

AMÔNIA (NH₃) ATMOSFÉRICA: FONTES, TRANSFORMAÇÃO, SORVEDOUROS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Erika Pereira Felix* e Arnaldo Alves Cardoso

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Recebido em 11/12/02; aceito em 2/6/03

ATMOSPHERIC AMMONIA: SOURCES, TRANSFORMATION, SINKS, AND METHODS OF ANALYSIS. Ammonia is the most common alkaline gas of the atmosphere, being important in the neutralization of various processes that occur in the atmosphere. Its main sources of emission are the decomposition of organic matter and dejections of animals. Ammonia is used by man in diverse activities of production, therefore it is a gas that can contaminate work environments. Measurements of ammonia concentration in some parts of the world have shown great spatial and weather variation. This large variability makes it difficult to estimate the input of reduced nitrogen to different ecosystems from measurements.

Keywords: ammonia; neutralization; variation.

INTRODUÇÃO

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 $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-33,35\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, e é bastante solúvel em água, pois a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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. 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 amoníaco¹⁻³.

Desde a antiguidade a amônia é conhecida⁴. Plínio em sua *Historie naturalis* mencionou a existência de uma variedade de sal denominado *hammoniacum*. Robert Boyle, em 1661, escreveu na *Sceptical Chymist* que o sal de amoníaco é composto de ácido muriático e álcali volátil. J. Priestley (1774) isolou amônia gasosa, que chamou de ar alcalino, e mostrou que ela podia ser decomposta por fâsca elétrica em um outro gás combustível. Berthollet encontrou, em 1785, que quando esse gás é decomposto em seus constituintes por meio de fâsca elétrica, ele fornece aproximadamente 0,725 volume de hidrogênio e 0,275 volume de nitrogênio. Esses dados foram confirmados por outros pesquisadores e permitiram estabelecer a composição do gás.

Devido às suas diversas propriedades, a amônia apresenta vasta aplicação, dentre as quais pode-se destacar seu uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, agente neutralizador na indústria 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)⁵.

Na atmosfera, a amônia possui um tempo de residência que varia entre uma e duas semanas^{6,7}, podendo ser retirada desta por processos físicos de deposições seca e úmida ou por processos químicos⁸⁻¹³. As principais reações que levam ao consumo da amônia ga-

sosa envolvem a oxidação com formação de NO_x e reação com espécies ácidas formando partículas secundárias¹⁴. Nestas partículas, a amônia está presente como sal de amônio e dependendo das condições de umidade e temperatura, que atuam no equilíbrio químico, pode ocorrer interconversão entre essas espécies. Portanto, é mais conveniente sua representação geral como NH_x.

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 detecção¹⁵. O valor limite de amônia que uma pessoa pode ser exposta durante 8 h de trabalho diário sem causar danos à saúde é 30 ppm⁵. 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 animais¹⁶⁻¹⁸, 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.

Apesar da amônia estar presente em todos os ambientes e ter uma importância significativa em diferentes áreas do conhecimento, existem poucos dados sobre sua concentração na atmosfera do Brasil. Neste sentido, este artigo propõe discutir a importância em analisar o NH_x atmosférico, os principais métodos utilizados para sua determinação e apresentar alguns dados ambientais encontrados na região central do Estado de São Paulo visando, desta forma, atrair a atenção para este composto pouco estudado no país.

Fontes de amônia ambiental

Embora a importância da amônia na química atmosférica tenha sido revista já há algum tempo, foi somente nos últimos 15 anos que

*e-mail: erikfeli@posgrad.iq.unesp.br

mais atenção tem sido devotada a esse assunto. Isso é resultado da maior preocupação com as possíveis conseqüências no aumento das atividades antropogênicas, tais como queima de combustíveis fósseis e uso de fertilizantes nitrogenados, que liberam grandes quantidades de nitrogênio reativo para o ambiente, causando desequilíbrios no seu ciclo natural^{19,20}. A queima de combustíveis fósseis tem aumentado bastante, a fim de suprir o crescimento na demanda de energia. A quantidade global de combustível fóssil usado por pessoa ficou aproximadamente 6 vezes maior nos últimos 75 anos¹⁶. Do mesmo modo, as indústrias têm sintetizado cada vez mais fertilizantes baseados em nitrogênio amoniacal, visando atender o desenvolvimento e, produção máxima da agricultura nas terras agriculturáveis, que não tem mais como se expandir no planeta. Como a vegetação consegue reter apenas parte do material incorporado ao solo, o restante é perdido para o ambiente por processos de erosão, ou através de emissão para a atmosfera, criando-se um sistema aberto que requer freqüente adição de material. Estimativas das fontes de emissão e destino da amônia atmosférica estão ilustradas na Tabela 1 e mostram que a queima da biomassa, a volatilização de resíduos animais e excrementos humanos também constituem importantes fontes de amônia²¹⁻³².

Tabela 1. Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica

Fontes e sorvedouros	Quantidade de amônia (Tg N ano ⁻¹)*
Queima de combustíveis fósseis	2
Queima da biomassa	5
Superfície marinha	13
Resíduo de animal doméstico	32
Excremento humano	4
Emissões do solo	19
Deposição úmida	46
Deposição seca	10
Oxidação pelo radical OH	1

*1 Tg = 10¹² g

Antes da produção massificada de fertilizantes, havia na natureza um balanço representado por um equilíbrio químico dinâmico entre os compostos de nitrogênio e o nitrogênio atmosférico molecular não reativo²¹. O nitrogênio atmosférico (N₂ compreende cerca de 78% do ar) era naturalmente convertido a formas reativas usadas pelas plantas e animais e quantidade semelhante de nitrogênio não reativo retornava à atmosfera, via processos naturais³³. Atualmente, com o aumento excessivo no uso de fertilizantes e produção de energia o balanço foi quebrado, favorecendo a formação de nitrogênio reativo. As conseqüências deste desequilíbrio ainda estão longe de serem entendidas pela comunidade científica. Porém, as previsões sugerem conseqüências ambientais desastrosas, inclusive mudanças na biodiversidade das espécies^{34,35}. Possivelmente, em futuro próximo, o ciclo do nitrogênio e seu desequilíbrio seja motivo de embates ambientais, tal qual hoje é o ciclo do carbono, afetado pela emissão de CO₂, cuja conseqüência ambiental é o efeito estufa.

Importância ambiental da amônia atmosférica

O papel desempenhado pela amônia atmosférica é de fundamental importância para a química ambiental, pois trata-se de um composto capaz de tamponar, em determinada extensão, a acidez provocada por gases e partículas. Uma parte substancial dos ácidos atmosféricos gerados pela oxidação do SO₂ e NO_x é neutralizada

pela amônia e os produtos finais são os sais de amônio, na forma de material particulado³⁶⁻³⁸. Reações de neutralização parecem ser, juntamente com as deposições seca e úmida, os meios de remoção mais comuns dos compostos ácidos na atmosfera.

