

DETERMINAÇÃO DE VAPOR DE ÁCIDO NÍTRICO NA ATMOSFERA

Jailson B. de Andrade* e Fátima Regina J. Araújo

Instituto de Química - UFBA - Campus de Ondina - 40170-280 - Salvador - BA

Nádia M. de Aragão

Departamento de Ciências - Universidade do Sudoeste da Bahia - Jequié - BA

Recebido em 13/7/93; aceito em 17/11/94

A method is described for the collection of nitric acid vapour on NaCl- or Na₂CO₃- coated cellulose filters, followed by extraction in deionized water, under sonication. The nitrate is determined directly by ion chromatography or indirectly, as an azo-dye, by spectrophotometry.

Keywords: nitric acid; gaseous nitric acid; ion chromatography.

INTRODUÇÃO

O vapor de ácido nítrico é um constituinte secundário da atmosfera, formado através da oxidação do NO₂ a partir de mecanismos homogêneos e heterogêneos¹. Em alguns locais, o ácido nítrico é o principal contribuinte para a acidez da chuva e neblina^{1,2}. Deste modo, a deposição de ácido nítrico na superfície terrestre tem sido associada com a acidificação de ecossistemas³ e o nitrato de amônio particulado tem sido associado com a deterioração da visibilidade⁴.

O ácido nítrico, também, tem sido associado à formação de compostos mutagênicos do tipo dos nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (nitro-HPAs), na atmosfera^{5,6}, e com a deterioração de obras de artes em museus. Durante algum tempo acreditava-se que o NO₂ era um dos causadores da deterioração das cores. Recentemente, foi observado que o NO₂ sozinho tem muito pouca ação sobre os pigmentos⁷ onde acredita-se que espécies co-poluentes, como o ácido nítrico sejam responsáveis por "ataques" atribuídos no passado aos óxidos de nitrogênio⁸.

O ácido nítrico no estado de vapor está presente na atmosfera em concentrações na ordem de 0,1-10 ppbV⁹. Este baixo nível de concentração dificulta a medida de HNO₃ atmosférico na presença de outros compostos de nitrogênio, pois a coleta deste ácido na fase vapor geralmente é complicada devido, principalmente, a sua aderência a superfícies e às mudanças no equilíbrio de nitratos voláteis⁹.

A maioria dos métodos de quantificação de ácido nítrico podem ser classificados em duas categorias: métodos de medida direta como a espectroscopia de absorção com tubos de diodo-laser¹⁰ e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier¹¹; e os métodos de medida indireta onde o HNO₃ é coletado em filtros^{12,14}, tubos de difusão (denuder)^{15,16}, ou tubos impregnados com ácido túngstico¹⁷ e quantificados através de espectrofotometria molecular, cromatografia de íons ou por quimioluminescência. Os métodos que empregam espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia com tubos de diodo-laser são métodos automáticos, de alta resolução, rápidos e contínuos mas, mais dispendiosos, de difícil transporte para medidas de campo e com limites de detecção relativamente elevados (4 ppbV¹⁸ e 0,30 ppbV¹⁹, respectivamente). Deste modo, estes não se aplicam em toda a faixa de concentrações ambientais de HNO_{3(v)} (0,1 - 10 ppbV)⁹.

Muitos estudos de intercomparação entre os diversos métodos de amostragem de ácido nítrico têm sido citados na literatura^{9,17,20}. Entretanto, os resultados publicados são, algumas vezes, ambíguos e tendem a variar de um estudo para outro.

Em geral, os métodos com utilização de tubos de difusão são considerados menos sujeitos a erros de amostragem que os métodos com filtros⁹.

Vários estudos tem comprovado que os filtros de nylon^{10,11,14-16,21-23} ou de celulose, impregnados com NaCl¹⁴, são efetivos para a coleta de ácido nítrico sem interferência de óxidos de nitrogênio. Nestes sistemas é utilizado um filtro para coleta de partículas seguido do filtro que absorve o HNO₃. Forrest e colaboradores¹⁴ demonstraram que as perdas de HNO_{3(g)}, durante a coleta utilizando filtros, podem ocorrer devido a adsorção ou reação do HNO₃ na superfície das partículas coletadas. Já a interferência aditiva de ácido nítrico ocorre quando NH₄NO_{3(s)} coletado no filtro para amostragem de partículas, decompõe-se em HNO₃ e NH₃. Isto é, particularmente, um problema durante longos períodos de amostragem e em temperaturas ambientais altas.

