaram que o desenvolvimento da reação no escuro elimina as interferências induzidas pela luz, utilizando o nitroprussiato como catalisador (VERSOUW *et al.* 1978)

Para maior exatidão do método do indofenol, são recomendados alguns procedimentos, são eles: todos os reagentes devem estar à temperatura ambiente; as soluções-amostras devem ser protegidas da luz, caso as absorvâncias sejam lidas no dia seguinte ao desenvolvimento da cor; estocar reagente nitroprussiato em vidro âmbar e refrigerado devido ao escurecimento do reagente com o tempo, especialmente quando é exposto diretamente à luz solar; preparar o reagente nitroprussiato a cada três semanas (SCHEINER 1976).

II.3.2.2.2 Determinação da amônia pelo método de Berthelot modificado

A amônia foi determinada pelo método de Berthelot modificado utilizando o espectrofotômetro, com cubeta de 1 cm, à 694 nm.

- **Padronização da solução de tiosulfato de sódio**

Preenche-se uma bureta de 50 mL com solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ajusta-se o menisco. Em um erlenmeyer transfere-se: 10,00 mL de solução de dicromato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 5,00 mL de solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, 10,00 mL de solução de iodeto de potássio 10% (m/v). Agita-se a mistura, deixe em repouso por 10 minutos, no escuro. Titula-se a mistura com a solução contida na bureta, até a solução tornar-se verde.

- **Doseamento de Hipoclorito de Sódio**

Em um erlenmeyer transfere-se: 5,00 mL de solução de iodeto de potássio 10% (m/v), 1,00 mL de hipoclorito de sódio, 3,00 mL de ácido acético glacial concentrado. Titula-se com solução padronizada de tiosulfato de sódio.

$$1,00 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,10 \text{ mol L}^{-1} = 3,55 \text{ mg Cl ativo}$$

II.3.2.2.5 Preparo de soluções para determinação da amônia

- **Solução de hidróxido de sódio $0,35 \text{ mol L}^{-1}$**

Pesa-se 1,4 g de NaOH p.a., transfere-se para um balão volumétrico de 100 mL, completa-se o volume com água deionizada. Armazena-se em frasco de vidro.

- **Solução de salicilato 1,25 % (m/v) em NaOH $0,35 \text{ mol L}^{-1}$**

Pesa-se 1,25 g de ácido salicílico, transfere-se para balão volumétrico de 100 mL e completa-se o volume com a solução de hidróxido de sódio $0,35 \text{ mol L}^{-1}$, preparada anteriormente. Armazena-se em frasco de vidro.

- **Solução de nitroprussiato de sódio 0,5% (m/v)**

Dissolve-se 0,5 g de nitroprussiato em água deionizada, em balão de 100 mL, completando-se o volume. Armazena-se em frasco de vidro.

- **Solução de hipoclorito de sódio 0,1% (m/v)**

Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL, uma alíquota de 2,00 mL de solução de hipoclorito de sódio padronizado anteriormente, o volume é completado com água deionizada. Armazena-se em frasco de vidro.

- **Solução de cloreto de amônio $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹**

Dissolve-se 0,0535 g de cloreto de amônio, em balão volumétrico de 100 mL, completa-se o volume com água deionizada, obtêm-se uma solução de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹. Transfere-se uma alíquota de 1,00 mL desta solução de cloreto de amônio $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ para um balão de 100 mL, e completa-se o volume com água deionizada, obtêm-se uma solução de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹.

- **Solução de ácido fosfórico 0,01 mol L⁻¹**

Transfere-se uma alíquota de 1,68 mL de ácido fosfórico concentrado, para um balão volumétrico de 1L, e completa-se o volume com água deionizada. Armazena-se em frasco de vidro.

II.3.2.2.6 Curva de calibração e limite de detecção

A Tabela 04 apresenta os volumes (μ L) usados de cada reagente e a ordem de adição na preparação dos padrões e amostras da curva de calibração, em balões volumétricos de 5 mL, para determinação espectrofotométrica.

Tabela 4. Volumes de reagentes e ordem de adição dos mesmos no preparo de padrões e amostras para análise de amônia por espectrofotometria molecular (método de Berthelot Modificado, em cubeta de 1 cm e $\lambda = 694$ nm).

$[\text{NH}_4]$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Salicilato/NaOH (μL)	Nitroprussiato (μL)	Hipoclorito (μL)	NH_4Cl (μL)	H_3PO_4 (μL)
0,0	1000	1000	1000	0	2000
4,0	1000	1000	1000	200	1800
8,0	1000	1000	1000	400	1600
12,0	1000	1000	1000	600	1400
16,0	1000	1000	1000	800	1200
20,0	1000	1000	1000	1000	1000
24,0	1000	1000	1000	1200	800
28,0	1000	1000	1000	1400	600

A Figura 09 apresenta uma curva de calibração típica desta determinação.

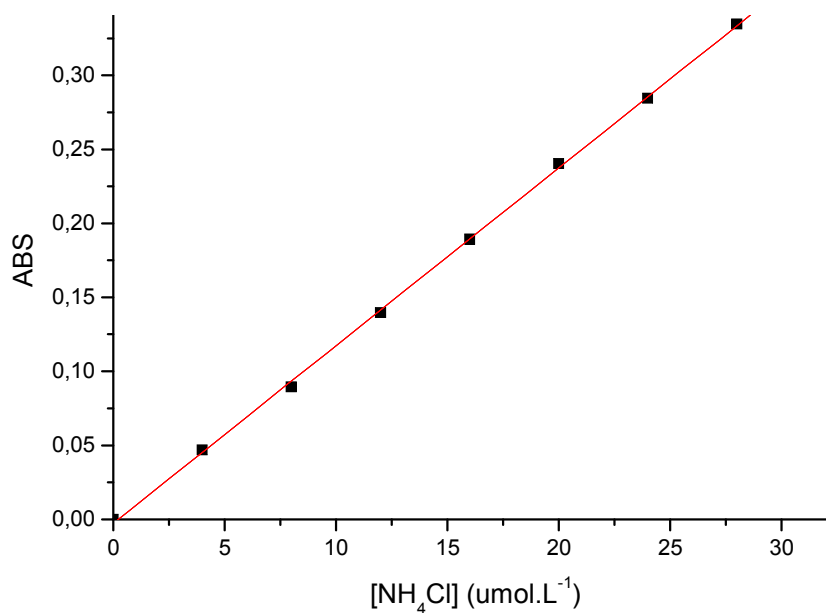


Figura 9. Curva de calibração para determinação de NH_3 , em H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, por espectrofotometria (Método de Berthelot modificado, $\lambda = 694$ nm) ($R^2 = 0,9998$, $y = 0,012x - 0,00248$).

O limite de detecção foi estimado com base em 3 vezes o desvio padrão, da relação sinal/ruído do equipamento, para 10 amostras em branco (IUPAC), deste modo obteve-se um limite de detecção de $0,540 \mu\text{mol.L}^{-1}$. O limite de quantificação também foi determinado, com base em 10 vezes o desvio padrão do sinal/ruído medido das amostras em branco (IUPAC), o valor obtido foi de $1,782 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

II.3.2.2.7 Determinação espectrofotométrica da taxa de permeação de amônia

Como primeira tentativa para avaliar a taxa de permeação determinada pelo método gravimétrico, utilizou-se a instalação apresentada na Figura 07. Empregou-se o frasco termostaticado a $35 \pm 1^\circ\text{C}$, o qual contém o tubo de permeação com 2 mL de NH_4OH concentrado. A vazão de gás de arraste foi de 9 L h^{-1} controlada por válvula de agulha e medida com rotâmetro e a umidade relativa em 5%.

Após 24 horas fizeram-se as primeiras medidas com tempo de coleta de 1 minuto. Conectou-se um frasco borbulhador para determinar a eficiência de coleta. Utilizou-se 5 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 como solução absorvente.

Os resultados são apresentados na Tabela 05, a média encontrada para a taxa de permeação é de $1,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, com desvio padrão de 8,5%, valor este igual ao determinado pelo método gravimétrico. Os valores de quantidade de amônia encontram-se dentro do intervalo de confiabilidade de 95%, foi $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} < \mu < 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de amônia, calculado pelo teste t (HARRIS, 2005).

Tabela 5. Quantidade de amônia coletada para 1 minuto de amostragem, em 5 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 como solução absorvente e posterior determinação pelo método espectrofotométrico.

Amostra	Quantidade de NH_3 (10^{-4} mol)
A	1,36
B	1,26
C	1,41
D	1,15
	1,29±0,11

II.3.2.3 Determinação Eletroquímica

II.3.2.3.1 Eletrodos de polipirrol dopados com DBSA

O primeiro trabalho a respeito ao uso de polipirrol como eletrodo modificado e a potencialidade para a detecção de amônia foi elaborado por Kanazawa e colaboradores (KANAZAWA et al., 1979), e os resultados revelaram que a exposição de um filme de polipirrol em face da amônia provoca a diminuição da condutividade, à temperatura ambiente, em um fator de 10. Porém estes autores relataram que a amônia interage fracamente com o PPy e pode ser facilmente removida, de modo que se restaura a condutividade do polímero ao seu estado original.