Como a amônia é muito solúvel em água, dissolve-se facilmente nas gotículas formadoras das nuvens³⁹ e, além de aumentar seu pH, promove a conversão de espécies ácidas gasosas em aerossóis de sulfato e nitrato. Os aerossóis contendo amônio formam a fração de menor tamanho do material particulado atmosférico total⁴⁰. Algumas estimativas apontam que a amônia emitida anualmente para a atmosfera pode neutralizar até 32% da produção anual de H⁺ proveniente de fontes naturais e antropogênicas⁴¹. A reação 1 descreve a representação geral desses processos de neutralização.



Quando o produto formado é nitrato ou cloreto de amônio, pode ocorrer regeneração dos reagentes devido à volatilização desses sais. No caso do NH₄NO₃, o ponto delíquescente é 62% de umidade relativa a 25 °C, isto significa que em umidades maiores que 62% o sal se dissolve em uma solução concentrada⁴². Estes fatos mostram como a umidade relativa pode interferir na amostragem de partículas destes sais. Partículas de NH₄NO₃ (s), por exemplo, retidas em um filtro durante uma amostragem de ar, podem ser convertidas a HNO₃ (g) e NH₃ (g) quando a umidade do ar é baixa, e arrastadas pelo ar que está sendo amostrado, resultando em um valor superestimado de espécies gasosas e um valor subestimado de partículas.

O material particulado formado pela neutralização da amônia apresenta maior tempo de residência na atmosfera, quando comparado com a espécie gasosa. Por isso, as partículas constituem um dos principais mecanismos de transporte desses materiais a longas distâncias e, dependendo da concentração, podem afetar o equilíbrio do ecossistema atingido. Quando cresce a quantidade de material particulado na atmosfera, ocorre uma diminuição da visibilidade³⁸. Outra conseqüência da presença do material particulado fino na atmosfera está associada com possíveis riscos à saúde, decorrentes da ação de partículas inaláveis no trato respiratório. Como as partículas formadas são menores que 2,5 μm, não são retidas nos mecanismos naturais existentes no trato superior respiratório e chegam até os pulmões, provocando danos à saúde do homem. Desta forma, o aumento da amônia gasosa na atmosfera pode, por um lado, atenuar a acidez atmosférica e, por outro, favorecer o aumento na concentração de partículas inaláveis e assim agravar o risco a saúde humana. Devido a complexidade do tema, não existem ainda estudos que possam mensurar as conseqüências desses efeitos no ambiente.

Outro processo de remoção da amônia atmosférica envolve sua fotólise, que ocorre pela ação da radiação solar em comprimentos de onda abaixo de 220 nm. Na troposfera, a amônia reage lentamente com radicais hidroxil (·OH) produzindo radicais amina (·NH₂), o que provavelmente ocorre segundo a reação geral (2) representada^{42,43}:



O tempo de vida médio da amônia com relação a sua reação com OH é de 72 dias e esse radical formado, reagindo com o O₂, apresenta um tempo de vida médio de 30 s e, seu tempo de vida diminui para 2-3 s quando reage com NO, NO₂ ou O₃. Os esquemas gerais que representam os processos de consumo do radical amina estão representados nas reações (3), (4) e (5).



Através das reações (3), (4) e (5), nota-se que a amônia pode ser considerada fonte e sorvedouro do NO_x atmosférico, pois indiretamente consome (3) e (4) e gera (5) esse composto na atmosfera. Incertezas quanto à cinética e distribuição espacial de O₃ e NO_x, conduzem a uma estimativa que somente cerca de 10% do NO_x atmosférico tem como fonte a oxidação da amônia⁴⁴.

Métodos para determinação da amônia atmosférica

Análises de pequenas quantidades de amônia, em geral tem um problema comum relacionado com sua ubiqüidade no ambiente, o que facilita a contaminação e conseqüentes erros na determinação. Estudos mostram que o homem pode emitir pela respiração cerca de 520 µg/h de amônia, sem contar sua emissão pela pele⁴⁵, e este é um fator responsável por freqüentes resultados incorretos. Por isso, no trabalho de análise, é conveniente usar luvas e evitar respirar próximo dos frascos de amostragem e reação.

Devido a sua grande solubilidade, a amônia é facilmente dissolvida em líquidos aquosos ácidos ou neutros, portanto o armazenamento de reagentes, amostra e água para limpeza e diluição, requer cuidados especiais. Processos de destilação e troca iônica nem sempre são eficientes na remoção de amônia. Para obtenção de água livre de amônia são sugeridos alguns procedimentos, como por exemplo, colocar para cada litro de água, 0,1 ml de ácido sulfúrico concentrado e redestilar ou adicionar cloro ou bromo à água destilada e redestilar no mínimo após 1 h⁴⁶. Esta água livre de amônia deve ser usada em todo o processo analítico, ou seja, no preparo de soluções, na limpeza final do material e na diluição da amostra. Deve-se evitar sua estocagem, a fim de minimizar a dissolução da amônia. Na preservação de amostras contendo amônia, o meio deve ser acidificado, evitando, desta forma, perdas devido à formação da amônia volátil.

Especificamente, uma dificuldade na obtenção de dados representativos e confiáveis das medidas de amônia livre na atmosfera está relacionada com o equilíbrio existente entre os compostos voláteis HNO₃, HCl e NH₃ e os componentes do aerossol NH₄NO₃ e NH₄Cl (reação 1) que, dependendo das condições ambientais de amostragem, podem ser volatilizados facilmente a temperatura ambiente⁴⁷. Os primeiros métodos desenvolvidos para determinação de amônia atmosférica utilizavam frascos borbulhadores ("impingers") contendo soluções absorventes para coletar o composto⁴⁸. Entretanto, os resultados obtidos por esses métodos só são satisfatórios nas determinações de concentrações elevadas de amônia (níveis de ppmv). Além disso, não é possível a diferenciação entre as fases gasosa e particulada, é difícil a manipulação do trem de amostragem fora do laboratório e pode ocorrer secagem da solução absorvente.