Para minimizar estes problemas, sistemas com tubos de difusão foram desenvolvidos com o objetivo de separar os gases antes da coleta do material particulado²⁴. Tipicamente, um fluxo de ar é puxado através de um ou mais tubos impregnados com uma substância química que remove os gases de interesse quando estes se difundem para os lados do tubo, previamente impregnado com NaF, NaCl ou Na₂CO₃. As partículas são coletadas em um filtro colocado após o tubo de difusão. O recente desenvolvimento de sistemas de "denuder" anulares permitiu a utilização de maiores vazões de coleta sem perda da eficiência¹⁶. Entretanto, estudos comparativos entre estes métodos de amostragem e os que utilizam filtros têm demonstrado apenas uma modesta diferença (ca. de 10%)^{1,25,26} em resultados de amostragens simultâneas. Também tem sido demonstrado que a dissociação de NH₄NO₃ nos filtros é negligenciável durante a amostragem no inverno (hemisfério norte) quando o sistema com filtros revelou uma razoável concordância quando comparado com o sistema com tubos de difusão²⁷.

Segundo Dasch e colaboradores²⁵ o sistema com tubos de difusão apresenta algumas desvantagens. Os tubos de difusão são mais incômodos para usar e processar, requerendo etapas de limpeza e recarga entre usos; utilizam baixos fluxos necessitando de longos períodos de amostragem ou métodos de detecção muito sensíveis. Os resultados de Dasch e colaboradores²⁵ nos estudos de intercomparação entre os dois métodos (sistema com filtros e sistema com tubos de difusão), para determinação de ácido nítrico apresentaram, em geral, boa concordância.

Com o objetivo de desenvolver uma metodologia analítica de fácil operação em trabalhos de campo, sem prejuízo na precisão e exatidão, foi avaliado, neste estudo a determinação de

HNO_{3(v)} através de coleta com filtros de celulose impregnados com Na₂CO₃ seguido de quantificação por espectrofotometria ou por cromatografia de íons. Esta metodologia foi comparada com a coleta em filtros de celulose impregnados com NaCl seguido de quantificação espectrofotométrica.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram grau p.a. Dentre as soluções utilizadas neste estudo, quatro merecem especial atenção na preparação e estocagem:

Cloridrato de 1-Naftilamina

5,0 g de 1-naftilamina foram purificadas através de destilação com arraste de vapor²⁸. Este composto não deve ser purificado por recristalização pois sublima a 50°C e é bastante tóxico. Deve ser evitado o contato direto durante a manipulação. 0,48 g de 1-naftilamina purificada foram misturadas com 0,3 mL de ácido clorídrico concentrado, obtendo-se 0,60 g de cloridrato de 1-naftilamina. Este foi completamente dissolvido em 80 mL de água deionizada contendo 1 mL de HCl concentrado e o volume foi ajustado para 100 mL. Este reagente deve ser estocado em frasco escuro para evitar posterior decomposição.

Solução Redutora Hidrazina-Cobre

25 mL de solução estoque de sulfato de hidrazina (1,20g/250mL) foram misturados com 5 mL de solução de sulfato de cobre (0,0393g/100mL) e o volume completado para 50,00 mL. Este reagente foi preparado diariamente.

Solução de Ácido Sulfanílico

0,3 g de ácido sulfanílico foram dissolvidos em 80 mL de água deionizada. Após a adição de 12,9 mL de solução de HCl concentrado, o volume foi completado para 100 mL.

Solução Tampão de Fenóxido de Sódio (pH = 9,6)

9,4 g de fenol p. a. foram dissolvidos em 200 mL de água. A solução foi filtrada através de um funil com vidro sinterizado (porosidade 4) e diluída para 200 mL em balão volumétrico de 1000 mL. Em seguida, foi adicionado 16 mL de solução de NaOH 1,00 N, e o volume completado com água deionizada. Este reagente foi estocado em frasco de vidro escuro e rejeitado sempre que descoloriu.

Materiais e Equipamentos

Espectrofotômetro UV/VIS, (Micronal, modelo B 382); bomba de vácuo, (Primar, modelo 141); balança analítica (Sartorius, A120S); estufa de secagem e esterilização (Fanem, 315SE); desionizador (Permutation), banho de ultra-som (Thornton, modelo T14); cromatógrafo de íons (Dionex, série 4000i) equipado com uma coluna analítica Ion Pac (AS5A - 5µm) e detector de condutividade elétrica (Dionex, CDM II); integrador-processador (Intralab, modelo 4290); banho termostático (Quimis, modelo Q.214); medidor de vazão (Lamda n- 22145/A); filtros de celulose (Whatman 41); filtro de fibra de quartzo (Pallflex, tipo 2500QAO-UP); filtro Millipore (HA), 0,45µm e paquímetro.

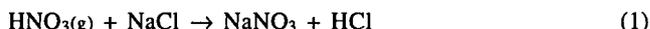
Preparo dos Filtros de Celulose Impregnados com NaCl ou Na₂CO₃

A impregnação dos filtros foi executada nas seguintes etapas:

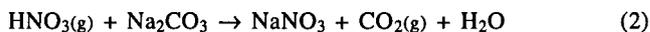
1. Cem discos (d=45mm), de papel de filtro de celulose, foram colocados em um bequer de 1000 mL, contendo 500 mL de H₂O deionizada e aquecidos a cerca de 70-80°C, durante 30 min.;
2. Os discos foram removidos, em grupos de 25, e lavados com 500 mL de H₂O deionizada em um funil de Buchner, sob sucção;
3. Os discos foram, então, separados em grupos de 10 e mais uma vez lavados com água deionizada como descrito em 2;
4. Após secar em estufa (ca. 40°C), os filtros foram imersos (em grupos de 5) em uma solução de NaCl ou Na₂CO₃ 50 g/L, durante 30 minutos. O excesso de solução foi removido por sucção; e
5. Após secar em estufa (ca. 40°C), os filtros foram estocados dentro de sacos selados, em dessecadores, até o uso.