Baseados em necessidades de quantificação de concentrações de amônia, pesquisadores tem despendido esforços no estudo de novos sensores para amônia. Um sensor de amônia baseado em polipirrol foi uma das primeiras realizações práticas da utilização de polímeros condutores como sensor (NYLANDER et al., 1983). Porém sua sensibilidade era muito baixa e sua resposta completamente irreversível. Investigações mais extensivas foram realizadas por Miasik et al.(1986), cujos experimentos revelaram que uma camada de polipirrol, depositada em um eletrodo de trabalho, poderia ser utilizada na detecção de amônia e dióxido de nitrogênio. Sua condutância decrescia (aumentava) em um ambiente com amônia (dióxido de nitrogênio).

Os sensores de polipirrol demonstraram uma boa reversibilidade de resposta para amônia na região de 100 – 10000 ppm, mas a dependência da resposta com a concentração não foi essencialmente linear, além de que para baixas concentrações o tempo de resposta era de algumas horas. Outros estudos foram realizados para polipirrol como camada sensitiva, porém os sensores apresentaram baixa sensibilidade e uma resposta não reversível (BLANC et al., 1990; GUSTAFSSON e LUNDSTRÖM, 1987).

A sensibilidade da resistência dos filmes de polipirrol em relação à amônia foi demonstrada por Nylander e colaboradores (NYLANDER et al., 1983). Gustafsson e colaboradores (GUSTAFSSON e LUNDSTRÖM, 1987; GUSTAFSSON et al., 1989) demonstraram que, em baixas concentrações de amônia, o aumento provocado na

resistência é reversível, enquanto concentrações acima de 1 atm, ou na presença de água leva a um aumento irreversível da resistência.

Trojanowicz e colaboradores demonstraram que eletrodos de platina modificados com um filme de PPy podem ser utilizados como sensores amperométricos para amônia em soluções aquosas (TROJANOWICZ et al., 1996).

Recentes estudos (DALL'ANTONIA et al., 2002; VIDOTTI et al., 2003; VIDOTTI et al., 2004) demonstraram que filmes de polipirrol dopados com DBSA mostraram-se muito promissores para serem empregados na construção de sensores amperométricos para determinação de quantidades de amônia, uma vez que a sensibilidade à amônia estende-se por uma região (0 a 1 mM) até quatro vezes maior do que filmes dopados com íons cloreto e apresentam uma resposta de corrente bastante acentuada.

II.3.2.3.2 Reagentes e vidraria para análise de amônia utilizando eletrodos modificados com polipirrol (PPy)

A vidraria usada nesta análise foi descontaminada pelo procedimento já citado anteriormente.

- **Solução de polipirrol 0,05 mol L⁻¹ dopada com o surfactante DBSA 0,05 mol L⁻¹**

Dilui-se em balão volumétrico de 25 mL, 0,0865 mL de pirrol (previamente purificado por destilação e conservado em geladeira) e 0,436 g de ácido dodecilbenzenosulfonato (DBSA), em água destilada com auxílio de banho ultrason.

- **Solução de cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹ com KCl 0,1 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹**

Em balão volumétrico de 10 mL, dissolve-se 0,535 g de cloreto de amônio e 0,07455 g de cloreto de potássio em de ácido fosfórico 0,01 mol L⁻¹.

- **Solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ com H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹**

Dissolve-se 0,7455 g de cloreto de potássio em de solução de ácido fosfórico 0,01 mol L⁻¹ em balão volumétrico de 100 mL.

II.3.2.3.3 – Preparação dos filmes poliméricos

Os filmes de PPy são preparados a partir de solução dopada com DBSA, aplicando-se um potencial de 0,75 V com potenciostato por 360 segundos, a fim de se obter a espessura do filme sobre o eletrodo de platina.

II.3.2.3.4 Voltametria cíclica

Após lavar com água destilada o eletrodo de platina com o filme depositado, realiza-se a voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L⁻¹ com H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹ a uma velocidade de 20 mV/s em um intervalo de potencial de -1,0 a 0,5 V. A Figura 10 representa o voltamograma cíclico para o filme de polipirrol dopado com DBSA, para solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹.

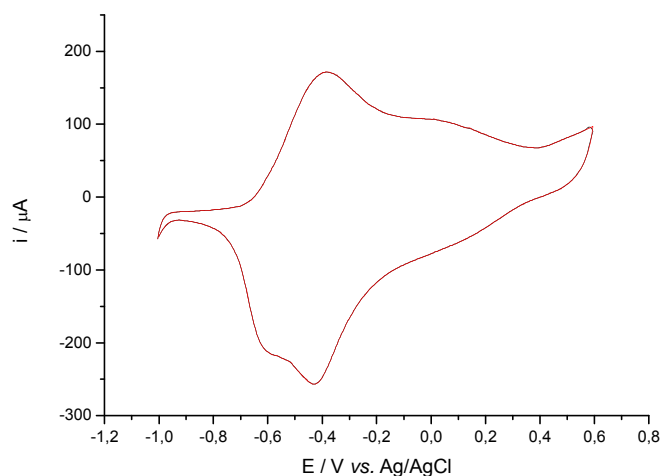


Figura 10. Voltamograma cíclico para o filme de polipirrol dopado com DBSA, para solução de KCl, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidade de 20 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-1,0$ a $0,5 \text{ V}$.

II.3.2.3.5 Curva de calibração e limite de detecção

Para construção da curva de calibração foram realizadas diversas voltametrias cíclicas, variando-se a concentração de NH_4Cl ($1 \cdot 10^{-4}$ a $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Para isto utilizou-se de 10 mL KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ao qual foi adicionado volumes de solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, para cada concentração estabelecida. Para cada concentração anota-se o valor da corrente de pico que é utilizada como curva de calibração.

A Figura 11 representa o voltamograma cíclico para o filme de polipirrol dopado com DBSA, para diferentes concentrações de cloreto de amônia.

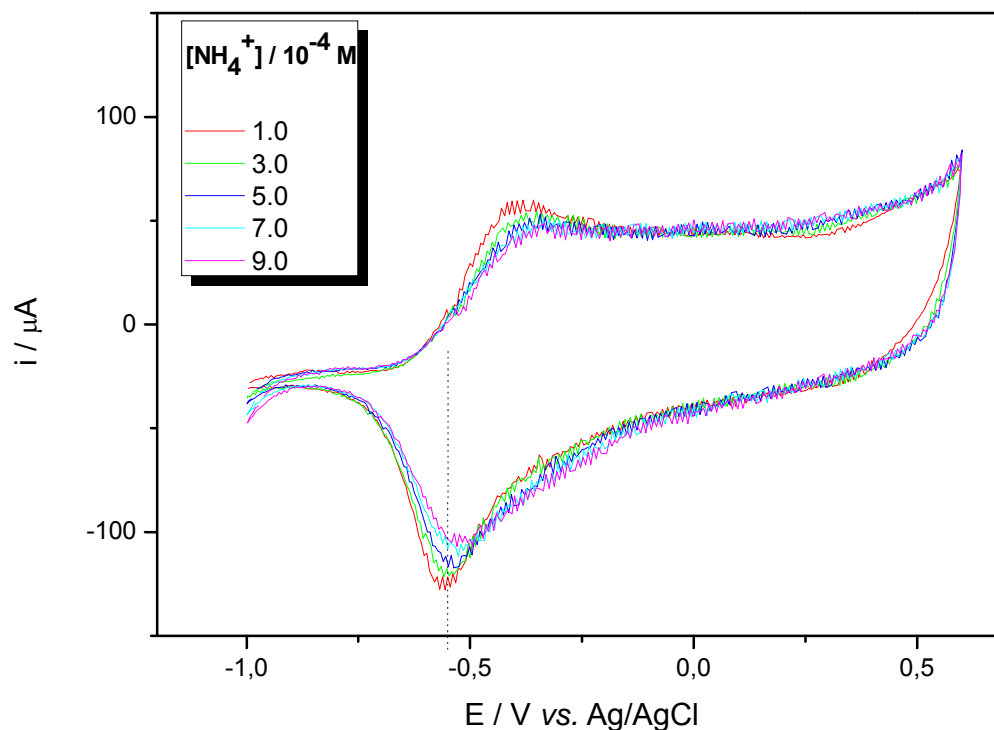


Figura 11. Voltamograma cíclico para o filme de polipirrol dopado com DBSA, para solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Os limites de detecção e de quantificação (LD e LQ, respectivamente) são características do desempenho de cada procedimento de análise e dependem de certas características do processo em estudo. Segundo a IUPAC, estes parâmetros podem ser calculados utilizando-se as equações $\text{LOD} = 3S_b/B$ e $\text{LOQ} = 10S_b/B$. Nestas equações, S_b corresponde ao valor do desvio padrão dos valores de corrente obtidos da curva relacionada ao branco, no potencial relativo ao potencial de pico para a redução. Por outro lado, B é o valor da tangente das curvas de calibração (OLIVEIRA & MACHADO, 2004). Os valores de limite de detecção e quantificação para este método é de $66 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $221 \mu\text{mol L}^{-1}$.

De acordo com a Figura 11, cada pico de corrente corresponde a um ponto da curva de calibração. A curva de calibração obtida pelo método eletroquímico é apresentada na Figura 12.