A primeira tentativa de obter uma técnica de amostragem capaz de separadamente determinar fases gasosa e particulada resultou no desenvolvimento do método "filter pack"⁴⁹, onde é feita uma pré-filtragem para remoção do material particulado (NH₄X). Estes pré-filtros são normalmente feitos de Teflon, com porosidade para reter partículas de diâmetros grandes e pequenos, seguidos por outros filtros impregnados com reagentes específicos para coletar as espécies gasosas de interesse⁵⁰. Pode-se usar filtros de celulose impregnados com carbonato de sódio, para reter gases ácidos e filtros impregnados com ácido oxálico, para reter amônia gasosa. Porém, apesar da separação física entre partícula e gás ser eficiente, este método não resolve por completo a interferência entre as duas fases na etapa de amostragem podendo, inclusive, ocorrer reações químicas entre as partículas coletadas e os gases que estão sendo amostrados e, no caso da amônia, a perturbação do equilíbrio entre essas fases (reação 1), que é altamente dependente da umidade relativa do ar, conforme foi descrito anteriormente. Apesar de todos esses inconvenientes, o método "filter pack" é amplamente usado, em virtude do seu baixo

custo e facilidade de preparação e uso, que são características indispensáveis em trabalhos de monitoramento ou estudos ambientais. Entretanto, é importante mencionar que os dados obtidos com o uso deste sistema são mais convenientemente tratados como NH_x total, sem qualquer distinção entre as fases. Entre os possíveis ácidos utilizados na impregnação de filtros para coletar amônia, pode-se destacar o oxálico, o fosfórico e o ascórbico, que apresentam como característica comum a boa estabilidade. No procedimento analítico, após finalizada a amostragem, o material do filtro é solubilizado com água e a determinação do amônio feita por cromatografia de íons ou espectrofotometria^{15,51}. Porém, em nosso laboratório, observou-se que quando a determinação é espectrofotométrica, deve-se evitar o uso do ácido ascórbico, pois ele resulta na formação de uma solução fortemente colorida, o que produz um branco muito alto, inviabilizando portanto a análise colorimétrica⁵².

A maioria dos problemas relacionados com a caracterização do NH_x em fases gasosa e particulada foram convenientemente solucionados através da introdução da técnica dos tubos de difusão⁵³⁻⁵⁵, conhecidos como "denuders", que permitem a amostragem prévia da fase gasosa e posterior coleta das partículas em "filter packs". A separação é baseada no princípio de que moléculas e partículas apresentam movimentos distintos dentro de um fluxo laminar. As moléculas, por apresentarem massa relativamente pequena quando comparadas às partículas, possuem um movimento caótico característico da difusão molecular. Já as partículas, de massa relativa maior, têm uma tendência a se movimentarem linearmente, acompanhando a direção do fluxo. O "denuder" é construído para aproveitar com vantagens esta diferenciação de movimentos entre gás e partícula. Neste caso, usa-se um tubo geralmente de vidro, impregnado internamente com um composto que reage seletivamente com a espécie gasosa de interesse. A passagem do ar em fluxo laminar por dentro do tubo faz com que as moléculas do gás sejam sorvidas sobre a parede interna, e as partículas, que atravessam sem sofrer interação, são coletadas por filtros colocados na saída do "denuder". Após a amostragem, o material coletado é solubilizado e determinado por uma técnica analítica conveniente. O primeiro "denuder" descrito para coletar amônia foi proposto por Stevens e colaboradores⁵⁶. Na seqüência, outros "denuders" foram propostos para coletar NH_x^{57,58} e obtiveram excelentes limites de detecção e tempos de resolução. A combinação de um sistema de "denuder" na fase de coleta, com posterior detecção cromatográfica iônica em modo gradiente para ampliar a capacidade de separação de espécies iônicas possibilitou, além da diferenciação diferenciada do NH₃ e NH₄⁺, a análise simultânea dos gases ácidos orgânicos (fórmico, acético, propiônico, oxálico, malônico e succínico) e inorgânicos (SO₂, HNO₂, HNO₃, HCl e H₂F₂). Usando este método de coleta e determinação, um limite de detecção de 0,4 ppb para NH₃ gasoso foi alcançado⁵⁹. Outra montagem de "denuder" consistiu na introdução de um cilindro menor dentro de um maior, de forma que a passagem do ar ocorresse entre a parede interna do maior e a externa do menor, sendo ambas as superfícies tratadas com um reagente específico para coletar o gás de interesse. Este arranjo é conhecido como "denuder" anular⁵⁸. Um sistema proposto para amostrar amônia era constituído de três "denuders" para coletar a espécie na fase gasosa; um impactador, para remover as partículas maiores e "filter packs", para reter o aerossol fino. O "denuder" ativo para coletar amônia era coberto com ácido cítrico e as amostragens feitas em períodos de 24 h, sendo o íon amônio determinado por colorimetria⁶⁰. Uma montagem complexa envolvendo a impregnação do tubo com ácido cítrico também foi descrita. Neste caso, a impregnação foi feita *in situ*, seguida pela secagem com ar livre de amônia e depois da amostragem foi feita a solubilização do material impregnante e a determinação⁶¹. Keuken descreveu um "denuder" com superfície úmida para amostragem de amônia⁶². Estudos com-

parativos entre as técnicas de separação de gases e partículas foram feitos visando avaliar os métodos de amostragem “denuder” e “filter pack”. Neste caso, as medidas foram simultâneas⁶³⁻⁶⁸. Appel e colaboradores⁶⁹ compararam o uso de “denuder” e “filter pack” impregnados com ácido oxálico para coletar NH_3 e encontraram que medidas com filtro resultaram em valores 50% maiores. Harrison e Kitto⁷⁰ observaram valores subestimados do NH_4^+ e superestimados (cerca de 13%) do NH_3 e sugeriram que o uso do filtro deve ser evitado quando a concentração do NH_3 é muito menor que a do NH_4^+ . Andersen e Hovmand⁷¹ obtiveram resultados concordantes para a soma de amônia/amônio em cinco regiões diferentes da Dinamarca. Em relação ao gás amônia, os resultados concordaram somente em áreas com fontes significativas de emissão, pois em regiões onde as concentrações locais de amônia estavam baixas, os resultados obtidos no “filter pack” foram subestimados, principalmente quando o material particulado era rico em espécies ácidas, o que sugere que este material pode reter amônia atmosférica, resultando na menor avaliação da espécie gasosa final. Dasgupta sugeriu um novo tipo de amostrador composto de um tubo de Teflon permeável (PFA, perfluoralquoxis) colocado dentro de uma jaqueta onde circulava solução. O ar era amostrado passando por dentro deste tubo e ocor-

ria a difusão de espécies gasosas solúveis para o interior da solução, sendo possível analisar continuamente a solução, o que permitia medidas contínuas da espécie de interesse no ambiente. O método foi adaptado para determinação de amônia e um limite de detecção de 45 pptv foi alcançado, com um tempo de resolução de 5 min⁷². A determinação foi feita usando a fluorescência resultante da reação entre amônia, sulfito e o-ftaldialdeído⁷³. Este método foi posteriormente testado e comparado com “denuder” e “filter pack” e os resultados foram concordantes. Além disso, a resposta mostrou ser dependente da umidade relativa do ar e da temperatura⁷⁴. Mais detalhes sobre os métodos “filter packs”⁷⁵⁻⁸⁰ e “denuders”⁸¹⁻⁸⁸ são apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Outra forma de determinação de amônia utiliza amostradores passivos para coleta do gás⁸⁹. Neste tipo de amostrador, um tubo cilíndrico é aberto em um dos lados e contém no fundo um material que reage com a espécie de interesse. O gás entra no recipiente por processo de difusão gasosa e reage com o composto no fundo do tubo, tornando sua concentração nesse ponto próxima de zero. Com isto, é criado um fluxo contínuo de difusão do gás presente no ambiente para dentro do tubo de difusão. Após a quantificação do analito coletado, é possível determinar a concentração média do gás presen-