Os filtros impregnados, como descrito acima, foram utilizados em um prazo máximo de 30 dias, para evitar possíveis contaminações, o que eleva os níveis do branco.

O HNO_{3(g)}, gerado na célula de difusão (Figura 1) e contido no ar atmosférico foi coletado, inicialmente, em filtros de celulose impregnados com cloreto de sódio, equação (1), e o nitrato produzido foi quantificado espectrofotometricamente.



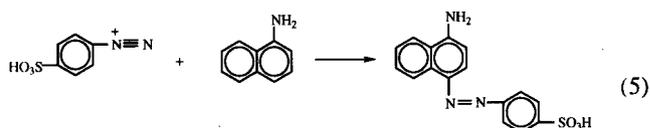
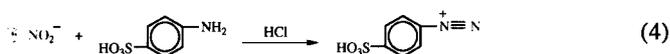
Devido à interferência do Cl⁻ nas determinações através de cromatografia de íons, o HNO_{3(v)} gerado em célula de difusão e o contido no ar atmosférico passou a ser coletado em filtros de celulose impregnados com carbonato de sódio, equação (2), e o nitrato produzido foi analisado espectrofotometricamente e por cromatografia de íons.



Quantificação do Nitrato por Espectrofotometria

Alíquotas de 10mL das soluções padrão de nitrato (0,1 a 0,8 µg/mL) foram colocadas em balões volumétricos de 50mL. Foi adicionado 10mL de água deionizada e 2mL de solução tampão de fenóxido de sódio (pH=9,6), a cada balão, agitando-se lentamente. Em seguida, foi adicionado 1mL da solução redutora de hidrazina-cobre, misturando-se completamente. Os balões foram guardados no escuro durante 24 horas, tempo necessário para que ocorra a redução total do nitrato a nitrito.

Após as 24 horas, foi adicionado 2mL de acetona para complexar qualquer hidrazina residual e 2mL de solução de ácido sulfanílico o qual é, imediatamente, diazotado pelo nitrito. Cinco minutos após, foi adicionado 1mL de uma solução de cloridrato de 1-naftilamina que acopla com o diazo-composto, formando um azo-corante vermelho púrpura. Foi, também, adicionado 1mL de solução de acetato de sódio 2,00 mol/L para ajustar o pH. Em seguida, o volume foi completado para 50mL com água deionizada e após 15 min foi determinado a absorvância em 524 nm. As reações correspondentes a este procedimento analítico estão representadas a seguir.



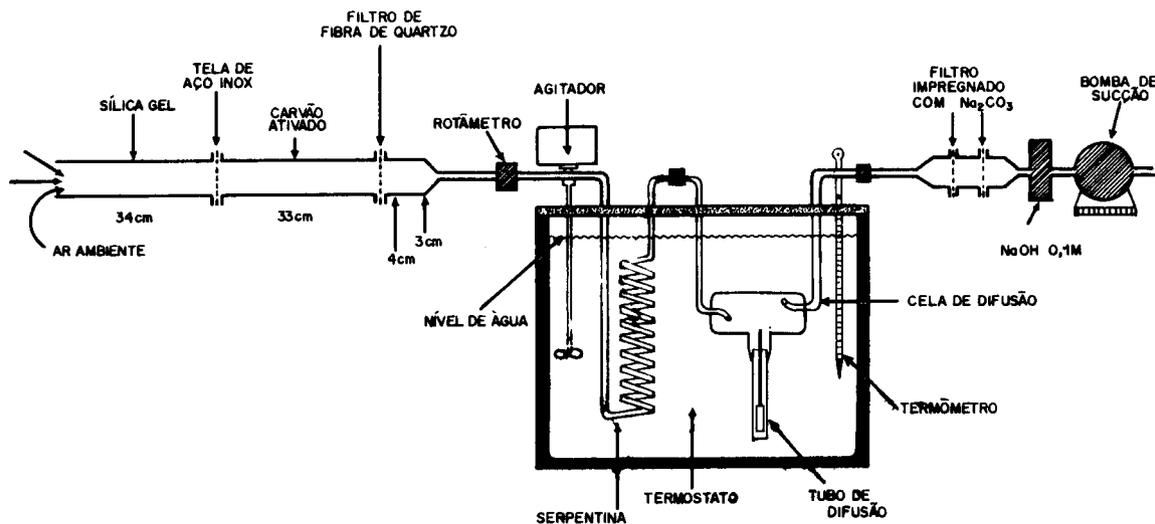


Figura 1. Sistema utilizado na geração de $\text{HNO}_3(\text{v})$ no laboratório.

