

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.25 São Paulo 2000

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100014>

EXTRAÇÃO DE AMÔNIO DE FILTROS DE AMOSTRAGEM, COLETA E DETERMINAÇÃO PELO MÉTODO DA GOTA SUSPensa

Alexandre FRANCO*

Arnaldo Alves CARDOSO*

Andrew G. ALLEN**

RESUMO: A amostragem de amônia no ar é feita usualmente com filtro impregnado com ácido. O ácido ascórbico, quando usado como impregnante, é facilmente oxidado em meio básico e aquoso, gerando uma solução fortemente colorida que inviabiliza a determinação por colorimetria. Este trabalho apresenta um novo procedimento para extração do íon amônio dos filtros de amostragem, transferindo o íon amônio para uma gota de solução contendo ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A amostra do filtro é inicialmente solubilizada com água. A solução é colocada dentro de uma câmara com posterior adição de solução de NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. Com a ajuda de com borbulhamento de nitrogênio, a amônia formada passa para a fase gasosa, sendo finalmente recolhida para uma gota de ácido sulfúrico. A esta gota é adicionado um reagente e o produto determinado colorimetricamente pela reação do indofenol. Além da eliminação de interferentes, o procedimento apresenta a vantagem de fazer uma nova pré-concentração da amônia, possibilitando melhorar o limite de detecção do método de determinação.

PALAVRAS-CHAVE: determinação de amônia, pré-concentração, análise de ar, colorimetria

Introdução

Diversas são as fontes de amônia para a atmosfera e estudos mostram que a maior fonte de amônia é a decomposição de materiais orgânicos e dejetos de animais^{1,2}.

A amônia é um constituinte minoritário da atmosfera, sendo encontrado em concentrações na faixa de 1 a 10 ppb em regiões rurais e moderadamente poluídas³. Apesar de não se conhecer efeitos

sobre a saúde humana resultante da exposição às concentrações de amônia usualmente encontradas na atmosfera, a sua quantificação é importante para a química atmosférica. 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 atmosférico⁹. 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.

Vários são os métodos desenvolvidos para determinação da amônia atmosférica. Tubos de difusão (denuder) têm sido propostos para evitar a interferência de partículas². O denuder proposto por Ferm⁷ não sofre interferência de partículas, mas requer um tempo de amostragem longo, cerca de duas horas. O uso de termodenuder diminuiu o tempo de amostragem para cerca de 10-20 minutos e limite de detecção para décimos de ppb⁹. Melhor tempo de amostragem e limite de detecção foi alcançado com o denuder anular conhecido como AMANDA. Wyers *et al.*¹⁵ estimaram um limite de detecção próximo de 0.008 ppb. Porém, o método mais empregado para determinação da amônia é o uso de filtros de celulose impregnados com ácido¹⁴, que retêm o composto gasoso de caráter básico, como íon amônio. Suas principais vantagens são o baixo custo, a facilidade de preparação e utilização, características necessárias em trabalhos de monitoramento ambiental. Isto, na maioria das vezes, minimiza as desvantagens como o longo tempo de amostragem, de cerca de duas horas, e a interferência de partículas. Entre os possíveis ácidos utilizados na impregnação de filtros de celulose, o ácido ascórbico se destaca por não atacar a celulose. No procedimento analítico, após finalizada a amostragem, o material do filtro é solubilizado com água e a determinação do íon amônio é feita geralmente por cromatografia iônica. Métodos colorimétricos, que são mais simples de operar, não podem ser utilizados já que o excesso de ácido ascórbico reage em meio básico e com presença de impurezas, resultando em produto fortemente colorido que inviabiliza qualquer determinação colorimétrica.

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^{4-6,10,11,13}. A alta eficiência da coleta permite que se façam determinações colorimétricas de gases presentes na atmosfera em concentrações de até unidades de ppb, com amostragens não superiores a 5-7 minutos.

Neste trabalho, propomos a extração do íon amônio presente no filtro de celulose utilizando a propriedade que o íon amônio possui de passar facilmente para a fase gasosa em meio alcalino. A amônia gasosa pode ser então coletada por uma gota de ácido sulfúrico. A gota de ácido pode ser usada posteriormente em qualquer determinação colorimétrica. No procedimento aqui descrito, a determinação da amônia foi feita utilizando-se o método do indofenol modificado por Allen *et al.*¹ Além da eliminação da interferência, o íon amônio transferido para gota, está em uma concentração muitas vezes superior à solução original, o que possibilita um significativo aumento do sinal analítico do método de determinação utilizado.