Tabela 2. Determinação de amônia usando o método “filter pack”

Soluções absorventes	Técnica de detecção	Observações	Ref.
Ácido fosfórico	espectrofotometria	Variações sazonais nas concentrações de NH_3 com valores maiores no verão	75
Ácido oxálico + glicerol	eletroforese capilar	Concentrações maiores nos dias onde houve episódios de inversão térmica	76
Ácido oxálico + glicerol	cromatografia de íons	Variações mais pronunciadas nas concentrações de espécies particuladas	77
Ácido oxálico	espectrofotometria	As concentrações de NH_3 mostraram que este composto está relacionado com a neutralização da acidez atmosférica	78
Ácido oxálico	espectrofotometria	Variações nas concentrações de NH_3 são atribuídas às mudanças nas fases gasosa e particulada entre HNO_3 , NH_3 e NH_4NO_3	79
Ácido oxálico	espectrofotometria	Eficiência de coleta dos filtros superior a 95%	80

Tabela 3. Determinação de amônia usando o método “denuder”

Soluções absorventes	Técnica de detecção	Observações	Ref.
Ácido oxálico	potenciometria	Boa eficiência de coleta (~90%) e tempo de amostragem relativamente longo (1 a 4 h)	81
Ácidos fosforoso, cítrico e oxálico	cromatografia de íons	O ácido fosforoso foi o único adequado para determinação de amônia nas fases gasosa e particulada	82
Ácido tungstico	quimiluminescência	A precisão nas análises do ar ambiente foi de 5-10% da faixa do desvio padrão relativo	83
Ácido tungstico	quimiluminescência LD	dessorção libera NH_3 como NH_3 e HNO_3 como NO_2	84
Ácido cítrico	quimiluminescência	Confirmação dos resultados obtidos por Perrino e Gherardi ⁸² usando ácido cítrico como coletor	85
Ácido fosfórico	cromatografia de íons	O amostrador passivo “badge-type” mostrou resultados compatíveis aos obtidos com amostradores ativos	86
Ácido cítrico	cromatografia de íons	O “denuder” de maior comprimento apresentou melhor eficiência de coleta	87
Ácido cítrico	espectrofotometria	Análises em atmosfera real mostraram que as concentrações de NH_3 dependem de fontes locais, com valores maiores no verão	88

te no ambiente⁹⁰. Para a amônia, em um dos procedimentos de amostragem, foi utilizado um frasco de vidro pequeno com fundo coberto com ácido fosfórico e subsequente análise por injeção em fluxo. Este método conseguiu determinar amônia em níveis de 1 µg m⁻³, com um período de amostragem de 4 h, sendo possível obter menores limites de determinação aumentando o tempo de exposição dos amostradores⁹¹. Métodos contínuos para determinação de NH_x em tempo real e que possuam sensibilidade suficiente para amostras ambientais são raros. Espectroscopia a laser com diodo sintonizável (TDLAS), espectrometria de absorvância óptica diferencial (DOAS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apesar de serem sensíveis⁹²⁻⁹⁴, apresentam custo elevado e necessitam de operadores especializados, não sendo portanto adequados para aplicações rotineiras. Outra forma de analisar amônia utiliza fluorescência a laser induzido com fotofragmentação (PD-LIF), sendo este método baseado na fotofragmentação da NH₃ em um processo envolvendo dois fótons, usando radiação 193 nm, seguida pela fluorescência a laser induzido do fragmento NH₂⁹⁵. Limites de detecção de ~5 ppt, por um tempo de integração de 5 min, têm sido reportados⁹⁶. Um estudo comparando as técnicas PD-LIF, “denuder” e “filter pack” foi realizado⁹⁷. Todos os métodos concordaram em aproximadamente 10% quando mediram amônia de uma amostra padrão. Entretanto, os resultados diferiram quando aplicados em atmosfera real. Outros trabalhos foram realizados visando comparar diferentes tipos de “denuders”⁹⁸⁻¹⁰⁰. Esses amostradores também foram avaliados comparativamente com outras técnicas, tais como, espectroscopia de absorção óptica diferencial e quimiluminescência¹⁰¹. A fluorescência, que é uma técnica bastante sensível, também tem sido usada na análise de amônia. Tarasankar e colaboradores¹⁰² propuseram um método baseado em fluorescência para determinação de NH₃ na fase de vapor, através da reação entre fluorescamina e amônia, sobre um substrato de papel tratado com sulfeto de lauril sódio (NaLS). A intensidade do produto fluorescente foi usada como uma medida da concentração de amônia na fase de vapor e permitiu alcançar limites de detecção em níveis de ppm, em apenas 1 min de exposição, sendo possível determinar o composto em concentrações na faixa de 1 ppb, em períodos de exposição de 8 h. Técnicas quimiluminescentes também têm sido propostas¹⁰³. O procedimento é baseado no uso de um conversor catalítico a alta temperatura que oxida amônia a óxido de nitrogênio e um catalisador a baixa temperatura que converte NO_x a NO. Passando a amostra de ar através do primeiro conversor (~700 °C), é gerado NO_x total e amônia, enquanto a outra porção do ar que passa através do segundo conversor, gera somente NO_x total. A concentração de amônia é obtida através da diferença entre os dois conversores¹⁰⁴. Métodos eletroquímicos foram desenvolvidos para medidas contínuas de amônia na atmosfera¹⁰⁵⁻¹¹⁰. Fritsche e Gernert¹¹¹ conseguiram um limite de detecção de 5 µg m⁻³ para NH₃ gasoso, utilizando um eletrodo de gás-sensível contendo na parte superior KCl e NH₄Cl em baixa concentração. A amônia foi também determinada na pirólise de gases, usando um eletrodo seletivo para amônia¹¹². Neste caso, o composto foi medido tanto em solução ácida quanto na fase gasosa. Esse eletrodo funcionou bem em ambos os procedimentos e o limite de detecção na fase aquosa foi de 0,085 ppm e na fase gasosa, 8,5 ppm. Um método foi desenvolvido para separar traços de amônia do ar por meio de uma membrana, com subsequente determinação potenciométrica¹¹³. O sistema de medida respondeu proporcionalmente para a concentração de amônia na fase gasosa e tempo de pré-concentração. Amônia foi também determinada na exaustão de motores de veículos através de um sensor eletroquímico¹¹⁴, que também mediu as concentrações de CO₂, CO, hidrocarbonetos, NO e outros poluentes emitidos na exaustão. O polímero polianilina foi sintetizado e dopado com ácido acrílico, para ser usado como um sensor de