Quantificação do Nitrato por Cromatografia de Íons

As condições de operação do cromatógrafo para análise do nitrato foram: vazão da fase móvel - 0,7 mL/min; pressão total no sistema - 1760 psi; sensibilidade do detector - 3 μs ; volume de amostra injetado - 20 μL ; e fase móvel - solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 0,0031/0,0039 (mol/L).

O NO_3^- presente nos filtros, após a coleta de HNO_3 , foi extraído com 25 mL de H_2O deionizada, sob sonicação, durante 15 minutos. Uma alíquota de 10 mL foi analisada espectrofotometricamente como descrito acima. O restante da amostra foi filtrado (Millipore (HA), 0,45 μm) e alíquotas de 20 μL foram injetadas diretamente no cromatógrafo de íons.

Coleta do $\text{HNO}_3(\text{v})$ no Ar Atmosférico

O vapor de ácido nítrico, contido no ar atmosférico, foi coletado utilizando um amostrador confeccionado em vidro pyrex. O sistema experimental está ilustrado na Figura 2. O ar ambiente é succionado por uma bomba de vácuo à vazão de 10 L/min através de um conjunto de filtros de coleta. Inicialmente, o ar passa por um filtro de fibra de quartzo onde ficam retidas as partículas e em seguida, o $\text{HNO}_3(\text{v})$ é coletado em dois conjuntos de filtros de celulose (em série) impregnados com cloreto de sódio (reação 1) ou carbonato de sódio (reação 2).

Foram utilizados três sítios de amostragens: o primeiro foi no Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina -

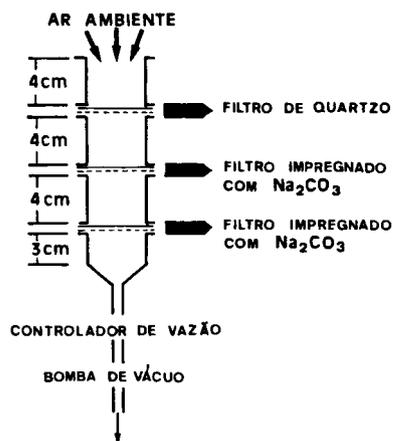


Figura 2. Sistema utilizado na coleta de $\text{HNO}_3(\text{v})$ atmosférico.

Salvador-Ba, o qual representa uma área urbana típica, sem atividade industrial e próxima ao mar. O segundo sítio foi na Empresa Polialden S/A, localizada no Polo Petroquímico de Camaçari, o qual representa uma área industrial, e o terceiro sítio foi a Estação da Lapa, que é um terminal de ônibus situado na cidade de Salvador-Ba, o qual representa uma área sujeita a poluição oriunda de motores diesel. Os períodos de amostragem foram de 6, 12 e 24 horas e as faixas de temperatura foram de 26,0 - 27,0°C (dia) e de 23,5 - 25,0°C (noite).

O NO_3^- presente nos filtros, após a coleta de $\text{HNO}_3(\text{v})$, foi extraído com 25 mL de H_2O deionizada, sob sonicação, durante 15 min. Uma alíquota de 10 mL foi analisada espectrofotometricamente. O restante da amostra foi filtrado (Millipore (HA), 0,45 μm) e alíquotas de 20 μL foram injetadas diretamente no cromatógrafo de íons.

Geração de Vapor de $\text{HNO}_3(\text{v})$ no Laboratório

Descrição do Sistema de Geração

O esquema completo do sistema utilizado na geração de $\text{HNO}_3(\text{v})$ está representado na Figura 1, e consiste de: duas colunas de vidro (67 cm de comprimento e 37 mm de diâmetro) para purificação do ar ambiente (gás diluente), a primeira contendo sílica gel para retirar umidade e a segunda carvão ativado para retirar compostos orgânicos; um filtro de fibra de quartzo para retirar partículas; um medidor de fluxo do gás diluente; um banho termostático para manter a temperatura de difusão constante; uma célula de difusão; termômetro; amostradores de vidro pyrex, contendo os filtros para a coleta do vapor de ácido; e uma bomba de vácuo para succionar o ar ambiente. A célula de difusão contém um tubo de difusão com 14 cm de comprimento e 0,085 cm^2 de área transversal, onde o ácido nítrico concentrado (65%) é depositado. Maiores detalhes sobre a célula de difusão podem ser encontrados na referência 29.

Controle da Temperatura

O controle da temperatura durante os estudos de geração e difusão do $\text{HNO}_3(\text{v})$ foi através da imersão da célula de difusão em um banho de água termostaticado. A temperatura do banho foi continuamente aferida com a utilização de um termômetro com precisão de 0,5°C. Para evitar flutuações na temperatura do ar ambiente na entrada da célula de difusão, foi conectada a esta uma serpentina, construída em vidro, com aproximadamente 2,6 m de percurso, a qual foi também imersa no banho.