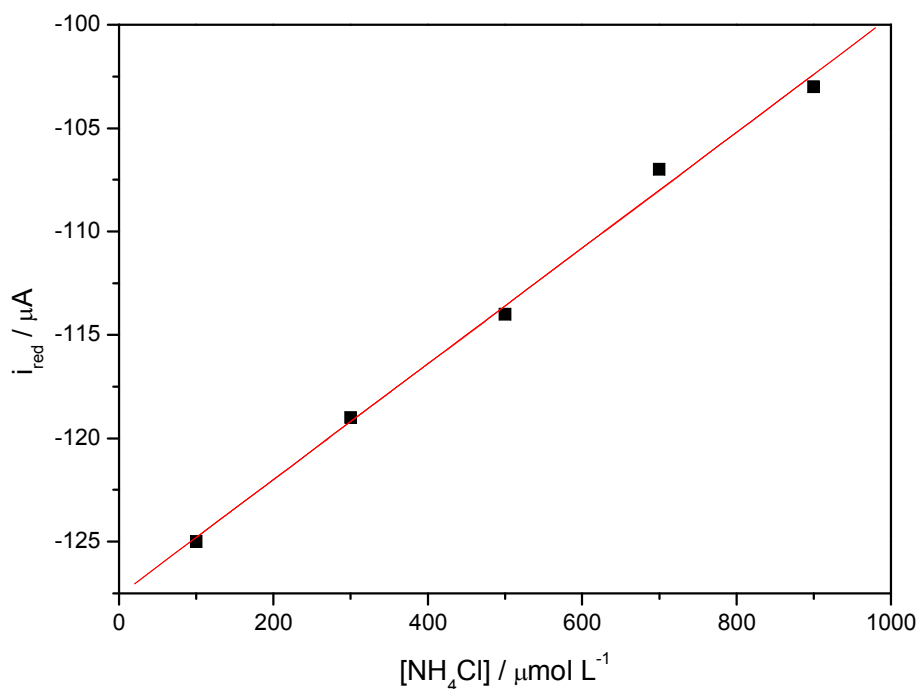


Figura 12. Curva de calibração para análise de NH₃, por voltametria cíclica, utilizando eletrodo modificado de PPy dopado com DBSA. ($R^2 = 0,997$, $y = 0,028x - 1,276 \cdot 10^{-4}$).

II.3.2.3.6 Determinação eletroquímica da taxa de permeação da amônia

Na determinação eletroquímica, utilizou-se das mesmas soluções adsorventes usadas na determinação espectrofotométricas. Para a análise eletroquímica, alguns cuidados foram tomados para melhor desempenho da técnica, como: ajuste de pH para 12 da solução adsorvente, adição de fosfato de sódio como eletrólito suporte para evitar interferências. Foram realizadas as voltametrias cíclicas utilizando as amostras, e anotando suas correntes de picos. Depois se relacionou a corrente de pico encontrada nas amostras com concentrações de amônia interpolando-se na curva de calibração. Utilizando a equação da reta da curva de calibração, foram encontradas as concentrações de amônia nas amostras

Os resultados da determinação de amônia pelo método eletroquímico são apresentados na Tabela 06. A média da taxa de permeação foi de $1,28 \cdot 10^{-4}$ mol min⁻¹, com desvio padrão de 9,45%. Os resultados apresentados na Tabela 06, encontram-se dentro do limite de confiabilidade (95%), ou seja, $1,12 \cdot 10^{-4}$

$\mu < \mu < 1,43 \cdot 10^{-4}$ mol de amônia. Utilizou-se o teste t (HARRIS, 2005) para esta verificação.

Tabela 6. Quantidade de amônia determinada pelo método eletroquímico, em 1 minuto de amostragem, coletada em 5 mL de solução H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Amostra	Quantidade de NH_3 (10^{-4} mol)
1	1,34
2	1,25
3	1,41
4	1,12
	1,28±0,12

II.3.3 Estabilidade da taxa de permeação

Para o emprego adequado de um sistema gerador de atmosfera padrão amônia é importante verificar a estabilidade da taxa de permeação do gás gerado em dependência de alguns fatores como: vazão do gás de arraste; estabilidade da taxa de permeação em determinado espaço de tempo.

A unidade de permeação deve-se a uma fonte padrão de gás apresentando uma taxa constante de permeação. Através da variação da vazão de gás de arraste, podem-se obter atmosferas padrão de traços de gases a diferentes concentrações.

Para verificar a influencia da variação da taxa de permeação variou-se a vazão de gás de arraste no intervalo de 1 L h^{-1} a 62 L h^{-1} . O tempo de coleta foi de 15 minutos, e as amostras em triplicata. Os resultados são apresentados na Tabela 07.

Tabela 7. Taxa de permeação da amônia em diferentes vazões de gás de arraste, determinada pelo método espectrofotométrico, coletada em 5 mL de solução H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Vazão do gás de arraste (L h^{-1})	Taxa de permeação da amônia (10^{-4} mol min^{-1})	Desvio padrão relativo (%)
1	1,33	2,85
2	1,29	3,53
9	1,32	6,01
15	1,32	6,55
36	1,32	3,98
62	1,29	7,34

Segundo teste t realizado, o limite de confiabilidade encontra-se entre $1,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} < \mu < 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$. Como se pode observar conforme resultados calculados pelo teste t, não há influência significativa da vazão do gás de arraste na taxa de permeação da amônia para esta amostragem.

Foi avaliada também, a influência do tempo no sistema de geração de NH_3 . Coletou-se em intervalos de tempo de 1, 2, 3 e 4 minutos. Os resultados da determinação da taxa de permeação pelo método espectrofotométrico e método eletroquímico são apresentados na Tabela 08. As médias da taxa de permeação determinadas pelo método espectrofotométrico e eletroquímico, para a variação de tempo proposta, foram de $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$ e $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$, com os desvios padrão de 1,6% e 3,4%, respectivamente. Os dois métodos de determinação apresentaram resultados coerentes para o aumento da quantidade de NH_3 produzida em relação aos tempos de amostragem. Observa-se uma diferença de 3,3% entre as médias dos métodos. De acordo com o teste t, no nível de 95% de confiabilidade, os dois métodos apresentam resultados iguais.

Tabela 8. Quantidade de amônia determinada pelo método espectrofotométrico e eletroquímico, em diferentes tempo, coletada em 5 mL solução H_3PO_4 0,01 mol L^{-1} .

Tempo (min)	Método espectrofotométrico		Método eletroquímico	
	Quantidade de NH_3 (10^{-4} Mol)	Taxa de permeação ($10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$)	Quantidade de NH_3 (10^{-4} mol)	Taxa de permeação ($10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$)
1	1,19	1,18	1,12	1,12
2	2,43	1,21	2,32	1,16
3	3,68	1,23	3,67	1,22
4	4,92	1,23	4,77	1,19
		1,21±0,02		1,17±0,04

II.3.4 Comparação entre as determinações espectrofotométricas e eletroquímicas.

Observa-se que os resultados espectrofotométricos e eletroquímicos são similares para todas as determinações da quantidade de amônia apresentadas até o

momento. O método eletroquímico foi utilizado para assegurar a confiabilidades dos resultados gravimétricos e espectrofotométricos, para as determinações da taxa de permeação da amônia até agora demonstrados. Os limites de detecção e quantificação para o método espectrofotométrico são menores em relação ao método eletroquímico. Os resultados eletroquímicos apresentam concentrações idênticas as espectrofotométricas, tendo em vista os cálculos baseados no teste t. De acordo com estas evidências optou-se pela quantificação de amônia através do método espectrofotométrico, por ser um método mais fácil de execução.

Terceira Parte

**INVESTIGAÇÃO SOBRE AMOSTRAGEM DE AMÔNIA NA
ATMOSFERA UTILIZANDO O COMPÓSITO
SiO₂/ZrO₂/FOSFATO**

III Adsorção de gás amônia pelo compósito SPZ

Para verificar a pureza do SPZ a ser utilizado como meio de coleta para amônia, foi realizada a análise espectroscópica do compósito na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco de KBr (Ecibra) a 1% (em massa) no espectrofotômetro (FT-IR 8300, Shimadzu). Os espectros foram registrados em 200 acumulações com resolução de 4 cm^{-1} .

O compósito utilizado para análise foi submetido à presença de amônia gasosa por um intervalo de tempo de 8 horas. Utilizou-se o procedimento de geração de atmosfera padrão de amônia ilustrado na Figura 07, e em seguida foi submetido a análise espectroscópica. Após esta análise, o compósito foi lavado com solução $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ de ácido fosfórico. A proporção de compósito e ácido foi estabelecida em $1\text{g} : 50\text{mL}$. Em seguida o compósito foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 60°C . O SPZ seco foi submetido a uma nova análise espectroscópica. Os espectros respectivos as análises espectroscópicas são mostrados na Figura 13 e 14.

É evidente a diferença entre os dois espectros. O aparecimento de banda à 1400 cm^{-1} e o alargamento da banda em 3500 cm^{-1} comprovam a capacidade adsortiva do compósito SPZ, conforma já citado por ALFAYA (2000).

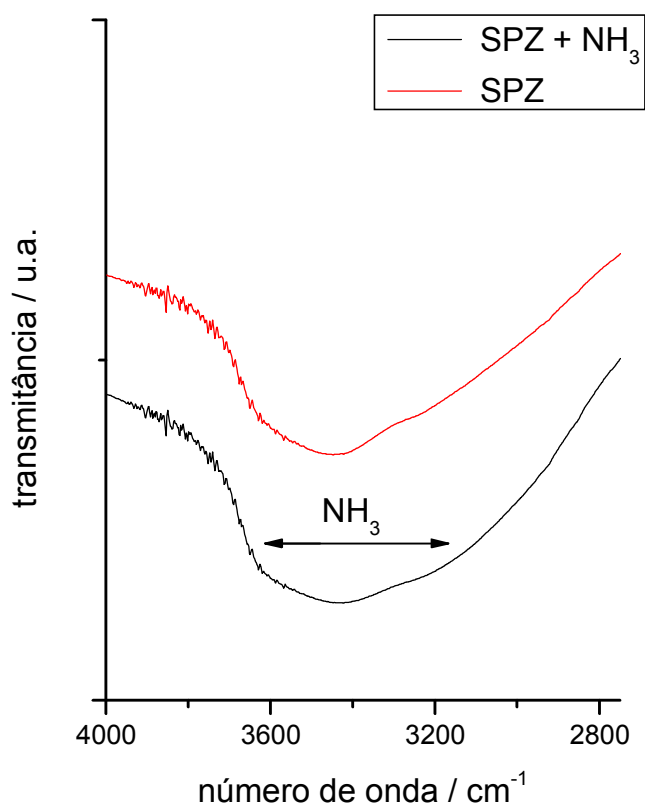


Figura 13. Espectros na região do infravermelho do óxido na presença de NH₃ adsorvida e após a dessorção, obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa), em intervalo de comprimento de onda de 4000 a 2800 cm⁻¹.