amônia gasosa numa ampla faixa de concentrações (1-600 ppm)¹¹⁵. A preparação do polímero dopado ocorreu durante a polimerização oxidativa do monômero anilina, após adição de 0,03 M de ácido acrílico e a mistura reacional mantida a 5 °C. A resposta é dada em termos do decréscimo na resistência elétrica sobre a exposição de amônia e a mudança na resistência é proporcional à concentração de amônia. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos por FTIR, análise espectral e estudos com difração de raios-X espectral.

Levando-se em conta que a amônia é facilmente incorporada a gotículas de água foi montado, no nosso laboratório, um sistema colorimétrico para análise de amônia gasosa¹¹⁶, seguindo o mesmo princípio de métodos baseados em gotas pendentes desenvolvidos anteriormente¹¹⁷⁻¹²⁰. Para isto, um sistema de formação de gotas contendo água desionizada para coletar amônia foi acoplado a um conjunto de fibras ópticas e fotodiodos. A fonte de luz monocromática usada foi um LED vermelho com $\lambda_{\text{max}} = 635$ nm. Após a amostragem, os reagentes eram adicionados à gota e a luz não absorvida por ela era recebida por uma fibra óptica e convertida pelo fotodiodo em corrente elétrica. A corrente era transformada em sinal de absorvância por um conversor de sinal e esta era proporcional à concentração de amônia. Este método alcançou um limite de detecção de 2 ppbv e mostrou ser de fácil aplicação, sendo possível fazer uma determinação a cada 17 min. Além disso, apresentou como vantagens: facilidade de aplicação, pouco consumo de reagentes e pouca manipulação da amostra, o que diminuiu consideravelmente os riscos de contaminação.

Apesar da existência de diferentes métodos para análise de amônia, a maioria deles ou são de custo elevado, ou envolvem uma série de etapas durante a análise do composto, o que favorece a contaminação da amostra, pois como regra geral, sempre que se aumenta o número de etapas entre a amostragem e determinação, aumenta-se o erro final. Desta forma, ainda são necessários estudos de adaptação, comparação e aplicação de novos métodos para determinação de amônia na atmosfera. Nosso grupo de pesquisa espera continuar a contribuir para ampliar o conhecimento nesta área da ciência, através da busca de novas montagens de diferentes sistemas para análise de amônia, que atenda às necessidades de cada um dos problemas resultantes da ação da amônia ambiental e que requerem soluções específicas, nem sempre convenientemente atendidas pelos métodos analíticos existentes.

Concentrações típicas de amônia gasosa na atmosfera de Araraquara

Medidas das concentrações de amônia foram feitas no nosso laboratório, na cidade de Araraquara – SP, utilizando filtros impregnados com ácido oxálico em amostradores tipo “filter pack”¹²¹. A cidade é de médio porte, com cerca de 180 mil habitantes e está distante de grandes centros urbanos. As amostras foram coletadas no Instituto de Química (UNESP), localizado no limite oeste do perímetro urbano. A Figura 1 mostra a variação nas concentrações de NH₃ e NO₂ ao longo do dia, com amostragens feitas em paralelo. Observou-se que as concentrações de amônia foram baixas, variando de 0,5 a 6,0 ppbv, o que está de acordo com valores obtidos em outras regiões não industrializadas¹²². Além disso, foram maiores durante a noite, especialmente no horário de 18 às 21 h e menores no período de maior insolação. Uma possível explicação para esse fenômeno são as queimadas das plantações de cana, que ocorrem com frequência nos finais de tarde na região. Porém, como esta fonte parece não ser suficiente para justificar os valores significativamente maiores e as outras fontes não devem variar ao longo do dia, a mudança na concentração de amônia deve ocorrer devido à ação de possíveis proces-

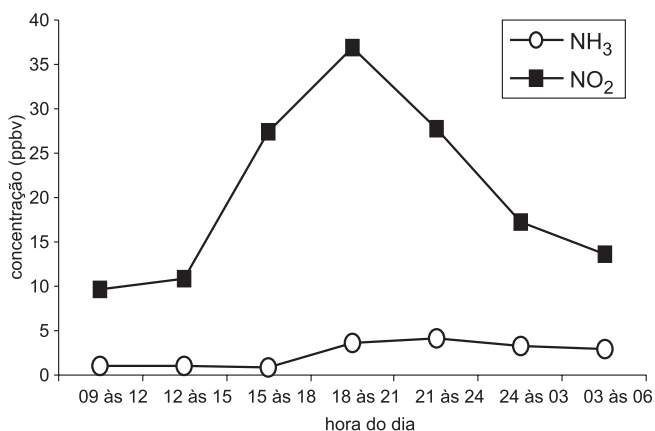


Figura 1. Variação na concentração de NO₂ e NH₃ diurna e noturna nos dias 04 e 05/09/01 em Araraquara-SP

dos de remoção, que atuam com maior ou menor intensidade. O decréscimo na concentração no período de maior insolação evidencia sua possível remoção via reações fotoquímicas. Quando se compara, as variações diárias de amônia em períodos secos e úmidos (Figura 2), apesar de serem observados comportamentos distintos, nota-se que em ambos os casos as concentrações do composto foram menores durante o dia. Entretanto, somente em épocas úmidas as concentrações aumentaram e logo depois decresceram no período noturno, o que mostra que deve existir um processo de remoção noturno característico para essa época do ano. Uma possível explicação está relacionada com os processos de remoção do NO₂. Durante o dia, o NO₂ é consumido por reações fotoquímicas, resultando na formação do ácido nítrico. Assim, a amônia é consumida pelo ácido formado (reação 1) e também por remoção direta via radical OH[•] (reação 2). No período noturno, após cessarem as reações fotoquímicas, as concentrações de dióxido de nitrogênio aumentam significativamente, para então iniciar um novo processo de remoção. Este outro processo inicia-se com a reação entre NO₂ e ozônio (reação 6), que leva à

formação do pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅)¹²², através da reação em equilíbrio entre NO₃ e NO₂ (reação 7). O N₂O₅, em atmosferas úmidas, pode ser hidrolisado formando ácido nítrico (reação 8). Portanto, no período mais seco do ano, a concentração de amônia tende a crescer no horário noturno devido à ausência de processos de remoção e, em período úmidos, sua concentração decresce rapidamente, resultado da reação com o ácido nítrico formado no processo de remoção do NO₂. Estudos em desenvolvimento em nosso grupo estão sendo feitos para comprovar o modelo proposto.