Medida da Vazão do Gás Diluente

O ar ambiente foi succionado por uma bomba de vácuo e a vazão foi, continuamente, monitorada através de rotâmetro calibrado para medir vazões na faixa de 0 a 10 L/min, com precisão de $\pm 0,1$ L/min.

Purificação do Gás Diluente

Para evitar interferências de compostos inorgânicos associados à umidade e de orgânicos, na geração e difusão do vapor de ácido nítrico, foi utilizada uma coluna de purificação do ar (Figura 1). Para a retirada do vapor de água do ar foi utilizado sílica gel como dessecante sólido. A sua ação secante foi acompanhada pela observação da mudança da coloração do indicador de umidade, cloreto de cobalto, nela impregnado. A regeneração foi feita por aquecimento em estufa a 120°C, durante uma noite, ou em forno de microondas durante 5 min. A retenção de vapores orgânicos foi feita através da passagem do ar, possivelmente contaminado, em uma coluna contendo carvão ativo. O carvão foi ativado em mufla a 350°C durante 4 horas.

As partículas existentes no gás diluente ou formadas na passagem deste sobre a coluna de secante sólido foram retiradas do ar através da filtração com filtros de fibra de quartzo (Figura 1).

Cálculo da Concentração de $\text{HNO}_3(\text{v})$ Gerada Pelo Sistema

O funcionamento do sistema descrito anteriormente é simples: o ácido nítrico concentrado (65%), presente no tubo de difusão, evapora e o vapor difunde-se lentamente através do tubo capilar para a câmara de difusão. O vapor de ácido é, então, carregado por um fluxo constante e contínuo do gás diluente, até os amostradores, onde estão localizados os filtros de coleta, impregnados com NaCl. Os filtros foram retirados em intervalos de 30 minutos de exposição e, imediatamente, analisados. A concentração de ácido gerada foi calculada a partir da equação (6).

$$C = \frac{r \cdot R \cdot T}{V \cdot M \cdot P} \times 10^6 \quad (6)$$

onde:

C = concentração de $\text{HNO}_3(\text{v})$, ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
r = massa de $\text{HNO}_3(\text{v})$ coletada, (mg/min);
R = constante universal dos gases ideais, (1.atm/mol.K);
T = temperatura ambiente, (K);
V = vazão de coleta, (L/min.);
M = massa molecular do HNO_3 , (g/mol);
P = pressão atmosférica, (atm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Metodologia Analítica

A primeira etapa deste estudo foi o estabelecimento de uma metodologia analítica exata, precisa e de simples operação que permitisse a quantificação de vapor de ácido nítrico em baixos níveis de concentração. Dentre os métodos de coleta de $\text{HNO}_3(\text{v})$, inicialmente foi avaliado a utilização de filtros de celulose impregnados com cloreto de sódio³⁰, os quais coletam $\text{HNO}_3(\text{v})$ atmosférico com eficiência de 95%, seguido da quantificação espectrofotométrica³¹ do íon nitrato.

A curva de calibração obtida para concentrações de nitrato entre 0,1 e 0,8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($n = 5$ pontos) foi $A = 0,399C - 0,0002$ ($r^2 = 0,9999$); onde A = absorvância, C = concentração, $\mu\text{g}/\text{mL}$ e r = coeficiente de correlação linear.

Esse procedimento apresentou um limite de detecção, cal-

culado a partir de uma série de valores para o branco de reagentes³², de 14,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ e coeficiente de variação ca. de 2,0%. Limites de detecção mais baixos podem ser atingidos³¹ através de purificações sucessivas da 1-naftilamina. Este reagente quando impuro apresenta uma coloração rósea a qual interfere no comprimento de onda utilizado ($\lambda = 524$ nm). Entretanto, o limite de detecção atingido foi compatível com os níveis de concentração avaliados neste estudo, onde, também, foi evitado um contato prolongado e frequente com a 1-naftilamina por ser um agente mutagênico.

Uma desvantagem desse procedimento de quantificação é a redução do íon nitrato a nitrito, onde a utilização de sulfato de hidrazina catalisada por Cu^{2+} requer 24 horas, no escuro, para que a reação de redução se complete. No sentido de acelerar esta etapa do protocolo analítico, foi avaliado o uso de sonicação para acelerar esta reação.

Uso de Ultra-Som na Redução de Nitrato a Nitrito

Uma solução padrão de nitrato, 0,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$, foi escolhida para avaliar a redução a nitrito com sulfato de hidrazina/sulfato de cobre sob duas diferentes condições:

- oito alíquotas da solução de nitrato foram misturadas com a solução redutora e os frascos reagentes foram mantidos no escuro, em repouso, e o nitrito formado foi quantificado, espectrofotometricamente, em intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 6, 22, 24 e 26 horas;
- nove alíquotas da solução de nitrato foram misturadas com a solução redutora e os frascos reagentes foram mantidos sob sonicação no escuro. O nitrito formado foi quantificado, espectrofotometricamente, em intervalos de tempo de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 125 minutos.

