



DETECÇÃO E MONITORAMENTO DO GÁS TÓXICO AMÔNIA UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

LETÍCIA ANDRADE SIMÕES LOPES; MATHEUS LUZ LOPES; DANIEL DA SILVA SANTOS; LEONARDO MOTA; MARCELO GOMES DA SILVA

RESUMO

A poluição atmosférica por amônia (NH_3) ocorre também quando esse gás é emitido para o ambiente devido a atividades humanas, por exemplo, criação de frangos e atividades agrícolas. Por ser um gás tóxico para a saúde humana e ambiente, pode causar irritações severas, dependendo da sua concentração e tempo de exposição. Para indivíduos sem tolerância, a irritação pode ocorrer após 15 minutos de exposição, e para indivíduos que possuam certa tolerância os sintomas causados podem aparecer após 1,5 horas. Alguns sintomas que podem ocorrer devido a exposição prolongada ao gás são: irritação dos olhos causando vermelhidão e inchaço, tosse e irritação na garganta. Caso o gás chegue ao trato respiratório, pode causar queimaduras e, em casos mais graves, dificuldades respiratórias. Diante desse cenário e a necessidade de se desenvolver sensores de alta performance, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da espectroscopia fotoacústica para detecção do gás de amônia em nível de traço. Foi desenvolvida em laboratório uma montagem experimental utilizando basicamente um diodo *laser* (DFB), célula fotoacústica, amplificador *Lock-in* e computador. Utilizando um gás padrão com certificação de 10 partes por milhão (ppm) de NH_3 em nitrogênio e ar sintético, foram produzidas, por diluição em fluxo, diferentes concentrações de amônia até 2,0 ppm. Medidas fotoacústicas dessas concentrações foram realizadas e o sistema demonstrou ser capaz de medir uma concentração mínima 1,5 ppm. Com esse limite inferior de detecção é possível utilizar a montagem experimental desenvolvida para o monitoramento de perdas de nitrogênio por volatilização de amônia de fertilizantes e no controle da atmosfera em granjas.

Palavras-chave: Amônia; Fotoacústica; Gases tóxicos; Saúde humana; Poluição ambiental.

1 INTRODUÇÃO

A produção de amônia (NH_3) foi desenvolvida em escala industrial pelo químico Carl Bosch que recebeu o prêmio Nobel pelo feito em 1931. Apesar de Bosch ter desenvolvido o composto, o primeiro trabalho que sugeriu a síntese da NH_3 a partir de uma reação de nitrogênio (N) e hidrogênio (H) atmosféricos foi escrito por Fritz Haber, contemplado com o prêmio Nobel em 1918. A reação de síntese da amônia é chamada então de processo Haber-Bosch em homenagem aos químicos que a desenvolveram (ERISMAN et al., 2008).

Desde 1955 são realizados estudos sobre emissão e concentração de NH_3 na atmosfera (SUTTON et al., 2008). A NH_3 é um gás tóxico, causa prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana mesmo em baixas concentrações dependendo do tempo de exposição. A curto prazo esse gás pode prejudicar o sistema respiratório e tecidos úmidos. Exposições longas e frequentes, em alguns casos, causa queimadura permanente e dificuldades respiratórias

(DIANA et al., 2018).

Em concentrações que variam entre 20 e 30 ppm, os sintomas causados pela exposição a NH_3 começam após 15 minutos em indivíduos sem tolerância. Concentrações iguais ou maiores que 50 ppm para um tempo de exposição de 1,5 horas levam a irritações mais severas dos olhos e sistema respiratório (FEDORUK et al., 2005; VERBERK et al., 1977).

A NH_3 é emitida para atmosfera principalmente devido as atividades agrícolas. Com o aumento do uso da terra para esse fim, as concentrações de amônia atmosférica aumentaram (PAN et al., 2016)

Os impactos ambientais gerados pelo acúmulo desse gás na atmosfera são muitos, destacando-se: sua contribuição para deposição reativa de nitrogênio (N), favorecendo a eutrofização de sistemas aquáticos e terrestres. Por ser tóxica, os níveis acima de 4 ppbV (partes por bilhão em volume) causam impactos negativos nos ecossistemas; afeta a saúde humana e de animais; contribui para formação de aerossóis (NAIR; YU et al., 2020; GUTHRIE et al., 2018).

Para reduzir suas emissões para a atmosfera e conseqüentemente os impactos ambientais gerados, é necessário que o sistema agrícola otimize a utilização dos fertilizantes nitrogenados. Diversas formas de aumentar a eficiência dos fertilizantes vêm sendo estudadas para buscar o controle da reação de hidrólise enzimática da ureia e diminuir a formação do produto principal NH_3 (ESPINDULA et al., 2014; BUENO et al., 2015).