CONCLUSÕES

Os compostos de nitrogênio, e em especial a amônia atmosférica, têm um papel importante no ambiente. As mudanças que estão acontecendo no planeta, resultantes da ação do homem, estão provocando perturbações nas concentrações naturais deste composto em todos os compartimentos ambientais do planeta, especialmente na atmosfera, que tem sido o destino de grande parte deste composto. Adições intencionais de nitrogênio reativo ao solo, necessárias para atender a demanda crescente por melhores safras, têm levado a um aumento não intencional de nitrogênio reativo em corpos de água e na atmosfera. Neste sentido, é importante avaliar as diferentes concentrações de amônia na atmosfera e suas implicações no ambiente, como mudanças no pH da chuva e efeitos sobre a saúde humana e de animais de criação. Os estudos referentes ao conhecimento e previsão de cada um destes modelos dependem de dados químicos sobre a amônia atmosférica e são essenciais para aprimorar o entendimento de cada um desses processos. Desta forma, informações sobre emissões, concentrações no ar, taxas de transformação e fluxos de deposição podem resultar em conhecimentos que permitirão minimizar as conseqüências resultantes dos vários desequilíbrios nos nichos ambientais, provocados pela entrada desta espécie reativa de nitrogênio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pelo CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.amonex.com.br/quimica/amoniasolucao.htm>, acessada em Janeiro 2002.
2. Mellor, J. W.; *Química Inorgânica Moderna*, 2nd ed., Globo: Porto Alegre, 1952.
3. Barros, H. L. C.; *Química Inorgânica: Uma Introdução*, Livraria Triângulo Editora Ltda: Belo Horizonte, 1992.
4. Mellor, J. W.; Parkes, G. D.; *A Comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical Chemistry*, William Clowes & Sons: Grã Bretanha, 1953, vol. 8.
5. Stuerchler, P.; *Int. Environ. Technol.* **2002**, *12*, 55.
6. Freedman, B.; *Environmental Ecology*, 2nd ed., Academic Press: Canadá, 1989.
7. Seinfeld, J. H.; *Contaminacion Atmosferica: Fundamentos Físicos e Químicos*, Instituto de estudos de administracion local: Madri, 1978.
8. Andersen, H. V.; Hovmand, M. F.; Hummelshoj, P.; Jensen, N. O.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1367.
9. Poor, N.; Pribble, R.; Greening, H.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3947.
10. Van Der Eerden, L.; De Vries, W.; Dobben, H. V.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 525.
11. Andersen, H. V.; Hovmand, M. F.; *Forest Ecology and Management* **1999**, *114*, 5.
12. Asman, W. A. H.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1969.
13. Singles, R.; Sutton, M. A.; Weston, K. J.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 393.

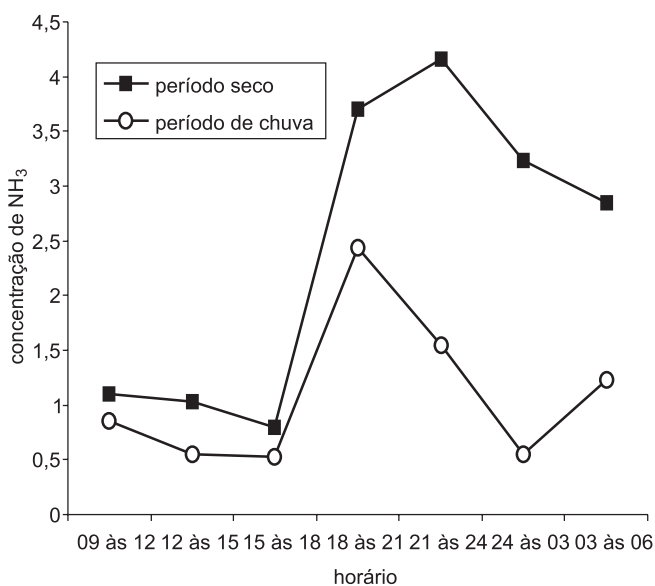


Figura 2. Variação diária na concentração de amônia durante período úmido (31/01 e 01/02/01) e seco (04 e 05/09/01) na região de Araraquara