Quando a redução é realizada sob sonicação a reação completa-se após 1,5 horas, ao passo que, em repouso e no escuro, após a primeira hora, apenas 56% da redução se processou. Na segunda hora 76%, sendo que a redução total só se verifica após 24 horas.

As equações das curvas de calibração, para soluções de nitrato na faixa de 0,1 a 0,8 $\mu\text{g}/\text{mL}$, obtidas através de redução sob sonicação durante 90 min. (Absorvância = $0,4376C - 0,0083$, $r^2 = 0,9975$) e redução, em repouso, durante 24 horas (Absorvância = $0,4355C - 0,0048$, $r^2 = 0,9945$) não apresentaram diferenças significativas dentro de um intervalo de confiança de 99%, quando da aplicação do teste t pareado³³. A reprodutibilidade dos dois caminhos de redução revelaram coeficiente de variação de 2,0% para a redução em repouso (24 horas) e 2,8% para a redução sob sonicação (1,5 horas).

Nessa primeira etapa do trabalho o protocolo analítico estabelecido para a quantificação de $\text{HNO}_3(\text{v})$ envolveu a coleta em filtros de celulose impregnados com cloreto de sódio, seguido de extração com água deionizada, redução do nitrato a nitrito com sulfato de hidrazina/sulfato de cobre sob sonicação durante 90 minutos e quantificação espectrofotométrica do íon nitrito. Este protocolo permitiu a quantificação de cerca 30 amostras numa jornada de 8 horas de trabalho, o que seria impossível utilizando a redução em repouso e no escuro.

Determinação do Nitrato por Cromatografia de Íons

A quantificação de $\text{HNO}_3(\text{v})$ através de cromatografia de íons (CI) é incompatível com a utilização de filtro de celulose impregnados com cloreto de sódio na coleta do vapor de ácido nítrico. O íon cloreto elui antes que o íon nitrato e, como o íon cloreto está em grande quantidade, este engloba o pico do íon nitrato, não permitindo, assim, a sua quantificação.

Devido à fase móvel utilizada no sistema de CI ser uma mistura de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ foi avaliada a possibilidade de coletar o $\text{HNO}_3(\text{v})$ em filtros de celulose impregnados com carbonato de potássio ou sódio. Anteriormente, Forrest e

colaboradores³⁰ utilizaram filtros de celulose impregnados com K₂CO₃ (25%) e glicerol (10%) na coleta de SO₂ atmosférico. A utilização de filtros impregnados com esta mistura na coleta de vapor de ácido nítrico resultou em dados não reprodutíveis, possivelmente devido à reação entre o ácido nítrico e o glicerol. Porém, a utilização de filtros impregnados com Na₂CO₃ (50 g/L), na ausência de glicerol, forneceu resultados precisos e comparáveis aos obtidos com os filtros impregnados com NaCl.

Foi realizado um estudo comparativo entre os sistemas de coleta de vapor de ácido nítrico, utilizando filtros de celulose impregnados com NaCl ou Na₂CO₃ e com a quantificação através de espectrofotometria e CI, utilizando o sistema de geração de vapor de HNO₃(v). Com os filtros impregnados com Na₂CO₃, o método cromatográfico apresentou uma média de concentração de 270 ± 15 µg/m³ (n = 7) e o espectrofotométrico 268 ± 10 µg/m³ (n = 8), enquanto que a utilização de filtros impregnados com cloreto de sódio (determinação espectrofotométrica) apresentou uma concentração média de 278 ± 13 µg/m³ (n = 8). A aplicação do teste F (P < 10)³² ao conjunto de resultados não revelou diferenças significativas entre os métodos analíticos. Também, os limites de detecção foram 0,258 µg/m³ para a coleta com filtros impregnados Na₂CO₃ e quantificação por CI e 0,516 µg/m³ para coleta com NaCl e quantificação espectrofotométrica.

A eficiência de amostragem dos filtros impregnados com Na₂CO₃ foi avaliada coletando-se o HNO₃(g) gerado na célula de difusão com dois conjuntos de filtros em série, à vazão de 1,0 L/min, e determinando o ácido coletado nos filtros. Foi observado que até 90 minutos de amostragem a eficiência do primeiro filtro é 100 %, o que corresponde a 15,86 µg de ácido amostrado. Após 100 minutos a eficiência do primeiro filtro caiu para 94 %. Deste modo, o sistema de coleta revelou ser eficiente, mesmo para altas concentrações de vapor de ácido.

Devido à simplicidade, rapidez, exatidão, baixo limite de detecção e precisão do protocolo que envolve a coleta do HNO₃(v) em filtros de celulose impregnados com Na₂CO₃, seguido de quantificação através CI, este procedimento foi utilizado nos estudos que serão descritos a seguir.