Em relação a sua detecção, são necessários sensores que possuam seletividade e sensibilidade suficiente para medir suas emissões (INSAUSTI et al., 2020). Além da cromatografia gasosa, diferentes técnicas e equipamentos vêm sendo utilizados, com destaque para espectroscopia fotoacústica, que é uma técnica suficientemente seletiva e sensível para detecção da NH_3 (LINHARES et al., 2022; FILHO et al., 2006; SCHILT et al., 2004).

O cientista precursor quando se trata de efeito fotoacústico, definido por ele como "A reprodução de som por meio da luz", foi Alexander Graham Bell, que descobriu o efeito enquanto estudava o fonógrafo em 1880 (BELL et al., 2004). Durante suas pesquisas, Bell (1880) conseguiu constatar que quando uma radiação modulada incidia sobre um sólido era gerado um sinal acústico audível. Com isso, Bell chegou a conclusão de que esse sinal acústico dependia do sólido utilizado e também da radiação. Apesar da importante descoberta, o efeito fotoacústico foi pouco aplicado por muito tempo, isso devido às limitações instrumentais e teóricas da época.

Com os avanços científicos foi possível desenvolver novas fontes de radiação e células fotoacústicas, que funcionam como sensores. Esses novos instrumentos, junto com o avanço da análise de dados, permitiram que a técnica fotoacústica se disseminasse.

A espectroscopia fotoacústica (EFA) se enquadra ao grupo de técnicas fototérmicas, que se baseiam na absorção da luz e geração de calor.

Além de sua aplicação em análise de propriedades térmicas de materiais sólidos e líquidos, a EFA é uma técnica de detecção sensível e seletiva ao se tratar de componentes gasosos em níveis de traços (ALMOND; PATEL et al., 1996).

A montagem de um espectrômetro fotoacústico tem como instrumento indispensável a célula fotoacústica, responsável pela geração e detecção do sinal fotoacústico. Além disso, é necessária uma fonte de radiação, geralmente um laser, e também um amplificador de sinal que seja seletivo em frequência e permita extrair dados com o mínimo de ruídos externos, pois estes podem comprometer a qualidade dos dados de interesse. Em geral são utilizados amplificadores síncronos denominados *Lock-in* (MIKLÓS et al., 2001).

As células fotoacústicas são classificadas em: ressonantes e não ressonantes. Porém, a mais utilizada em análise de gases é a célula ressonante, isso devido a sua alta sensibilidade, rápida resposta e baixos níveis de ruídos acústicos e elétricos (BIJNEN et al., 2001).

Em amostras gasosas, o efeito fotoacústico primeiramente consiste na incidência de

uma radiação. Quando ocorre a interação dessa radiação com a matéria (gases), as moléculas são excitadas e então ocorre uma transição energética das moléculas para um estado de maior energia. Ao retornarem para seu estado energético fundamental, as moléculas liberam essa energia. A energia liberada de forma não radiativa é a dominante no processo e a responsável pela geração do efeito fotoacústico. Esse decaimento ocorre com a liberação de calor, que gera um aumento local de pressão. Com a modulação do laser, é gerada uma flutuação de pressão que se propaga na forma de ondas mecânicas, gerando conseqüentemente ondas sonoras que possuem a mesma frequência de modulação da radiação incidente. As ondas são captadas por microfones e o sinal, em volts, é amplificado por um amplificador sensível a fase do sinal denominado de *Lock-in* (LIMA et al., 2014).

O sinal fotoacústico (S) detectado está linearmente relacionado com a concentração do gás (c) por meio da seguinte expressão.

$$S = C \cdot \sigma(\lambda) \cdot c \cdot N_{tot} \cdot P(\lambda) \quad (1)$$

Onde C é um fator relacionado às características do sensor fotoacústico (geometria, e microfone), $\sigma(\lambda)$ é a seção de choque da molécula para o comprimento de onda λ conferindo o caráter seletivo da técnica, c é a concentração em partes do gás monitorado, N_{tot} é o número total de moléculas por volume ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) e $P(\lambda)$ é a potência do *laser* em λ . Neste trabalho está sendo apresentado a eficiência de um espectrômetro fotoacústico (*homemade*) para detectar amônia em concentrações de partes por milhão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O espectrômetro fotoacústico utilizado consiste basicamente de uma célula fotoacústica diferencial (sensor) (MIKLÓS et al., 2001) na qual ocorre geração do sinal fotoacústico e a sua detecção, uma fonte de radiação e um amplificador síncrono *Lock-in* da Stanford Research Systems (modelo SRS830). A fonte de radiação utilizada é um diodo laser QW DFB (EM4 E0054271) com emissão em 1532,7 nm na temperatura de 16,3 °C. O sistema de detecção se completa com um controlador de laser da Stanford Research Systems (modelo LDC501), que permite o ajuste de corrente, tensão e temperatura e um gerador de função da Hameg Instruments (modelo HMF2550). O feixe do diodo *laser* (DFB) é modulado em intensidade de emissão na frequência de ressonância da célula e excita a molécula de interesse (NH_3) a ser detectada. O sinal fotoacústico gerado é registrado em um computador através de uma placa GPIB (*general purpose interface bus*). O programa de aquisição de dados está escrito em linguagem Python.