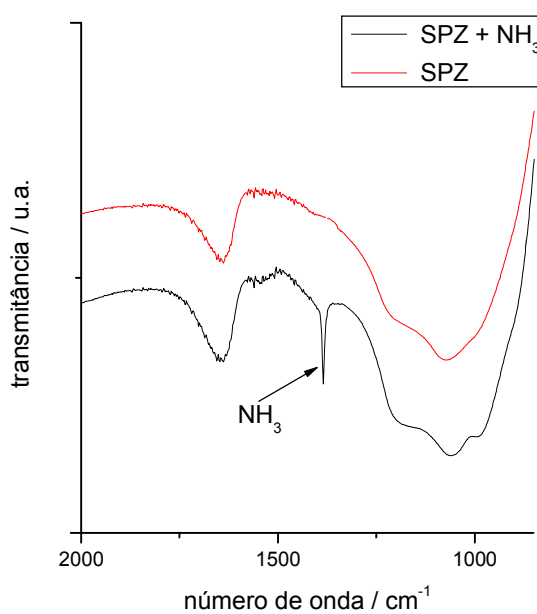


Figura 14. Espectros na região do infravermelho do óxido na presença de NH₃ adsorvida e após a dessorção, obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa), em intervalo de comprimento de onda de 2000 a 800 cm⁻¹.

III.1 Determinação da quantidade de NH_3 adsorvida pelo SPZ

Para verificar a eficiência de adsorção, utilizou-se a instalação apresentada na Figura 07. Os ensaios para verificar a capacidade do compósito foram baseados em: massa constante de SPZ, taxa de permeação, variação de tempo, variação da vazão de o gás de arraste e variação do comprimento do tubo de teflon recheado com SPZ. As variações e os respectivos resultados são dispostos a seguir.

III.1.1 Variação do comprimento do tubo de teflon recheado com o compósito SPZ

III.1.1.1 Tubo de teflon de 7,5 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno, recheado com o compósito SPZ

Nesta determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa, variou-se o tempo de coleta em 5, 10 e 15 minutos; variou-se também a vazão de gás de arraste em 2 e 9 L h^{-1} . Manteve-se fixo a massa de SPZ em 0,5 gramas, o tamanho do tubo de teflon em 7,5 cm. A Tabela 09 mostra a quantidade de produzida em 5, 10 e 15 minutos, considerou-se a taxa de permeação de NH_3 em $4,63 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$.

Tabela 9. Quantidade de NH_3 determinada por gravimetria, em diferentes tempos de amostragem.

Tempo (min)	Amônia gerada (10^{-5} mol)
5	2,31
10	4,63
15	6,94

A Tabela 10 apresenta os resultados para a determinação espectrofotométrica, para adsorção de NH_3 para vazão de gás de arraste 9 L h^{-1} em tubo de teflon de 7,5 cm de comprimento. Como se pode observar para o método

espectrofotométrico, em média, 19,79% da amônia foi adsorvida pelo compósito quando se amostrou por 5 minutos. Já com amostragem de 10 minutos, apesar de se coletar em média $3,93 \cdot 10^{-6}$ mol a mais de amônia, a eficiência de adsorção diminuiu para 18,37%. Para amostragem de 15 minutos a percentagem de adsorção é de 16,62%. Para amostragem de 15 minutos a percentagem de adsorção é de 14,27%. Os desvios padrões foram de 3,63%, 4,13% e 4,51% respectivamente.

Como se pode observar na Tabela 10, apesar dos valores crescentes, em quantidade de NH_3 adsorvida com o aumento do tempo de amostragem e da quantidade enviada pela vazão do gás de arraste, ocorre decréscimo da eficiência de adsorção. Pode-se relacionar este fato com a pressão exercida pela vazão do gás de arraste sob o compósito uma vez que este é um pó fino, de fácil compactação, o que pode impedir a passagem das moléculas de NH_3 contidas no gás de arraste.

Tabela 10. Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 9 L h^{-1} , em tubo de teflon de 7,5 cm, em 5 mL de solução H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	4,57	19,75
5	2A	4,41	19,08
5	3A	4,75	20,53
		4,57±0,16	19,79±0,72
10	1B	8,10	17,51
10	2B	8,62	18,63
10	3B	8,78	18,96
		8,50±0,35	18,37±0,76
15	1C	11,29	16,25
15	2C	11,20	16,12
15	3C	12,14	17,48
		11,54±0,52	16,62±0,75

A Tabela 11 apresenta os resultados para a determinação espectrofotométrica para adsorção de NH_3 para uma vazão de gás de arraste de 2 L h^{-1} em tubo de teflon de 7,5 cm de comprimento. Como se pode observar, em média, 12,23% da amônia foi adsorvida pelo compósito quando se amostrou por 5

minutos. Já com amostragem de 10 minutos, a eficiência de adsorção aumentou para 14,19%. Os desvios padrões foram de 4,90%, 0,56% e 0,35% respectivamente.

A quantidade de NH_3 adsorvida na vazão de gás de arraste de 2 L h^{-1} é proporcional ao aumento do tempo de amostragem.

Considerando os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, pode-se dizer que a capacidade adsorviva do compósito SPZ é mais eficiente para vazão de gás de arraste de 9 L h^{-1} . Pode-se dizer também que a eficiência de coleta é maior para menores tempos de amostragem para esta condição de vazão.

Tabela 11. Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 2 L h^{-1} , em tubo de teflon de 7,5 cm, em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	2,88	12,44
5	2A	2,71	11,74
5	3A	2,71	11,74
5	4A	3,00	12,99
		2,83±0,14	12,23±0,60
10	1B	6,60	14,26
10	2B	6,60	14,26
10	3B	6,52	14,09
10	4B	6,55	14,14
		6,57±0,27	14,19±0,08
15	1C	9,91	14,27
15	2C	9,87	14,22
15	3C	9,96	14,35
15	4C	9,91	14,27
		9,91±0,03	14,27±0,05

III.1.1.2 Tubo de teflon de 3 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro interno, recheado com o compósito SPZ

Nesta determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa, variou-se o tempo de coleta em 5, 10 e 15 minutos; variou-se também a vazão de gás de arraste em 2 e 9 L h^{-1} . Manteve-se fixo a massa de SPZ em

0,5 gramas, o comprimento do tubo de teflon em 3 cm e a taxa de permeação em $2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$.

A Tabela 12 mostra a quantidade NH_3 de produzida em 5, 10 e 15 minutos, considerou-se a taxa de permeação de $2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$.

Tabela 12. Quantidade de NH_3 determinada gravimetricamente, em diferentes tempos de amostragem.

Tempo (min)	Amônia geração (10^{-5} mol)
5	2,35
10	3,52
15	4,70

Na Tabela 13 são apresentados os resultados para a determinação espectrofotométrica para adsorção de NH_3 para uma vazão de gás de arraste de 2 L h^{-1} e tubo de teflon de 3 cm de comprimento. Como se pode observar para o método espectrofotométrico, em média, 15,88% da amônia foi adsorvida pelo composto quando se amostrou por 5 minutos. Já com amostragem de 10 minutos, a eficiência de adsorção diminuiu para 8,93%. Para amostragem de 15 minutos a percentagem de adsorção foi de 3,55%. Mais uma vez notou-se que os resultados de maiores percentagem de adsorção são para tempos menores de amostragem nesta condição de vazão. Os desvios padrões da adsorção para estes tempos de amostragem foram de 1,19%, 0,22% e 0,56%, respectivamente.

Tabela 13. Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 9 L h^{-1} , em tubo de teflon de 3 cm, em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	3,78	16,08
5	2A	3,69	15,70
5	3A	3,73	15,87
		3,73±0,04	15,88±0,19
10	1B	3,16	8,97
10	2B	3,14	8,92
10	3B	3,14	8,92
		3,14±0,01	8,93±0,02
15	1C	1,67	3,53
15	2C	1,68	3,57
15	3C	1,67	3,55
		1,67±0,01	3,55±0,02

Na Tabela 14 são apresentados os resultados para adsorção de NH_3 para uma vazão de gás de arraste de 2 L h^{-1} e tubo de teflon de 3 cm de comprimento. Como se pode observar para o método espectrofotométrico, em média, 9,92% da amônia foi adsorvida pelo compósito quando se amostrou por 5 minutos, apresentando um desvio padrão de 0,30%. Já com amostragem de 10 minutos, a eficiência de adsorção diminuiu para 6,10%, e desvio padrão de 0,49%. Para amostragem de 15 minutos a percentagem de adsorção é de 2,77%, e desvio padrão de 4,33%.