Determinação de HNO₃(v) no Ar Atmosférico

Os valores de concentração de vapor de ácido nítrico determinados nos três sítios de amostragem estão na tabela I. Os resultados apresentados correspondem à soma dos valores obtidos nos dois conjuntos de filtros. A fração de HNO₃(g) coletado no primeiro conjunto de filtros variou de 83,10 % a 39,28 %, o que contrastou com o observado no laboratório, quando a perda de eficiência no primeiro filtro ocorreu, apenas, quando a massa de HNO₃(v) coletada foi superior a 15,86 µg.

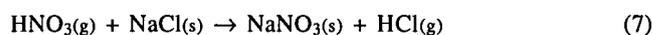
Tabela 1. Concentrações de HNO₃(v) medidas em Ondina, no Polo Petroquímico de Camaçari e na Estação da Lapa.

período	N	local	tempo de coleta (h)	faixa de [HNO ₃ (v)] (µg/m ³)
7/8/89 a 19/8/89	14	Ondina	12 (dia) 12 (noite)	0,258 a 2,32 0,335 a 0,516
6/2/91 a 26/2/91	5	Polo	24	<0,258
3/4/90 a 5/4/90	6	Lapa	6	<0,10

N= número de amostras coletadas.

Nos estudos de campo as quantidades totais de HNO₃(v) coletados no ar atmosférico não ultrapassaram 8,55 µg. Provavelmente, altas vazões de ar e a porosidade dos filtros empregados estejam permitindo a penetração de HNO₃(g) para os filtros seguintes. Um fenômeno idêntico foi observado, recentemente, por de Andrade e Tanner³⁴ na coleta de formaldeído com filtros de celulose impregnados com bissulfito, a altas velocidades faciais. Deste modo, torna-se necessário um controle cuidadoso da vazão, da porosidade dos filtros e da forma de impregnação na utilização destes sistemas para a coleta de amostras ambientais.

As concentrações medidas em Ondina estiveram na faixa de 0,258 µg/m³ a 2,32 µg/m³ durante o dia e 0,335 µg/m³ a 0,516 µg/m³ durante a noite. Estes resultados estão de acordo com o observado anteriormente no Rio de Janeiro³⁵ quando as concentrações diurnas (no máximo 7,14 µg/m³) foram consistentemente maiores do que as noturnas, as quais nunca excederam 0,774 µg/m³. Em Ondina, em vários dias, as concentrações de HNO₃(g) estiveram abaixo do limite de detecção do método. Estes resultados podem ser explicados devido a alta concentração de aerossol marinho neste local, o que destrói o vapor de ácido nítrico de acordo com a seguinte equação (7):



No Polo Petroquímico de Camaçari as emissões de compostos orgânicos e de NH₃(g) para o ar certamente consomem o HNO₃(v) emitido e/ou formado neste sítio de amostragem. Apesar da principal fonte de ácido nítrico para o ar ser a oxidação do NO₂ por radicais OH e os veículos diesel serem grandes emissores deste óxido, a Estação da Lapa representa um local fechado, sem atividade fotoquímica, o que explica as baixas concentrações de HNO₃(v) observadas nesse local. Isto também concorda com a observação anterior de Ferm³⁶ que não existe formação de nitrato quando da exposição de Na₂CO₃ a NO₂.

CONCLUSÕES

A redução de nitrato a nitrito com sulfato de hidrazina/sulfato de cobre pode ser acelerada através de sonicação sem perda da eficiência da solução redutora. Entretanto, o método cromatográfico (CI), para a quantificação de nitrato, revelou-se mais rápido e de maior sensibilidade do que o espectrofotométrico. O emprego de filtros de celulose impregnados com cloreto de sódio ou carbonato de sódio, para a coleta de HNO₃(g) apresentou alta eficiência nos estudos de laboratório. Mas, nos estudos ambientais, a eficiência de coleta do primeiro filtro do conjunto apresentou variações, exigindo um maior controle na vazão do ar durante a coleta, na porosidade dos filtros e na forma de impregnação destes.

AGRADECIMENTOS

A Wilson Silva Batista pelo desenho das figuras, a Profa. Dra. Adelaide V. Viveiros, Prof. Dr. A. C. Spinola Costa, Prof. Dr. Antonio H. Miguel, Prof. Pedro Sarno e a Profa. Marta Valéria Andrade pelas valiosas sugestões. O presente estudo foi financiado em parte pelo CNPq, PADCT e FINEP. F. R. J. A. e J. B. A. agradecem ao CNPq, respectivamente, pelas bolsas de iniciação científica e pesquisa, N. M. A. agradece a CAPES pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- Harrison, R. M.; Allen, A. G.; *Atmos. Environ.*, (1990), **24A**, 369.
- Eatough, D. J.; White, V. F.; Hansen, L. D.; Eatough, N. L.; Ellis, E. C.; *Anal. Chem.*, (1985), **57**, 743.