14. Bouwman, A. F.; Lee, D. S.; Asman, W. A. H.; Dentener, F. J.; Van Der Hoek, K. W.; Olivier, J. G. J.; *Global Biogeochem. Cycles* **1997**, *11*, 561.
15. Stern, A. C.; *Air Pollution: Measuring, Monitoring, and Surveillance of Air Pollution*, 3rd ed., Academic Press: San Diego, 1976.
16. Aneja, V. P.; Roelle, P. A.; Murray, G. C.; Southerland, J.; Erisman, J. W.; Fowler, D.; Asman, W. A. H.; Patni, N.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1903.
17. Van Der Peet-Schwering, C. M. C.; Aarnink, A. J. A.; Rom, H. B.; Dourmad, J. Y.; *Livestock Prod. Sci.* **1999**, *58*, 265.
18. Kristensen, H. H.; Burgess, L. R.; Demmers, T. G. H.; Wathes, C. M.; *Appl. Animal Behaviour Sci.* **2000**, *68*, 307.
19. Genermont, S.; Cellier, P.; Flura, D.; Morvan, T.; Laville, P.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 279.
20. Asman, W. A. H.; Sutton, M. A.; Schjorring, J. K.; *New Phytol.* **1998**, *139*, 27.
21. Holland, E. A.; Dentener, F. J.; Braswell, B. H.; Sulzman, J. M.; *Biogeochem.* **1999**, *46*, 7.
22. Sommer, S. G.; Sogaard, H. T.; Moller, H. B.; Morsing, S.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2023.
23. Dewes T.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 245.
24. Aneja, V. P.; Bunton, B.; Walker, J. T.; Malik, B. P.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1949.
25. Shilton, A.; *Water Sci. Technol.* **1996**, *33*, 183.
26. Hutchings, N. J.; Sommer, S. G.; Andersen, J. M.; Asman, W. A. H.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1959.
27. Rana, G.; Mastroiilli, M.; *Agricultural and Forest Meteorology* **1998**, *90*, 265.
28. Phillips, V. R.; Bishop, S. J.; Price, J. S.; You, S.; *Bioresour. Technol.* **1998**, *65*, 213.
29. Allegrini, I.; De Santis, F.; *Anal. Chem.* **1989**, *21*, 237.
30. Olivier, J. G. J.; Bouwan, A. F.; Van Der Hoek, K. W.; Berdowski, J. J. M.; *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 135.
31. Asman, W. A. H.; Cellier, P.; Générumont, S.; Hutchings, N. J.; Sommer, S. G.; *Eurotrac Newsletter* **1998**, *20*, 2.
32. Galloway, J. N.; Schlesinger, W. H.; Levy, I. H.; Michaels, A.; Schnoor, J. L.; *Global Biogeochem. Cycles* **1995**, *9*, 235.
33. Hamilton, C. L.; *Química y Ecosfera: Temas de Ecología Química e Industrial*, Selecciones de Scientific American: Madrid, 1976.
34. Bailey, R. A.; Clarck, H. M.; Ferris, J. P.; Krause, S.; Strong, R. L.; *Chemistry of the Environment*, Academic Press: New York, 1978.
35. Galloway, J. N.; *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 15.
36. Gordon, R. J.; Bryan, R. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1973**, *7*, 645.
37. Damm, C. J.; Lucas, D.; Sawyer, R. F.; Koshland, C. P.; *Chemosphere* **2001**, *42*, 655.
38. Barthelmie, R. J.; Pryor, S. C.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 345.
39. Wells, M.; Choulaton, T. W.; Bower, K. N.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 359.
40. Stern, A. C.; *Air Pollutants, Their Transformation and Transport*, 3rd ed., Academic Press: New York, 1976.
41. Hansen, L. D.; Eatough, D. J.; *Organic chemistry of the atmosphere*, Lewis: Boca Raton, 1991.
42. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley: California, 1986.
43. Patrick, R.; Golden, D. M.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 491.
44. Roberts, J. M. Em *Composition Chemistry, and Climate of the Atmosphere*; Singh, H. B., ed.; John Willey & Sons: Toronto, 1995, cap. 6.
45. Larson, T. V.; Covert, D. S.; Frank, R.; Charlson, R. J.; *Science* **1977**, *197*, 161.
46. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Trussel, R. R.; *Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*, Port City Press: Washington, 1989.
47. Klockow, D.; *VDI-Berichte* **1982**, *429*, 165.
48. Ruch, R.; *Quantitative Analysis of Gaseous Pollutants*, LithoCrafters: Michigan, 1970.
49. Kasper, A.; Puxbaum, H.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *291*, 297.
50. Allen, A. G.; James, J.; Harrison, R. M.; Hassoun, S.; Davison, B. M.; Robertson, L.; Hewitt, C. N.; *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29*, 253.
51. Searle, P. L.; *Analyst* **1984**, *109*, 549.
52. Franco, A.; Cardoso, A. A.; Allen, A. G.; *Eclét. Quím.* **2000**, *25*, 161.
53. Ali, Z.; Thomas, C. L. P.; Alder, J. F.; *Analyst* **1989**, *114*, 759.
54. Risse, U.; Flammenkamp, E.; Ketrup, A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *350*, 454.
55. Ferm, M.; *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 1385.
56. Stevens, R. K.; Dzubay, T. G.; Russworm, G.; Rickel, D.; *Atmos. Environ.* **1979**, *13*, 1385.
57. Keuken, M. P.; Wayers-Jipelaan, A.; Mols, J. J.; Otjes, R. P.; Slanina, J.; *Atmos. Environ.* **1989**, *23*, 2177.
58. Wyers, G. P.; Otjes, R. P.; Slanina, J. A.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 2085.
59. Loflund, M.; Kasper-Giebl, A.; Tschervenka, W.; Schmid, M.; Giebl, H.; Hitzemberger, R.; Reischl, G.; Puxbaum, H.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 2861.
60. Aneja, V. P.; Murthy, A. B.; Battye, W.; Battye, R.; Benjey, W. G.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 353.
61. Boss, R.; *J. Air Pollut. Control. Assoc.* **1980**, *30*, 1222.
62. Keuken, M. P.; Schoonebeek, C. A. M.; Van Weesveen-Louter, A.; Slanina, J.; *J. Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 2541.
63. Masia, P.; Allegrini, I.; Gagliardi, R. V.; Hillamo, R. E.; *J. Aerosol Sci.* **1997**, *28*, S617.
64. Bytnerowicz, A.; Tausz, M.; Alonso, R.; Jones, D.; Johnson, R.; Grulke, N.; *Environ. Pollut.* **2001**, *118*, 187.
65. Khlystov, A.; Dougle, P.; Otjes, R.; Jongejan, P.; Wayers-Jipelaan, A.; Ten Brink, H. M.; *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29*, S151.
66. Van Putten, E. M.; Mennen, M. G.; *J. Aerosol Sci.* **1995**, *26*, S419.
67. Sutton, M. A.; Milford, C.; Dragosits, U.; Place, C. J.; Singler, R. J.; Smith, R. I.; Pitcairn, C. E. R.; Fowler, D.; Hill, J.; ApSimon, H. M.; Ross, C.; Hill, R.; Jarvis, S. C.; Pain, B. F.; Phillips, V. C.; Harrison, R.; Moss, D.; Webb, J.; Espenhahn, S. E.; Lee, D. S.; Hornung, M.; Ullyett, J.; Bull, K. R.; Emmett, B. A.; Lowe, J.; Wyers, G. P.; *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 349.
68. Pakkanen, T. A.; Hillamo, R. E.; Aurela, M.; Andersen, H. V.; Grundahl, L.; Fern, M.; Persson, K.; Karlsson, V.; Reissel, A.; Roysset, O.; Floisand, I.; Oyola, P.; Ganko, T.; *J. Aerosol Sci.* **1999**, *30*, 247.
69. Appel, B. R.; Tokiwa, Y.; Kothny, E. L.; Wu, R.; Povard, V.; *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 1579.
70. Harrison, R. M.; Kitto, A. M. N.; *Atmos. Environ.* **1990**, *22A*, 2633.
71. Andersen, H. V.; Hovmand, M. F.; *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 3495.
72. Dasgupta, P. K.; *Atmos. Environ.* **1984**, *16*, 1593.
73. Genfa, Z.; Dasgupta, P. K.; Dong, S.; *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 1467.
74. Sorensen, L. L.; Granby, K.; Nielsen, H.; Asman, W. A. H.; *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 3637.
75. Danalatos, D.; Glavas, S.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 3417.
76. Fornaro, A.; Souza, S. R.; Vasconcellos, P. C.; Bruni, H. S.; Montero, L.; Carvalho, L. R. F.; Gutz, I. G. R.; Andrade, M. F.; Gonçalves, F. L. T.; *Resumos da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2000.
77. Kasper, A.; Puxbaum, H.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3925.
78. Erduran, M. S.; Tuncel, S. G.; *The Science of The Total Environ.* **2001**, *281*, 205.
79. Kaneyasu, N.; Ohta, S.; Muraio, N.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1559.
80. Karakas, D.; Tuncel, S. G.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 1657.
81. Dimmock, N. A.; Marshall, G. B.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *185*, 159.
82. Perrino, C.; Gherardi, M.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 4579.
83. Braman, R. S.; Shelley, T. J.; McClenny, W. A.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 358.
84. McClenny, W. A.; Galley, P. C.; Braman, R. S.; Shelley, T. J.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 365.
85. McCulloch, R. B.; Shendrikar, A. D.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4957.
86. Kasper, A.; Puxbaum, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *350*, 448.
87. Lammel, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 684.
88. Robarge, W. P.; Walker, J. T.; McCulloch, R. B.; Murray, G.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 1661.
89. Hansen, B.; Nornberg, P.; Rasmussen, K. R.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 461.
90. Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 406.
91. Frenzel, W.; Grimm, E.; Gruetzmacher, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 19.
92. Sommer, S. G.; Mikkelsen, H.; Mellqvist, J.; *Agricultural and Forest Meteorology* **1995**, *74*, 169.
93. Modugno, G.; Corsi, C.; *Infrared Phys. Technol.* **1999**, *40*, 93.
94. Mount, G. H.; Rumburg, B.; Having, J.; Lamb, B.; Westberg, H.; Yonge, D.; Johnson, K.; Kincaid, R.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 1799.
95. Schendel, J. S.; Stöckel, R. E.; Van Dijk, C. A.; Sandholm, S. T.; Davis, D. D.; Bradshaw, J. D.; *Appl. Opt.* **1990**, *29*, 4924.
96. Williams, E. J.; Sandholm, S. T.; Bradshaw, J. D.; Schendel, J. S.; Langford, A. O.; Quinn, P. K.; Lebel, P. J.; Vay, S. A.; Roberts, P. D.; Norton, R. B.; Watkins, B. A.; Bühr, M. P.; Parrish, D. D.; Calvert, J. G.; Fehsenfeld, F. C. J.; *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 11591.
97. Langford, A. O.; Goldan, P. D.; Fehsenfeld, F. C.; *J. Atmos. Chem.* **1989**, *8*, 359.
98. Thijse, Th. R.; Duyzer, J. H.; Verhagen, H. L. M.; Wyers, G. P.; Wayers, A.; Möls, J. J.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 333.
99. Atkins, D. H. F.; Lee, D. S.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 1.
100. Sutton, M. A.; Miners, B.; Tang, Y. S.; Milford, C.; Wyers, G. P.; Duyzer, J. H.; Fowler, D.; *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 446.
101. Mennen, M. G.; Van Elzakker, B. G.; Van Putten, E. M.; Uiterwijk, J. W.; Regts, T. A.; Van Hellemond, J.; Wyers, G. P.; Otjes, R. P.; Verhage, A. J. L.; Wouters, L. W.; Heffels, C. J. G.; Romer, F. G.; Van Der Beld, L.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 3239.
102. Tarasankar, P.; Anjali, P.; Gordon, H. M.; Tuan, V.-D.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *263*, 175.