Parte experimental

Câmara de extração

Para a montagem da câmara de extração de amônia, utilizou-se um frasco de vidro com aproximadamente 6 mL de volume total ([figura 1](#)).

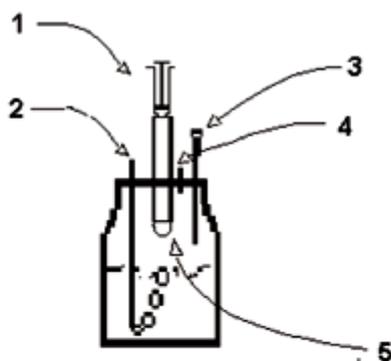


FIGURA 1- Esquema do sistema de absorção de amônia pela gota de H_2SO_4 .
1- seringa hipodérmica com solução de ácido sulfúrico; 2- entrada de nitrogênio; 3- entrada para solução de hidróxido de sódio; 4- saída de nitrogênio; 5- gota de ácido sulfúrico.

A câmara é fechada com um septo de borracha revestido com um filme Teflon. Atravessando este septo estão dois tubos de Teflon com diâmetro interno de 0,3 mm para circulação de gás nitrogênio. Um dos tubos está imerso na solução fazendo com que o gás nitrogênio seja borbulhado e o outro permite a saída do gás. Uma agulha hipodérmica para introduz solução de NaOH para dentro de um tubo de vidro (diâmetro interno de 4,0 mm e altura de 2,0 cm), onde vai se formar a gota de solução de ácido sulfúrico. Para que exista um volume livre sobre o líquido deve-se colocar dentro da câmara cerca de 4,5 mL de amostra.

Materiais e Reagentes

Foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de hidróxido de sódio $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, preparadas com água deionizada livre de amônia.

Soluções padrão de sulfato de amônio com concentração variando entre 50 e 10 000 ppb foram obtidas por diluição, a partir de uma solução estoque de 50 ppm.

Os reagentes para promover a reação colorida foram preparados de acordo com a técnica modificada do fenol-hipoclorito (Allen et al.¹) onde o reagente fenol-nitroprussiato de sódio é preparado pela adição de 20 g de fenol e 0,1 g de nitroprussiato de sódio em 500 mL de água deionizada. O hipoclorito alcalino foi preparado com 25 g de hidróxido de sódio e 14 mL de hipoclorito de sódio (15% de cloro disponível) em 500 mL de água deionizada.

Os filtros impregnados com ácido ascórbico para amostragem de amônia foram preparados com papel de filtro Whatman nº 41, de 55 mm de diâmetro. A impregnação do papel com a solução de ácido ascórbico seguiu o procedimento descrito por Allen et al.¹. Os filtros foram guardados embrulhados em papel de filtro impregnado com ácido ascórbico, dentro de dessecador, até o momento do uso.

Procedimento analítico

Um filtro impregnado com ácido ascórbico, contendo quantidade conhecida de amônio, foi colocado em um frasco fechados com 20 mL de água deionizada e mantido sob agitação por 30 minutos. Uma alíquota de 4,5 mL do extrato, que foi transferida para câmara de extração. A câmara foi fechada e a vazão do nitrogênio ajustada para formar um colar de bolhas dentro da solução. Com o auxílio de uma seringa hipodérmica foram injetados 0,2 mL da solução de ácido sulfúrico para formar uma gota na ponta do tubo de vidro. Finalmente foram adicionados cerca de 0,5 mL de NaOH 1,5 mol L⁻¹, quantidade calculada previamente para neutralizar o ácido ascórbico e ainda garantir meio básico a solução. Nestas condições, o íon amônio é transformado em amônia, que passa para a fase gasosa sendo então reabsorvida pela gota de ácido sulfúrico.

A gota de ácido sulfúrico é aspirada e convenientemente tratada com os reagentes para formar o corante. O volume é ajustado para 1,0 mL e a solução colorida é lida a 630 nm no espectrofotômetro Hitachi U 2000, em cubeta com 1 cm de caminho ótico.

Resultados e discussão

Influência da temperatura

O efeito da temperatura na câmara foi inicialmente avaliado. Foram comparados dois experimentos, um feito nas condições ambientais do laboratório e outro com a câmara de extração mantida a temperatura controlada de 30,0 ± 0,1 °C, obtido por um banho termostatizado. Nestes experimentos foram usados extratos aquosos contendo a mesma quantidade de amônio. Os resultados apresentados na [Tabela 1](#) mostram a dependência da temperatura. Estes resultados já eram esperados, porque no experimento estão envolvidos fenômenos físicos de solubilidade e absorção de gases por líquidos, que são reconhecidos como dependentes de variações de temperatura.