3. Likens, G. E.; Bormann, F. H.; Pierce, R. S.; Eaton, S. J.; Johnson, N. M.; (1977), Biogeochemistry of a Forested Ecosystem, Springer, New York.
4. White, W. H.; Roberts, P. T.; *Atmos. Environ.*, (1977), **11**, 803.
5. Pitts, J. N.; Van Cauwenberghe, K.; Grosjean, D.; Schmid, J. P.; Fitz, D. R.; Belser, W. L.; Knudson, G. B.; Hynds, P. M.; *Science*, (1978), **202**, 515.
6. Grosjean, D.; Fung K.; Harrison, J., *Environ. Sci. Technol.*, (1983), **17**, 673.
7. Whitmore, P. M.; Cass, G. R. Stut.; *Conservation* (1989), **34**, 8597.
8. Salmon, L. G.; Nazaroff, W. W.; Ligoeki, M. P.; Jones, M. C.; Cass, G. R.; *Environ. Sci. Technol.*, (1990), **24**, 1004.
9. Tanner, R. L.; Kelly, T. J.; Dezaro, D. A.; Forrest, J.; *Atmos. Environ.*, (1989), **23**, 2213.
10. Schiff, H. I.; Hastie, D. R.; Mackay, G. I.; Iguchi, T.; Ridley, B.A.; *Environ. Sci. Technol.*, (1983), **17**, 352A.
11. Tuazon, E. C.; Graham, R. A.; Winer, A. M.; Easton, R. R.; Pitts, J. N. Jr.; Hanst, P. L.; *Atmos. Environ.*, (1978), **12**, 865.
12. Stevens, R. K.; *Environmental Protection Agency Report*, EPA 600/2-79-051, Research Triangle Park. N. C., (1979).
13. Appel, B. R.; Wall, S. M.; Tokiwa, Y.; Haik, M.; *Atmos. Environ.*, (1979), **13**, 319.
14. Forrest, J.; Tanner, R. L.; Spandau, D. J.; D'Ottavio, T.; Newman, L.; *Atmos. Environ.*, (1980), **14**, 137.
15. Shaw, R. W. Jr.; Stevens, R. K.; Bowermaster, J.; *Atmos. Environ.*, (1982), **16**, 845.
16. Possanzini, M.; Febo, A.; Liberti, A.; *Atmos. Environ.*, (1983), **17**, 2605.
17. Lawson, D. R.; *Atmos. Environ.*, (1988), **22**, 1517.
18. Biermann, H. W.; Tuazon, E. C.; Winer, A. M.; Wallington, T. J.; Pitts, J. N. Jr., *Atmos. Environ.*, (1988), **22**, 1545.
19. Mackay, G. I.; Schiff, H. I.; Wiebe, A.; Anlauf, K.; *Atmos. Environ.*, (1988), **22**, 1555.
20. Chester, W. S.; Howes Jr. J. E.; Bishop, T. A.; Arnold L. H.; Stevens, R. K.; *Atmos. Environ.*, (1982), **16**, 1500.
21. Joseph, D. W.; Spicer, C. W.; *Anal. Chem.*, (1978), **50**, 1400.
22. Appel, B. R.; Wall, S. M.; Tokiwa, Y.; Haik, M.; *Atmos. Environ.*, (1979), **13**, 319.
23. Grojean, D.; *Anal. Lett.*, (1982), **15**, 785.
24. Shaw, R. W.; Stevens, R. K.; Bowermaster, J.; *Atmos. Environ.*, (1982), **12**, 845.
25. Dasch, J. M.; Cadle, S. H.; Kennedy, K. G.; Mulawa, D. A.; *Atmos. Environ.*, (1989), **23**, 2775.
26. Rapsomaniks, S.; Wake, M.; Kitto, A. M. N.; Harrison, R. M.; *Environ. Sci. Technol.*, (1988), **22**, 948.
27. Cadle, S. H.; *Atmos. Environ.*, (1985), **19**, 181.
28. Vogel, A. I.; *Análise Orgânica Qualitativa*, Editora ao Livro Técnico S.A., Volume 1, 3ª edição, Rio de Janeiro, (1961), pp. 16-18.
29. de Andrade, J. B.; de Aragão, N. M.; Araújo, F. R. J.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (1992), **49**, 103.
30. Broco, D.; Possanzini, M.; *Anal. Lett.*, (1974), **7**, 153.
31. Mullin, J. B.; Riley, J. P.; *Anal. Chim. Acta.*, (1955), **12**, 464.
32. Caulcutt, R.; Boddy, R. - *Statistics for Analytical Chemists*, Chapman & Hall Ltd., New York, (1983).
33. Miller, J. C.; Miller, J. N.; - *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Limited, New York (1984).
34. de Andrade, J. B.; Tanner, R. L.; *Atmos. Environ.*, (1992), **26A**, 819.
35. Tanner, R. L.; Miguel, A. H.; de Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, G. E.; *Environ. Sci. Technol.*, (1988), **22**, 1026.
36. Ferm, M.; *Atmos. Environ.*, (1986), **20**, 1193.