103. Hering, S. V.; Lawson, D. R.; Allegrini, I.; Febo, A.; Perrino, C.; Possanzini, M.; Sickles, J. E.; Anlauf, K. G.; Wiebe, A.; Appel, B. R.; John, W.; Ondo, J.; Wall, S.; Braman, R. S.; Sutton, R.; Cass, G. R.; Solomon, P. A.; Eatough, D. J.; Eatough, N. L.; Ellis, E. C.; Grosjean, D.; Hicks, B. B.; Womack, J. D.; Horrocks, J.; Knapp, K. T.; Ellestad, T. G.; Paur, R. J.; Mitchell, W. J.; Pleasant, M.; Peake, E.; Maclean, A.; Pierson, W. R.; Brachaczek, W.; Schiff, H. I.; Mackay, G. I.; Spicer, C. W.; Stedman, D. H.; Winer, A. M.; Biermann, H. W.; Tuazon, E. C.; *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 1519.
104. Aneja, V. P.; Stahel, E. P.; Rodgers, H. H.; Witherspoon, A. M.; Heck, V. W.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1705.
105. Kawashima, S.; Yonemura, S.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3831.
106. Jin, Z.; Su, Y.; Duan, Y.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *72*, 75.
107. Moos, R.; Muller, R.; Plog, C.; Knezevic, A.; Leye, H.; Irion, E.; Braun, T.; Marquardt, K. J.; Binder, K.; *Sens. Actuators, B* **2002**, *83*, 181.
108. Shen, C. Y.; Huang, C. P.; Chuo, H. C.; *Sens. Actuators, B* **2002**, *84*, 231.
109. Yagodina, O. V.; Nikolskaya, E. B.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *385*, 137.
110. Kukla, A. L.; Shirshov, Y. M.; Piletsky, S. A.; *Sens. Actuators, B* **1996**, *37*, 135.
111. Fritsche, U.; Gernert, M.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *244*, 179.
112. Hamalainen, J. P.; Tummavuori, J. L.; Aho, M. J.; *Talanta* **1993**, *40*, 1575.
113. Löffler, P.; Simon, J.; Katruzov, A.; Moskvina, L. N.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, *352*, 613.
114. Baum, M. M.; Kiyomiya, E. S.; Kumar, S.; Lappas, A. M.; Kapinus, V. A.; Lord, H. C.; *Environ. Technol.* **2001**, *35*, 3735.
115. Chabukswar, V. V.; Pethkar, S.; Athawale, A. A.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *77*, 657.
116. Felix, E. P.; Cardoso, A. A.; *Instrumentation of Sci. Technol.* **2003**, *31*, 283.
117. Liu, S.; Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2042.
118. Cardoso, A. A.; Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2562.
119. Pereira, E. A.; Dasgupta, P. K.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, *66*, 201.
120. Pretto, A.; Milani, M. R.; Cardoso, A. A.; *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 566.
121. Ugucione, C.; Felix, E. P.; Rocha, G. O.; Cardoso, A. A.; *Eclét. Quím.* **2002**, *27*, 103.
122. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, Jr, J. N.; *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press: San Diego, 2000.