Notou-se que os resultados de maior percentagem de adsorção são para tempos menores de amostragem, assim como para os resultados obtidos para vazão de 9 L h^{-1} . Os percentuais obtidos para a vazão de gás de arraste de 2 L h^{-1} , diminuíram com o aumento do tempo de amostragem, inversamente aos percentuais encontrados na Tabela 11, conclui-se que o tamanho do tubo recheado de compósito influência na quantidade de NH_3 adsorvida.

Tabela 14. Determinação espectrofotométrica da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 2 L h^{-1} , em tubo de teflon de 3 cm, em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	2,32	9,89
5	2A	2,33	9,91
5	3A	2,34	9,96
		2,33±0,01	9,92±0,03
10	1B	2,16	6,14
10	2B	2,14	6,09
10	3B	2,14	6,07
		2,15±0,01	6,10±0,03
15	1C	1,37	2,92
15	2C	1,28	2,72
15	3C	1,26	2,68
		1,30±0,06	2,77±0,12

III.1.2 Influência da vazão do gás de arraste na adsorção do compósito SPZ

Nestas determinações espectrofotométricas da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa, variou-se o tempo de coleta em 5, 10 e 15 minutos; variou-se também a vazão de gás de arraste em 1, 2, 9, 15, 36, 62 L h^{-1} . Manteve-se fixo a massa de SPZ em 0,5 gramas, o comprimento do tubo de teflon em 7,5 cm.

III.1.2.1 Influência da vazão do gás de arraste de 1 L h^{-1}

A Tabela 15 apresenta as quantidades gravimétricas de amônia gerada em 5, 10 e 15 minutos.

Tabela 15. Quantidade de NH_3 determinada gravimetricamente para coleta para vazão de 1 L h^{-1} de gás de arraste.

Tempo (min)	Amônia gerada (10^{-5} mol)
5	1,26
10	2,53
15	3,30

A Tabela 16 apresenta os valores de amônia adsorvida durante a amostragem.

Tabela 16. Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 1 L h^{-1} , em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 0,01 mol L^{-1} .

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	0,43	3,45
5	2A	0,49	3,89
5	3A	0,41	3,24
		0,44±0,04	3,53±0,33
10	1B	1,18	4,65
10	2B	1,09	4,33
10	3B	1,26	4,98
		1,18±0,08	4,65±0,32
15	1C	1,90	5,78
15	2C	1,94	5,89
15	3C	1,87	5,66
		1,87±0,04	5,78±0,12

Para o tempo de amostragem de 5 minutos obteve-se uma eficiência de 3,53%, com desvio padrão de 9,34%. Para a amostragem realizada em 10 minutos, observa-se uma percentagem de adsorção de 4,65%, com desvio padrão de 6,88%. A maior percentagem em adsorção é apresentada para o tempo de 15 minutos, 5,78%, o que representa uma média de $1,87 \cdot 10^{-6}$ mol de amônia. O menor valor de desvio padrão também foi observado para este tempo de amostragem, sendo de 2,07%.

Para a vazão de gás de arraste de 1 L h^{-1} , a melhor eficiência foi para o tempo de amostragem de 15 minutos.

III.1.2.2 Influência da vazão do gás de arraste de 2 L h^{-1}

Para a determinação da quantidade de amônia adsorvida pelo compósito SPZ, nos intervalos de tempo de 5, 10 e 15 minutos, determinou-se gravimetricamente a quantidade gerada de amônia para estes intervalos de tempo. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Quantidade de NH_3 determinada gravimetricamente para coleta para vazão de 2 L h^{-1} de gás de arraste.

Tempo (min)	Amônia gerada (10^{-5} mol)
5	2,31
10	4,63
15	6,94

Após a amostragem para os intervalos de tempo propostos e sob a vazão de gás de arraste na vazão de 2 L h^{-1} , fez-se a quantificação da amônia adsorvida, através de espectrofotometria. Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Nota-se um aumento na percentagem de adsorção da amônia pelo compósito, proporcionalmente ao aumento do tempo de coleta. Para tempos de coleta de 5 minutos foram adsorvidos $2,86 \cdot 10^{-6}$ mol de amônia perfazendo um total de 12,39 % em relação a quantidade de amônia. Os valores para 10 e 15 minutos

foram de 14,16% e 14,28 %, respectivamente. Os desvios padrões na percentagem de adsorção são de 5,09%, 0,63% e 0,49%, respectivamente.

Tabela 18. Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 2 L h^{-1} , em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1 ^a	2,88	12,44
5	2A	2,71	11,74
5	3A	3,00	12,99
		2,86±0,14	12,39±0,63
10	1B	6,60	14,26
10	2B	6,52	14,09
10	3B	6,55	14,14
		6,55±0,04	14,16±0,09
15	1C	9,91	14,27
15	2C	9,87	14,22
15	3C	9,96	14,35
		9,91±0,05	14,28±0,07

Os resultados encontrados nas Tabelas 16 e 18 demonstram uma melhor eficiência na adsorção para uma vazão maior de gás de arraste para maiores tempos de amostragem.

III.1.2.3- Influência da vazão do gás de arraste de 9 L h^{-1}

Baseado no método gravimétrico foi determinado a velocidade de permeação da amônia em $4,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$, produzidas em atmosfera padrão como apresentada na Figura 07, sob vazão de gás de arraste de 9 L h^{-1} . Em relação a velocidade de permeação, quantidades de amônia foram determinadas gravimetricamente para intervalos de tempo de 5, 10 e 15 minutos, como apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Quantidade de NH_3 produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 9 L h^{-1} de gás de arraste.

Tempo (min)	Amônia gerada (10^{-5} mol)
5	2,31
10	4,63
15	6,94

Os resultados referentes à adsorção do compósito SPZ frente à amônia produzida em atmosfera padrão sob vazão de 9 L h^{-1} , são apresentados na Tabela 20. Para esta condição de vazão, a amostragem realizada durante 5 minutos apresenta uma maior percentagem de adsorção em relação aos tempos de amostragem de 10 e 15 minutos. As percentagens foram de 19, 79% para 5 minutos de amostragem, 18, 37% para 10 minutos e 16,62% para 15 minutos, respectivamente. Para esta vazão de gás de arraste, observa-se uma maior percentagem de adsorção para tempos menores de amostragem. Observa-se que o compósito SPZ sobre empacotamento dentro do tubo de teflon, uma vez que uma das propriedades físicas deste composto é sua baixa granulometria, ou seja, o compósito se apresenta na forma de um pó muito fino, podendo ser facilmente empacotado sob uma moderada vazão de gás de arraste.

Tabela 20. Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 9 L h^{-1} , em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	4,57	19,75
5	2A	4,41	19,08
5	3A	4,75	20,53
		4,57±0,16	19,79±0,72
10	1B	8,10	17,51
10	2B	8,62	18,63
10	3B	8,78	18,96
		8,50±0,35	18,37±0,76
15	1C	11,29	16,25
15	2C	11,20	16,12
15	3C	12,14	17,48
		11,54±0,52	16,62±0,75

Os resultados de percentagem da Tabela 20, quando comparados aos resultados das Tabelas 16 e 18, apresentam uma inversão de percentagem de adsorção em relação ao tempo de amostragem.

III.1.2.4 Influência do fluxo do gás de arraste de 15 L h⁻¹

Na Tabela 21 estão dispostas às quantidades de amônia gerada, determinadas pelo método gravimétrico, referentes aos tempos de 5, 10 e 15 minutos, para vazão de gás de arraste de 15 L h⁻¹.

Tabela 21. Quantidade de NH₃ produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 15 L h⁻¹ de arraste.

Tempo (min)	Amônia gerada (10⁻⁵ mol)
5	0,73
10	1,47
15	2,20

Após a amostragem para os intervalos de tempo propostos e sob a vazão de gás de arraste na vazão de 15 L h⁻¹, fez-se a quantificação da amônia adsorvida, através de espectrofotometria. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Para o tempo de amostragem de 5 minutos obteve-se uma eficiência de 28,54%, com desvio padrão de 1,68%. Para a amostragem realizada em 10 minutos, observa-se uma percentagem de adsorção de 19,74%, com desvio padrão de 2,53%. A menor percentagem em adsorção é apresentada para o tempo de 15 minutos, 16,62%. O maior valor de desvio padrão também foi observado para este tempo de amostragem, sendo de 3,18%.

Tabela 22. Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 15 L h^{-1} , em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	2,11	28,87
5	2A	2,04	27,99
5	3A	2,10	28,77
		2,08±0,04	28,54±0,48
10	1B	2,97	20,22
10	2B	2,90	19,78
10	3B	2,82	19,22
		2,89±0,08	19,74±0,50
15	1C	3,75	17,06
15	2C	3,52	16,03
15	3C	3,69	16,78
		3,65±0,12	16,62±0,53

III.1.2.5 Influência da vazão do gás de arraste de 36 L h^{-1}

Para a determinação da quantidade de amônia adsorvida pelo compósito SPZ, nos intervalos de tempo de 5, 10 e 15 minutos, determinou-se gravimetricamente a quantidade gerada de amônia para estes intervalos de tempo. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Quantidade de NH_3 produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 36 L h^{-1} de gas de arraste.