Tabela 1- Valores de absorbância encontrados para determinação de amônia de um mesmo extrato aquoso tratado a temperatura ambiente e a temperatura controlada de 30,0 ± 0,1 °C.

Absorbância ambiente	Absorbância 30,0 ± 0,1 °C
1,281	1,235
1,347	1,268
1,177	1,214
1,004	1,253
1,184	1,298
1,235	1,203

Influência do tempo borbulhamento

O segundo parâmetro de nosso estudo foi o tempo de borbulhamento necessário para que a extração se completasse. Foram feitos experimentos com aumento progressivo do tempo de borbulhamento do gás nitrogênio. Após o borbulhamento desligado, a quantidade de íon amônio contido na gota de ácido sulfúrico foi determinado. De acordo com a [Tabela 2](#), o tempo de 40 min é suficiente para que

toda amônia seja transferida da solução para a gota de H₂SO₄.

Tabela 2- Valores de absorvância obtidos para determinação do amônio presentes nas gotas de ácido sulfúrico, após diferentes tempos de borbulhamento de gás nitrogênio.

Tempo (min)	Absorvância
10	0,424
20	1,081
30	1,204
40	1,298
50	1,282

Influência da concentração (curva de calibração)

Definidas as principais variáveis do sistema, a capacidade da gota em absorver diferentes quantidades de amônia presentes no extrato da solução foi avaliada. Foram preparados filtros contendo quantidades de amônio variando de 12,5 a 250,0 nmol. Os filtros foram convenientemente tratados com água, para extração do íon amônio. Alíquotas destes extratos foram colocadas dentro da câmara de extração. A câmara foi mantida $30,0 \pm 0,1$ °C e após a adição da solução de NaOH, o borbulhamento de nitrogênio foi mantido por 40 minutos. A amônia coletada pela gota foi determinada. Os resultados apresentados na [Figura 2](#), mostram que a absorvância da gota, que é diretamente proporcional a quantidade da amônia coletada pela gota, é também diretamente proporcional a quantidade do íon amônio presente no filtro de amostragem. A correlação entre a absorvância A e a quantidade do íon amônio presente originalmente no filtro, pode ser representada por pela equação:

$$A = 0,0278 + 4,65 \times 10^{-4} [\text{NH}_4^+, \text{nmol}] \quad r = 0,99346.$$

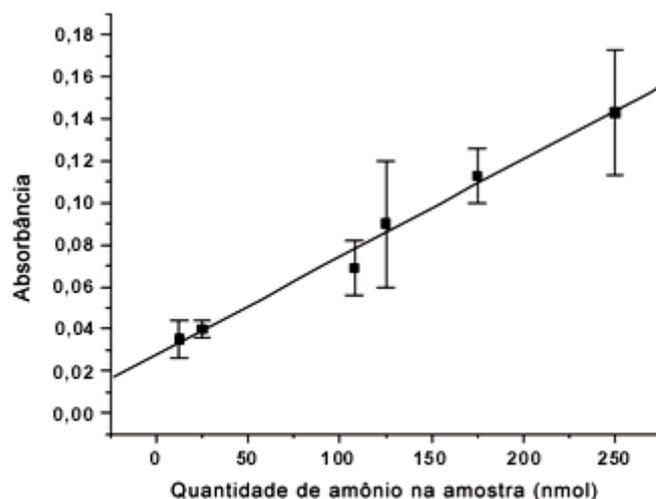


FIGURA 2: Absorvância de cada gota como função da quantidade de amônio presente em cada filtro.

O método do indofenol tem como característica um sinal relativamente alto para o branco, o que justifica o desvio da reta em relação a origem.

Conclusões

O método proposto aqui teve como objetivo eliminar a interferência do excesso do ácido ascórbico presente nos filtros de amostragem o que possibilita que se use um método colorimétrico para a determinação da espécie. O procedimento aqui descrito implica em uma mudança de fase, sendo reconhecidamente uma forma de eliminação da interferência. A gota de ácido sulfúrico, que recebe a amônia, funciona como uma nova etapa de pré concentração. O extrato aquoso contendo 12,5 nmol de amônia ($0,625\text{mmol L}^{-1}$) está abaixo do limite de detecção do método¹⁴ que é, 1mmol L^{-1} . Após a amônia ser transferida do extrato aquoso para a gota, o sinal analítico lido foi de 0,035, portanto resulta em aumento do limite de quantificação resultado da pre-concentração do íon amônio na gota de ácido sulfúrico.