Os melhores parâmetros de funcionamento do laser encontrados para a detecção de NH_3 foram:

- Duty cycle: 50,0%
- Frequência de modulação: 6,3kHz
- Amplitude de modulação: 5,21V
- Corrente: 147,6mA
- Offset: 4,54V
- Potência: 38mW
- Temperatura: 16,3 °C
- Comprimento de onda: 1532,7 nm

Para calibração do sistema, foi utilizada uma mistura padrão adquirida da empresa

White Martins de 10 partes por milhão de amônia em nitrogênio (10 ppm). Outras concentrações de 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 e 2 ppm foram obtidas diluindo, em fluxo, o padrão em ar sintético. Fluxômetros mássicos foram utilizados para ajustar as diferentes proporções de gases mantendo o fluxo total de 80 sccm (centímetro cúbico por minuto). A tabela 1 mostra as vazões utilizadas para obtenção das diferentes concentrações de NH₃.

Tabela 1: Diluição de NH₃ em ar sintético

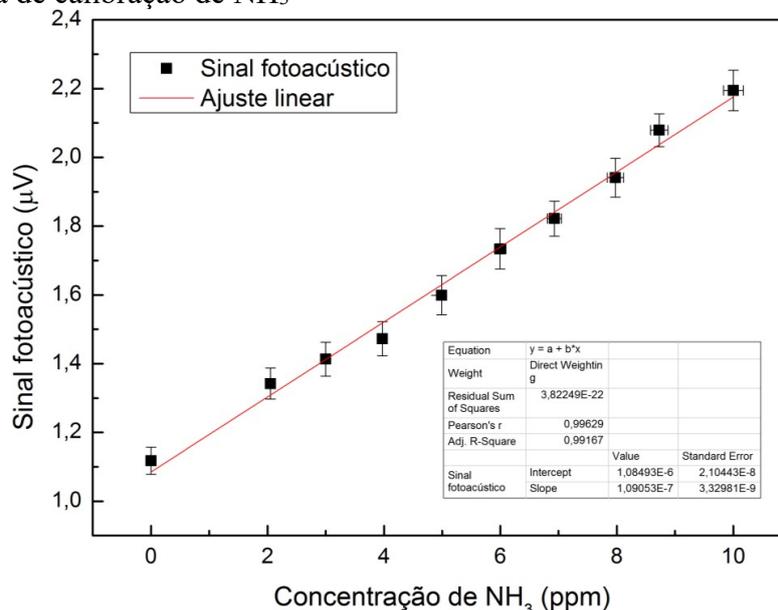
Concentração de NH ₃ (ppmv)	NH ₃ (sccm)	Ar sintético (sccm)
10	80	0
9	72	8
8	64	16
7	56	24
6	48	32
5	40	40
4	32	48
3	24	56
2	16	64
0	0	80

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o resultado da calibração utilizando as condições de funcionamento do espectrômetro fotoacústico apresentadas na seção anterior.

Com os dados apresentados na tabela 1 e o sinal fotoacústico para cada concentração, é possível obter a curva de calibração (Fig. 1) que mostra a dependência do sinal fotoacústico em função da concentração de NH₃.

Figura 1: Curva de calibração de NH₃



Na curva (Fig. 1), cada ponto corresponde a uma média de 300 medidas (300 s). A barra de erro vertical é o desvio padrão de cada ponto e a horizontal é o erro atribuído a concentração.

É possível observar uma relação linear ($R^2 = 0,99167$) entre o sinal fotoacústico e a concentração de amônia de 0 a 10 ppm que está em concordância com a teoria (Eq. 1). O limite inferior de detecção será considerado como sendo a menor concentração para a qual não ocorre superposição das barras de erro verticais. Neste caso, o valor é de aproximadamente 1,5 ppm. O coeficiente angular da reta (Fig. 1) corresponde a sensibilidade do sinal que é de aproximadamente $0,1\mu V$.