Tempo (min)	Amônia disponível (10^{-5} mol)
5	1,26
10	2,53
15	3,30

Os resultados referentes à adsorção do compósito SPZ frente à amônia produzida em atmosfera padrão sob vazão de 36 L h^{-1} , são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 36 L h^{-1} , em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	amostra	NH	
5	2A	7,78	61,66
5	3A	7,56	60,03
		7,67±0,11	60,85±0,82
10	1B	10,12	40,36
10	2B	9,89	39,13
10	3B	10,03	39,67
		10,01±0,12	39,40±0,38
15	1C	6,15	18,65
15	2C	5,83	17,66
15	3C	6,02	18,23
		6,00±0,16	18,18±0,49

Para esta condição de vazão, a amostragem realizada durante 5 minutos apresenta uma maior percentagem de adsorção em relação aos tempos de amostragem de 10 e 15 minutos. As percentagens foram de 60,85% para 5 minutos de amostragem, 39,40% para 10 minutos e 18,18% para 15 minutos, respectivamente. Os desvios padrões na percentagem de adsorção foi de 1,34%, 0,96% e 2,69%, respectivamente.

III.1.2.6- Influência da vazão do gás de arraste de 62 L h^{-1}

Para a determinação da quantidade de amônia adsorvida pelo compósito SPZ, nos intervalos de tempo de 5, 10 e 15 minutos, determinou-se gravimetricamente a quantidade gerada de amônia para estes intervalos de tempo. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Quantidade de NH_3 produzida determinada gravimetricamente para coleta em vazão de 62 L h^{-1} de gás de arraste.

Tempo (min)	Amônia gerada (10^{-5} mol)
5	0,73
10	1,47
15	2,20

Após a amostragem para os intervalos de tempo propostos e sob a vazão de gás de arraste de 62 L h^{-1} , fez-se a quantificação da amônia adsorvida, através de espectrofotometria. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

Para o tempo de amostragem de 5 minutos obteve-se uma eficiência de 40,91%, com desvio padrão de 3,59%. Para a amostragem realizada em 10 minutos, observa-se uma percentagem de adsorção de 13,90%, com desvio padrão de 0,71%. A maior percentagem em adsorção é apresentada para o tempo de 15 minutos, 8,47%, o que representa uma média de $1,87 \cdot 10^{-6}$ mol de amônia. O valor de desvio padrão também foi observado para este tempo de amostragem, sendo de 2,00%.

Tabela 26. Determinação espectrofotométrica, da eficiência do SPZ para coleta de NH_3 gasosa amostrados em 5, 10 e 15 minutos a 62 L h^{-1} , em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Amostra	NH_3 (10^{-6} mol)	Adsorção (%)
5	1A	2,96	40,27
5	2A	3,03	42,59
5	3A	2,93	39,86
		2,97±0,05	40,91±1,47
10	1B	2,03	13,81
10	2B	2,04	13,88
10	3B	2,06	14,01
		2,04±0,05	13,90±0,10
15	1C	1,89	8,59
15	2C	1,82	8,27
15	3C	1,88	8,54
		1,86±0,04	8,47±0,17

III.1.3 Relação entre porcentagem de adsorção e a influência da variação da vazão do gás em 1, 2, 9, 15, 36 e 62 L h⁻¹

Segundo os dados apresentados na Tabela 27, verifica-se uma melhor eficiência de adsorção do compósito SPZ frente à amônia, para vazão de gás de arraste de 36 L h⁻¹.

Tabela 27. Porcentagem de adsorção do CPZ em diferentes vazões de gás de arraste.

Tempo de amostragem (min)	Porcentagem de adsorção em diferentes vazão de gás de arraste (L h ⁻¹)					
	1	2	9	15	36	62
5 A	3,45	12,44	19,75	28,87	60,87	40,27
5 B	3,89	11,74	19,08	27,99	61,66	42,59
5 C	3,24	12,99	20,53	28,77	60,03	39,86
	3,53±0,33	12,39±0,63	19,79±0,72	28,54±0,48	60,85±0,82	40,91±1,47
10 A	4,65	14,26	17,51	20,22	40,36	13,81
10 B	4,33	14,09	18,63	19,78	39,13	13,88
10 C	4,98	14,14	18,96	19,22	39,67	14,01
	4,65±0,32	14,16±0,09	18,37±0,76	19,74±0,50	39,40±0,38	13,90±0,10
15 A	5,78	14,27	16,25	17,06	18,65	8,59
15 B	5,89	14,22	16,12	16,03	17,66	8,27
15 C	5,66	14,35	17,48	16,78	18,23	8,54
	5,78±0,12	14,28±0,07	16,62±0,75	16,62±0,53	18,18±0,49	8,47±0,17

O tempo de amostragem de 5 minutos apresenta a maior porcentagem, em relação aos tempos de 10 e 15 minutos. Diante dos dados apresentados a amostragem de amônia em instalação para criação de frango de corte será realizada em vazão de gás de arraste de 36 L h⁻¹ em 5 minutos de amostragem. Entretanto as amostragens para tempos de 10 e 15 minutos também serão verificadas. A integridade cristalina do compósito SPZ pode ser comprometida devido o manejo constante, uma vez que a cada amostragem ele é lavado com solução de H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹ e água deionizada, levado a secagem em estufa e novamente introduzido no tubo utilizado para coleta. O aumento da vazão de gás de arraste acarreta no empacotamento do compósito dentro do tubo, o que leva muitas vezes a sua fragmentação e conseqüentemente na perda de sítios adsorventes. Percebe-se uma diminuição da massa do compósito durante o processo de adsorção, uma vez que o tudo onde o compósito é acomodado é vedado com algodão. Estes fatos justificam a diminuição da porcentagem de adsorção de NH₃ em tempos de amostragens maiores para vazões de gás de arrastes maiores.

III.2 Determinação de NH_3 em ambiente avícola: amostragem em Granja de frango de corte

III.2.1 Amostragem de NH_3 com tubo adsorvente comparada à amostragem com tubo borbulhador

Condições de amostragem na matriz atmosférica:

Dimensões da instalação avícola: 18m comprimento, 8m de largura e 2,2 m de altura

Temperatura ambiente: 31 °C

Umidade Relativa: 43%

População de aves: 11 mil animais

Idade das aves: 21 dias

Cama: casca de arroz

A Instalação apresenta aspersores de água distribuídos a cada 2 metros de distancia no sentido da largura, e a cada 2,5 metros de distancia em relação ao comprimento do galpão. Também apresenta ventiladores distribuídos ao longo do galpão. A função destes dois aparatos é diminuir a temperatura dentro do aviário, e conseqüentemente diminuir a concentração de amônia presente.

Foram empregados os tempos de amostragem de 5, 10 e 15 minutos em triplicatas. Na Tabela 28 estão apresentadas as médias das concentrações de amônia coletada no galpão de confinamento dos frangos em diferentes tempos de amostragem, utilizando o frasco borbulhador. Esta coleta foi realizada de modo a comparar as quantidades de amônia adsorvidas pelo SPZ.

Tabela 28. Concentração de NH_3 quantificada no interior da granja de frangos de corte, pelo método espectrofotométrico, na vazão de 36 L h^{-1} , em frasco borbulhador contendo 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Concentração de amônia	
	g m^{-3}	ppm
5	0,99	1,31
10	0,98	1,29
15	0,97	1,28

As concentrações de amônia são apresentadas em g cm^{-3} bem como em ppm, uma vez que estas são mais usuais como unidades de medidas atmosféricas.

Na Tabela 29 estão apresentadas às concentrações de amônia coletada com o compósito SPZ, no interior do galpão de confinamento dos frangos em diferentes tempos de amostragem.

Tabela 29. Concentração de NH_3 quantificada no interior da granja de frangos de corte, pelo método espectrofotométrico, vazão de 36 L h^{-1} , com tubo recheado com SPZ, em 5 mL de solução adsorvente de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (min)	Concentração de amônia			
	g m^{-3}	ppm	$\text{g m}^{-3}_{(\text{corr})}$	$\text{ppm}_{(\text{corr})}$
5	0,57	0,75	0,60	0,79
10	0,34	0,45	0,38	0,50
15	0,14	0,19	0,17	0,23

Os dados referentes às concentrações de amônia apresentados na Tabela 29, demonstram a eficiência do compósito SPZ em adsorver NH_3 . A concentração de 0,79 ppm comprova o valor de 60% de adsorção previsto para o tempo de amostragem de 5 minutos, percentagem esta tomada como referencia para este estudo de campo. AS concentração para os tempo de 10 e 15 minutos, também foram os esperados e previstos pelas condições laboratoriais.

CONCLUSÕES

Finalizando provou-se experimentalmente a possibilidade de utilização do compósito SPZ como amostrador para coleta de amônia.

Através do estudo laboratorial é possível garantir a eficiência do amostrador em 60%, para tempos de coleta de 5 minutos e vazão de gás de arraste de 36 L h^{-1} .

O método de geração padrão de atmosfera foi utilizado uma vez que as condições de estudo podem ser controladas, como: temperatura, umidade do ar, vazão de gás de arraste, concentração da espécie de interesse.

As metodologias: gravimétrica, espectrofotométrica e eletroquímica apresentaram bons resultados para quantificação da amônia gerada em atmosfera padrão. Devido a baixos percentuais de diferença entre os métodos: espectrofotométrico e eletroquímico, optou-se pelo espectrofotométrico pela maior facilidade e menor tempo para execução da técnica além de baixo limite de detecção e quantificação.

Os tamanhos dos tubos de teflon, utilizados para servir de suporte ao compósito também apresentaram significativa influência. Tubos de 7 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro apresentaram melhores resultados para o referido estudo.

As vazões de gás de arraste demonstram eficiências de adsorção de amônia pelo compósito SPZ em diferentes percentagens. A maior percentagem é referente à vazão de 36 L h^{-1} , apresentando 60% de eficiência.