O método aqui descrito pode ser utilizado com vantagens para quantificar amônio em outras matrizes complexas e muito coloridas (p. ex. sangue), onde o íon amônio está presente em baixa concentração.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro recebido.

FRANCO, A., CARDOSO, A.A.; Ammonia extraction of filter pack, collecting and determination in suspended droplet. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v.25, p. , 2000

ABSTRACT : *Particle NH_4^+ and gaseous are collected simultaneously by filters impregnated with acid. When ascorbic acid is used, it is easily oxidized in alkaline medium. The resulting solution is dark, making impossible colorimetric measurement. Here we present a new procedure to extract ammonium ion from sampling filters, transferring the N (III) to a droplet of sulfuric acid, 0.1 mol L^{-1} . After sampler collection, each filter is agitated with deionized water. The aqueous solution is transferred to a small chamber where NaOH (1.5 mol L^{-1}) is added and nitrogen gas passed. The ammonia changes to the gas phase and is flushed form the aqueous solution. The droplet of sulfuric acid formed at the tip of the glass tube then collects ammonia free of interference. The droplet was analyzed by the indophenol colorimetric technique. Evaluations showed that this procedure could be used at low concentrations and it has the advantage of making a second preconcentration of N (III) , improving the detection limit of the method.*

KEYWORDS: *ammonia determination, preconcentration, air analysis, colorimetry.*

Referências bibliográficas

- 1- ALLEN, A. G.; RADOJEVIC M.; HARRISON, R. M.; Atmospheric especiation and wet deposition of alkyllead compounds; *Environ. Sci. Technol.*, v.22, p.517-22, 1988 [[Links](#)]
- 2- ALI, Z.; THOMAS, C. L. P.; ALDER, J. F; Denuder tubes for sampling of gaseous species-A review; *Analyst*, v.114, p.759-69, 1989 [[Links](#)]
- 3- CADLE, S. H.; COUNTESS, R. J.; KELLY, N.A., Nitric acid and ammonia in urban and rural locations, *Atmos. Environ.*; v.19, p.2501-6, 1982 [[Links](#)]
- 4- CARDOSO,A. A.; LIU, H.; DASGUPTA, P. K., Fluorometric fiber optic drop sensor for atmospheric hydrogen sulfide, *Talanta*, v.44, p.1099-106, 1997 [[Links](#)]
- 5- CARDOSO,A. A.; DASGUPTA, P. K., Analytical chemistry in a liquid film/droplet, *Anal. Chem.*, v.67, p.2562-66, 1995 [[Links](#)]
- 6- CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; ROCHA, J. C; Gotas suspensas: uma proposta para amostragem e análise de gases traços da atmosfera, *Química Nova*, v.21, 217-20, 1998 [[Links](#)]
- 7- FERM M., Method for determination of atmospheric ammonia, *Atmos. Environ.*, v.13, p.1385-93, 1979 [[Links](#)]
- 8- GORDON, R. J.; BRYAN, R. J; Ammonium nitrate in airborne particles in Los-Angeles; *Environ. Sci. Technol.*, v.7, 645-7, 1973 [[Links](#)]
- 9- 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; *Atmos. Environ.*, v.23, p.2177-2185, 1989 [[Links](#)]
- 10- LIU, S.; DASGUPTA, P. K., Liquid droplet. A renewable gas sampling interfce, *Anal. Chem.*, v.67, p.2042-9, 1995 [[Links](#)]
- 11- MILANI, M. R.; NETO, J. A. G.; CARDOSO, A. A., Colorimetric determination of sulfur dioxide in air using a droplet collector of malachite green solution, *Microchem. J.*, v.62, p.273-81, 1999 [[Links](#)]
- 12- National Research Council (NRC), Subcommittee on ammonia, *Ammonia*, Washington, D. C. 1979 [[Links](#)]
- 13- PEREIRA, E. A.; DASGUPTA, P. K, Measurement of atmospheric formaldehyde using a drop-collector and in-situ colorimetry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v.66, p.201-13, 1997 [[Links](#)]
- 14- WILLIAMS, E. J.; SANDHOLM S. T.; BRADSHAW J. D., et al.; An Intercomparison of five ammonia measurement techniques, *J. Geophys. Res.*; v.97, p.11591-611, 1992 [[Links](#)]
- 15- WYERS G. P., OTJES R. P., SLANINA J., A continuous flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface exchange fluxes of ammonia, *Atmos. Environ.* ; v.27A, p.2085-90, 1993 [[Links](#)]

Recebido em 9.3.2000

Aceito em 12.4.2000

* Dep. de Química Analítica UNESP 14800-900 Araraquara SP Brasil

** School of Geography, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, UK