4 CONCLUSÃO

Com a curva de calibração obtida é possível concluir que a técnica de espectroscopia fotoacústica é suficientemente seletiva e rápida para detecção do gás de interesse (NH_3). Além disso, a técnica aplicada mostrou-se eficaz para detecção do gás a nível de traço, evidenciando a importância e possibilidade de aplicação para o monitoramento de NH_3 na produção de alimentos.

REFERÊNCIAS

ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. Photothermal Science and techniques. [S.l.]: University of Bath, UK: Chapman and Hall, 1996. v. 1.

BELL, A. G. On the production and reproduction of sound by light. American journal of science, American Journal of Science, v. 3, n. 118, p. 305–324, 1880.

BIJNEN, F.; REUSS, J.; HARREN, F. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection. Review of Scientific Instruments, American Institute of Physics, v. 67, n. 8, p. 2914–2923, 1996.

BUENO, S. C. E.; FILHO, M. B.; JR, P. S. G. de A.; POLIDORO, J. C.; OLIVARES, F. L.; STHEL, M. S.; VARGAS, H.; MOTA, L.; SILVA, M. G. da. Cuban zeolite as ammonium carrier in urea-based fertilizer pellets: Photoacoustic-based sensor for monitoring n-ammonia losses by volatilization in aqueous solutions. Sensors and Actuators B: Chemical, Elsevier, v. 212, p. 35–40, 2015.

DIANA, M. P.; ROEKMIJATI, W. S.; SUYUD, W. U. Why it is often underestimated: historical study of ammonia gas exposure impacts towards human health. In: EDP SCIENCES. E3S Web of Conferences. [S.l.], 2018. v. 73, p. 06003.

ERISMAN, J. W.; SUTTON, M. A.; GALLOWAY, J.; KLIMONT, Z.; WINIWARTER, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. Nature geoscience, Nature Publishing Group UK London, v. 1, n. 10, p. 636–639, 2008

ESPINDULA, M. C.; ROCHA, V. S.; SOUZA, M. A. d.; CAMPANHARO, M.; PIMENTEL, A. J. B. Urease inhibitor (nbpt) and efficiency of single or split application of urea in wheat crop. Revista Ceres, SciELO Brasil, v. 61, p. 276–279, 2014.

FEDORUK, M. J.; BRONSTEIN, R.; KERGER, B. D. Ammonia exposure and hazard

assessment for selected household cleaning product uses. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, Nature Publishing Group, v. 15, n. 6, p. 534–544, 2005.

FILHO, B. M.; SILVA, M. G. da; SHEL, M. S.; SCHRAMM, D. U.; VARGAS, H.; MIKLÓS, HESS, P. Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy. *Applied optics*, Optica Publishing Group, v. 45, n. 20, p. 4966–4971, 2006

GUTHRIE, S.; GILES, S.; DUNKERLEY, F.; TABAQCHALI, H.; HARSHFIELD, A.; IOPPOLO; MANVILLE, C. The impact of ammonia emissions from agriculture on biodiversity. RAND Corporation and The Royal Society, Cambridge, UK, 2018.

INSAUSTI, M.; TIMMIS, R.; KINNERSLEY, R.; RUFINO, M. C. Advances in sensing ammonia from agricultural sources. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 706, p. 135124, 2020.

LINHARES, F. G.; TORRES-CORDIDO, K. A. A.; SHEL, M. S.; SILVA, M. G. da; MOTA, L. Monitoring of ammonia concentrations from coir-husk litter of brazilian poultry house using diode laser photoacoustic spectroscopy. *Environmental Monitoring and Assessment*, Springer, v. 194, n. 6, p. 431, 2022.

MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of scientific instruments*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 1937–1955, 2001.

NAIR, A. A.; YU, F. Quantification of atmospheric ammonia concentrations: A review of its measurement and modeling. *Atmosphere*, MDPI, v. 11, n. 10, p. 1092, 2020.

PAN, B.; LAM, S. K.; MOSIER, A.; LUO, Y.; CHEN, D. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: a global synthesis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Elsevier, v. 232, p. 283–289, 2016.

SCHILT, S.; THÉVENAZ, L.; NIKLÈS, M.; EMMENEGGER, L.; HÜGLIN, C. Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 60, n. 14, p. 3259–3268, 2004.

SUTTON, M. A.; ERISMAN, J. W.; DENTENER, F.; MÖLLER, D. Ammonia in the environment: From ancient times to the present. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 156, n. 3, p. 583–604, 2008.

VERBERK, M. Effects of ammonia in volunteers. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Springer, v. 39, p. 73–81, 1977.