As concentrações de amônia adsorvida pelo compósito nas instalações avícolas são reprodutíveis às condições laboratoriais. Estes valores estão abaixo do limite estipulados para condições de trabalho humano, bem como para confinamento de frangos de corte.

O compósito SPZ mostrou-se uma ferramenta muito útil para análises ambientais, por ser de fácil manejo, o que possibilita uma análise rápida, eficiente e conveniente.

REFERÊNCIAS

ALFAYA, A. A. S. **Preparação, caracterização e propriedades dos fosfatos de óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$** . 2000. Tese (Doutorado em Química) – UNICAMP, Campinas.

ALI, Z.; THOMAS, C. L. P.; ALDER, J. F.; Denuder tubes for sampling of gaseous species-A review. **Analyst**. v.114, p.759-769, 1989.

ANDERSON, D.P., BEARD, C.W., HANSON, R.P. Influence of poultry house dust, ammonia and carbon dioxide on the resistance of chickens to Newcastle diseases virus. **Avian Diseases**, v.9, n.10, p.177-188, 1965.

ANDRADE, R. L. T.; LINDINO, C. A.; BULHÕES, L. O. S. Sistema com atmosfera controlada para a caracterização de sensores a gases. **Química Nova**, vol.21 n.3, Mai/Jun. 1998.

ANEJA, V. P.; ROELLE, P. A.; MURRAY, G. C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J. W. FOWLER, D.; ASMAN, W. A. H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transports, transformations, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**, V.35, n.11, p.1903-1911, 2001.

APARICIO, M., KLEIN, L. C., Sol Gel Synthesis and Characterization of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.28, p.199-204, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE HIGIENISTAS OCUPACIONAIS – ABHO. **Limites de Exposição Ocupacional & Índices Biológicos de Exposição**. São Paulo: ABHO, 2006.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis**. 11.ed. Washington, D.C., p.1015, 1970.

BARROS, H. L. C.; **Química Inorgânica: Uma Introdução**. Livraria Triângulo Editora Ltda: Belo Horizonte, 1992.

BELYAVIN, C. Complete Climate Control. What are the associated problems? **World's Poultry**, v.9, p.32-33, 1993.

BERTHELOT, M. **Répertoire Chimie Pure Appliquée**. França. p.284, 1859.

BLANC, J. P.; DEROUICHE, N.; EL HADRI, A.; GERMAIN, J. P.; MALEYSSON, C.; ROBERT, H. Study of the action of gases on a polypyrrole film. **Sensors and Actuators B**, v.1, n.1/6, p.130-133, 1990.

BOLLETER, W. T.; BUSHMAN, C. J.; TIDWELL, P. W. Spectrophotometric determination of ammonia as indophenol. **Analytical Chemistry**, v.33, n.4, p.392-394, 1961.

CARDOSO, A. A. **Estudos sobre a produção de misturas gasosas padronizadas a partir do método da difusão**. 1986. Dissertação (Mestrado em Química)– USP, São Paulo.

CARDOSO, A. A.; PEREIRA, D. A.; ROCHA, J. C; Gotas suspensas: uma proposta para amostragem e análise de gases traços da atmosfera, **Química Nova**, v.21, p.217-220, 1998.

CADLE, S. H.; COUNTESS, R. J.; KELLY, N.A., Nitric acid and ammonia in urban and rural locations. **Atmospheric Environment**, v.19, p.2501-2506, 1982.

CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**, v.30, n.1, 2007.

CHASE, M. W.; DAVIES, C. A.; DOWNEY JR., J. R.; FRURIP, D. J.; MCDONALD, R. A.; SYVERUD, A. N.; **JANAF Thermochemical Tables**, 3rd ed. 1985.

CHAWLA, K. K., **Science and Engineering**, B. Ilschner, N. J. Grant (eds.), Springer-Verlag, N.Y., 1987.

CHOI, M. F.; HAWKINS, P.; Generation of sulfur compound vapor standards based on permeation vials in series/parallel. **Analytical Chemistry**, v.69, p.1237-1239, 1997.

CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.

COLEMAN, R. F. Comparison of analytical techniques for inorganic pollutants. **Analytical Chemistry**, v.46, p.989-996A, 1974.

DALL'ANTONIA, L. H.; MIYATA, M. E. V.; CORDOBA DE TORRESI, S. I.; TORRESI, R. M. A new sensor for ammonia for determination based on polypyrrole films doped with dodecylbenzenesulfonate (DBSA) ions. **Electroanalysis**, v.14, n.22, p.1577-1586, 2002.

DAMM, C. J.; LUCAS, D.; SAWYER, R. F.; KOSHLAND, C. P. Excimer laser fragmention fluorescence spectroscopy as a method for monitoring ammonium nitrate and ammonium sulfate particles. **Chemosphere**, v.42, p.655-661, 2001.

DARIDON, A.; et al. Chemical sensing an integrated microfluidic system based on the Berthelot reaction. **Sensors and Actuators B**, v.76, p.235-243, 2001.

EMSLEY, J. **The Elements**, 3rd ed., Clarendon Press: Oxford, 1998.

ERISMAN, J. W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M. S. Reduced nitrogen in ecology and the environment. **Environmental Pollution**, v.150, p.140-149, 2007.

FÉLIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v.27, n.1, 2004.

FERRAGINA, C.; CAFARELLI, P.; DE STEFANIS, A.; DI ROCCO, R.; PETRELLI, L. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Zirconium Phosphate with Template Surfactants by Different Methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.71, p.1023-1033, 2003.

FONTANA, G. L. P. **Dispersão de gases densos na atmosfera**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – UNICAMP, Campinas.

FRANCO, A.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Extração de amônio de filtros de amostragem, coleta e determinação pelo método da gota suspensa. **Eclética Química**, v.25, p.161-170, 2000.

FREEDMAN, B.; **Environmental Ecology**, 2nd ed., Academic Press: Canadá, 1989.

GONZÁLES, E.; SALDANHA, E.S.P.B. Os primeiros dias de vida do frango e a produtividade futura. In: Congresso Brasileiro de Zootecnia, 11., 2001, Goiânia. **Palestras...** Goiânia: 2001. p.312-313.

GUSTAFSSON, G.; LUNDSTRÖM, I. The effect of ammonia on the physical properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.21, n.2, p.203-208, 1987.

GUSTAFSSON, G.; LUNDSTRÖM, I.; LIEDBERG, B.; WU, C. R.; INGANAS, O.; WENNERSTROM, O. The interaction between ammonia and poly(pyrrole). **Synthetic Metals**, v.31, n.2, p.163-179, 1989.

HARFMANN, R. G.; CROUCH, S. R. Kinetic study of Berthelot reaction steps in the absence and presence of coupling reagents. **Talanta**, v.36, n.1-2, p. 261-269, 1989.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa** - 6ª Edição, LTC, 2005.

HERNADES, R.; CAZETTA, J. O. Método simples e acessível para determinar amônia liberada pela cama aviária. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.30, n.3, p.824-829, 2001.

HERNADES, R.; CAZETTA, J. O.; MORAES, V. M. B. Frações nitrogenadas, glicídicas e amônia liberada pela cama de frango de corte em diferentes densidades e tempos de confinamento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n.4, p.1795-1802, 2002.

KANAZAWA, K. K.; DIAZ, A. F.; GEISS, R. H.; GILL, W. D.; KWAK, J. F.; LOGAN, J. A.; RABOLT, J. F.; STREET, G. B. 'Organic metals': polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer. **Journal of the Chemical Society- Chemical Communications**, v.19, p.854-855, 1979.

KANDA, J. Determination of ammonium in sea water based on the indophenol reaction with o-phenylphenol (OPP). **Water Research**, v.29, n.12, p.2746-2750, 1995.

KEUKEN, M. P.; WAYERS-IJPELAAN, A.; MOLS, J. J.; OTJES, R. P.; SLANINA, J. The determination of ammonia in ambient air by an automated thermodenuders system. **Atmospheric Environment**, v.23, p.2177-2185, 1989.

KLOCKOW, D. Preparation of refillable permeation tubes. **Analytical Chemistry**, v.50, n. 12, p. 1728, 1978.

KRISTENSEN, H. H.; BURGESS, L. R.; DEMMERS, T. G. H., WATHES, C. M. The preferences of laying hens for different concentrations of atmospheric ammonia. **Applied Animal Behaviour Science**, v.68, n.4, p. 307-318, 2000.

KUSTOV, A. L., KUSTOVA, M. Yu., FEHRMANN, R., SIMONSEN, P. Vanadia on sulphated-ZrO₂ a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases. **Applied Catalysis**, v.58, 97-104, 2005.

LANÇAS, M. F. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMA, 2004.

LIDE, D. R., ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 89th Edition (Internet Version 2009), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009.

LUBOCHINSKY, B.; ZALTA, P. Colorimetric microdetermination of ammoniacal nitrogen. **Bulletin de la Societe de Chimie Biologique**, v.36,p.1363, 1954.

MARIGLIOTTA, M. Y. **Avaliação dos níveis de amônia em dois sistemas de produção de frangos de corte com ventilação e densidade diferenciados**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola, Área de Concentração de Construções Rurais e Ambiente) – UNICAMP, Campinas.

MARIGLIOTTA, M. Y.; NÄÄS, I. A.; MURAYAMA, M. C.; MOURA, D. J. Software para estimativa de emissão de amônia em alojamento de frango de corte. **Revista Brasileira de Agroinformática**, v.6, n.2, p.79-89, 2004.

MIASIK, J. J.; HOPER, A.; MOSOLEY, P. T.; TOFIELD, B. C. In: _____. **Conducting Polymers**. Reidel, Dordrecht: L. Alcacer, p.189, 1987.

MILANI, M. R. **Proposição de métodos analíticos para determinação de espécies químicas gasosas**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – UNESP, Araraquara.

NORMAN, M.; DAS, S. N.; PILLAI, A.G.; GRANAT, L.; RODHE, H. Influence of air mass trajectories on the chemical composition in India. **Atmospheric Environment**, v.35, n.25, p.4223-4235, 2001.

NYLANDER, C.; ARMGARTH, M.; LUNDSTRÖM. Ammonia detector based on a conducting polymer. **Chem. Symp. Ser.**, v.17, p.203-207, 1983.

PATTON, C. J.; CROUCH, S. R. Spectrophotometric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for the determination of ammonia. **Analytical Chemistry**, v.49, n.3, p.464–469, 1977.

PESSOA, C. A.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T.; GORTON, L. Preliminary electrochemical study of phenothiazines and phenoxazines immobilized on zirconium phosphate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n.431, p.23-27, 1997.

PRAZERES; A. O. Comparação de Metodologias laboratoriais para determinação de azoto nítrico e amoniacal em solos e águas. In: 1º Congresso Nacional de Rega e Drenagem. CD-Rom, 2005, Beja. Portugal - Beja, COTR, 2005.

PRYOR, S. C.; BARTHELMIE, R. J.; SORENSEN, L. L.; JENSES, B. Ammonia concentrations and fluxes over a forest in the midwestern USA. **Atmospheric Environment**, v.35, n.32, p.5645-5656, 2001.

ROCHA, J. C.; GRANER, C. A. F.; MAGNANI, R. Determinação espectrofotométrica de amônio em extratos de carne, com salicilato e hipoclorito, sem prévia neutralização dos digeridos sulfúricos. **Quimica Nova**, v.2, n.4, p.309-312, 1989.

RODRIGUEZ, R. M. **Estudo teórico e experimental de agregados iônicos (NH₃)nNH_m[±] dessorvidos de amônia sólida bombardeada por íons de 65 MeV.** 2007. Tese (Doutorado em Física)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ROSKAN, R. Th.; LANGEN, D. A simple colorimetric method for the determination of ammonia in seawater. **Analytica Chimica Acta**, v.30, n.30, p.56-59, 1964.

SCARINGELI, F. P.; O'KEEFFE, A. E.; ROSENBERG, E.; BELL, J. P. Preparation of known concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically. **Analytical Chemistry**, v.42, p.871-876, 1970.

SCHEINER; D. Determination of ammonia and Kjeldahl nitrogen by indophenol method. **Water Research**, v.10, p.31-36, 1976.

SEARLE, P. L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. A review. **Analyst**, v.109, p.549-568, 1984.

SHARYGIN, L. M., KALYAGINA, M. L., BOROVKOV, S. I. Sol-Gel Technique for Production of Spherically Granulated Zirconium (IV) Phosphate. **Russian Journal of Applied Chemistry**. v.78, n.2, p.222-228, 2005.

SHUKLA, S., SEAL, S., VANFLEET, R. Sol-Gel Synthesis and Phase Evolution Behavior of Sterically Stabilized Nanocrystalline Zirconia. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v 27, p.119-136, 2003.

SIMONI, J. DE A.; CHAGAS, A. P. *Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2005.

SINGLES, R.; SUTTON, M. A.; WESTON, K. J. A multi-layer model to describe the atmospheric transport and deposition of ammonia in Great Britain. **Atmospheric Environment**, v.32, p.393, 1998.

SMACCHIA, A.; FAIENZA, H.; PIDELLO, A. Contribution to the agronomic evaluation of poultry wastes.1. Stability of the nitrogen content. **Revista Argentina de Produccion Animal**, v.4, n.8, p.781-788, 1984.

SOLCI, M. C. P. **Uso de amostradores com superfície quimicamente modificada para coleta por difusão de traços de compostos reativos na atmosfera. 1992.** Tese (Doutorado em Química) – USP, São Paulo.

SOMMER, S. G.; HUTCHINGS, N. J. Ammonia emission from field applied manure and its reduction invited paper. **European Journal of Agronomy**, v.15, n.1, p.1-15, 2001.

TROJANOWICZ, M.; LEWENSTAM, A.; KRAWCZYK, T. K. V.; LÄHDESMÄKI, I.; SZCEPEK, W. Flow injection amperometric detection of ammonia using polypyrrolemodified electrode and its application in urea and creatinine biosensors. **Electroanalysis**, v.8, n.3, p.233-243, 1996.

UGUCIONE, C.; NETO, J. A. G.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna C-18. **Química Nova**, v. 25, n.3, p.353-357, 2002.

VERSOUW, H.; VAN ECHELD, C. J. A.; DEKKERS, E. M. J. Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate. **Water Research**, v.12, p.399,1978.

VIDOTTI, M.; DALL'ANTONIA, L. H.; BERGAMASKI, K.; NART, F. C.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. "On line" mass spectrometric detection of ammonia oxidation products generated by polypyrrole based amperometric sensors. **Analytica Chimica Acta**, v.489, n.2, p.207-214, 2003.

VIDOTTI, M.; DALL'ANTONIA, L. H.; CINTRA, E. P.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Reduction of interference signal in poly(pyrrole) based ammonia sensors. **Electrochimica Acta**, v.49, n.22/23, p.3665-3670, 2004.

WEATHERBURN, M. W. Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia. **Analytical Chemistry**, v.39, p.971, 1967.

WILLIAMS, E. J.; SANDHOLM S. T.; BRADSHAW J. D., et al.; An Intercomparison of five ammonia measurement techniques. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v.97, p.11591-11611, 1992.

WONG, M. S., ANTONELLI, D. M. YING, J.Y. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Zirconium Oxide. **NanoStructured Materials**. v. 9, p.165-168, 1997.

WYERS, G. P.; ERISMAN, J. W. Ammonia exchange over coniferous forest. **Atmospheric Environment**, v.32, n.3, p.441-451, 1998.

YUAN, Z.Y., REN, T.Z., AZIOUNE., et al. Marvelous self-assembly of hierarchically nanostructured porous zirconium phosphate solid acids with high thermal stability. **Catalysis Today**, v.105, p.647-654, 2005.

ZHAO, G.L., YUAN, Z.Y., CHEN, T.H. Synthesis of amorphous supermicroporous zirconium phosphate materials by nonionic surfactant templating. **Material Research Bulletin**. V.40, p.1922-1928, 2005.

ANEXOS

Tabela 30. Média das concentrações de amônia encontradas para tempos de 5, 10 e 15 minutos, através de frasco borbulhador, em instalação avícola.

Tempo (min)	Concentração de amônia (10⁻⁴ mol) grama/m³
5 A	1,78
5 B	1,63
5 C	1,88
	1,76±0,12
10 A	3,35
10 B	3,44
10 C	3,59
	3,46±0,12
15 A	4,84
15 B	5,44
15 C	5,18
	5,15±0,30

Tabela 31. Quantidade de NH₃ adsorvida pelo composto SPZ, em 5 minutos de amostragem em granja de frango de corte, para fluxos de ar de 36 L.h⁻¹.

Amostra	NH₃ (10⁻⁴ mol)	Adsorção (%)
1	1,00	56,81
2	1,04	59,09
3	0,92	52,27
4	1,02	57,95
5	0,99	56,25
6	0,94	53,40
7	1,01	57,38
8	1,09	61,93
9	0,97	55,11
10	1,10	62,50
11	0,97	55,11
12	1,04	59,09
13	1,03	58,52
14	0,97	55,11
15	1,04	59,09
16	1,03	58,52
17	0,98	55,68
18	1,02	57,95
19	1,02	57,95
20	1,04	59,09
	1,01±0,04	57,44±2,55

Tabela 32. Quantidade de NH_3 adsorvida pelo composto SPZ, em 10 minutos de amostragem em granja de frango de corte, para fluxos de ar de 36 L.h^{-1} .

Amostra	NH_3 (10^{-4} mol)	Adsorção (%)
1	1,29	37,28
2	1,18	34,10
3	1,34	38,72
4	1,26	36,41
5	1,17	33,81
6	1,12	32,36
7	1,15	33,23
8	1,31	37,86
9	1,28	36,99
10	1,26	36,41
11	1,17	33,81
12	1,20	34,68
13	1,17	33,81
14	1,26	36,41
15	1,28	36,99
16	1,31	37,86
17	1,32	38,15
18	1,13	32,65
19	1,22	35,26
20	1,30	37,57
	1,23±0,06	35,71±2,00

Tabela 33. Quantidade de NH_3 adsorvida pelo composto SPZ, em 15 minutos de amostragem em granja de frango de corte, para fluxos de ar de 36 L.h^{-1} .

Amostra	NH_3 (10^{-5} mol)	Adsorção (%)
1	7,90	15,34
2	9,08	17,64
3	6,68	12,97
4	7,54	14,65
5	8,13	15,78
6	8,49	16,49
7	7,94	15,41
8	7,32	14,21
9	6,84	13,29
10	8,69	16,88
11	8,76	17,01
12	8,61	16,71
13	8,10	15,73
14	7,45	14,46
15	7,91	15,35
16	6,89	13,38
17	8,40	16,32
18	6,98	13,55
19	7,62	14,8
20	8,07	15,67
	7,87±0,69	15,28±1,35