



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA-UFU
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MINIATURIZAÇÃO E SENSORES

Felipe Cerqueira Marcassa

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE AMÔNIA VOLATILIZADA
DE SOLOS FERTILIZADOS UTILIZANDO FOTÔMETRO UV-VIS
PORTÁTIL E DE BAIXO CUSTO

Uberlândia – MG

Abril 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA-UFU
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MINIATURIZAÇÃO E SENSORES

Felipe Cerqueira Marcassa

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE AMÔNIA VOLATILIZADA
DE SOLOS FERTILIZADOS UTILIZANDO FOTÔMETRO UV-VIS
PORTÁTIL E DE BAIXO CUSTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito do Curso de Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do grau de Bacharelado em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientação: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Uberlândia – MG

Abril 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA-UFU
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE MINIATURIZAÇÃO E SENSORES

Felipe Cerqueira Marcassa

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE AMÔNIA VOLATILIZADA
DE SOLOS FERTILIZADOS UTILIZANDO FOTÔMETRO UV-VIS
PORTÁTIL E DE BAIXO CUSTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito do Curso de Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do grau de Bacharelado em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientação: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Uberlândia, Minas Gerais, abril de 2023

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci (Orientador- UFU)

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz (Examinador – UFU)

Ms. Caio Cesar Souza Machado (Examinador – UFU)

Uberlândia – MG

Abril 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP38400-902
Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqfu.ufu.br



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - GQB056				
Data:	28/04/2023	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:20
Matrícula do Discente:	11811QID027				
Nome do Discente:	Felipe Cerqueira Marcassa				
Título do Trabalho:	Determinação colorimétrica de amônia volatilizada de solos fertilizados utilizando fotômetro UV-Vis portátil e de baixo custo				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se na sala 205 do bloco 5RA no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci - **Orientador(a)**; Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz - Titular; Doutorando Caio Cesar Souza Machado - Titular e Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva - Suplente.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. João Flávio da Silveira Petrucci, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

(X) Aprovado(a) Nota: 90 pontos
() Reprovado(a)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 28/04/2023, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/05/2023, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caio Cesar Souza Machado, Usuário Externo**, em 03/05/2023, às 10:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 4429957 e o código CRC 6FAA5ADD.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meus pais Denise Silene Cerqueira Marcassa e Luciano Treviso Marcassa e aos meus avós José Marcassa e Alice Treviso Marcassa por todo esforço e apoio para que eu pudesse realizar meus sonhos, sem vocês nada disso seria possível. Agradeço também a minha irmã por todo o companheirismo. Amo muito vocês. A minha namorada Layane Resende Coutinho por estar ao meu lado durante essa etapa da minha vida. Obrigado por tudo.

Aos meus professores que me passaram seus conhecimentos e me possibilitaram chegar onde cheguei, em especial, ao meu orientador Prof^o. Dr^o. João Flávio da Silveira Petrucci pela orientação, paciência e dedicação durante o desenvolvimento das atividades de pesquisa, auxiliando e sanando todas as dúvidas. Só tenho a agradecer.

As minhas amizades, em especial as que Uberlândia me proporcionou, pelo companheirismo, ajuda e apoio durante toda minha jornada. Sem vocês todo o processo teria sido muito mais difícil.

A todos os pesquisadores e amigos do Laboratório de Miniaturização e Sensores (LaMinS) que contribuíram para a construção deste trabalho.

Por fim, agradeço à UFU e ao Instituto de Química por terem me dado à chance e as ferramentas necessárias para que eu pudesse chegar ao final deste ciclo.

RESUMO

O constante aumento da população é proporcional a busca por melhorias nas cadeias de produção de alimentos. A agronomia brasileira enfrenta diversos desafios para suprir a demanda nacional e internacional, como a falta de terra disponível para plantio, visto que o território é limitado. Uma das maneiras de aumentar a produção é a utilização de fertilizantes (nitrogenados) que fornecem os principais nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas. Um dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados é a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), fornecendo uma grande quantidade de nitrogênio reativo para o solo. Entretanto, a ureia sofre ação da enzima urease, que é responsável pela transformação da ureia em amônia e bicarbonato. A amônia formada é perdida para a atmosfera por volatilização, provocando uso excessivo de fertilizantes, podendo contaminar o solo e o meio ambiente. O objetivo deste trabalho é desenvolver um método analítico portátil e de baixo custo para quantificar a amônia volatilizada de solos fertilizados utilizando amostragem ativa e medidas in situ. O método se baseou na amostragem do ar contendo NH_3 por exposição ao papel filtro contendo 100 μL de uma solução 0,1 mol/L de H_2SO_4 com um fluxo de 50 mL min^{-1} . A reação colorimétrica utilizada na determinação da amônia, com o kit de reagentes “Amônia Tóxica para água doce”, produz o indofenol, corante azul com máximo de absorção em 630 nm. As medidas de absorção foram realizadas em um fotômetro portátil construído por impressão 3D e utilizando LEDs e sensor de luz digital conectados a um Arduíno. O método desenvolvido forneceu uma faixa linear no intervalo de 64 a 258 ppbv de NH_3 com 20 minutos de amostragem. Por fim, o método foi aplicado na determinação de amônia volatilizada após 24 horas da aplicação do fertilizante.

Palavras-chave: Ureia, Volatilização, Amônia, Espectrofotômetro UV-Vis, Indofenol.

ABSTRACT

The constant increase in population is proportional to the search for improvements in food production chains. Brazilian agronomy faces several challenges to meet national and international demand, such as the lack of available land for planting, as the territory is limited. One way to increase production is through the use of nitrogen fertilizers, which provide the main nutrients necessary for plant development. One of the most commonly used nitrogen fertilizers is urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), which provides a large amount of reactive nitrogen to the soil. However, urea is affected by the enzyme urease, which is responsible for transforming urea into ammonia and bicarbonate. The ammonia formed is lost to the atmosphere through volatilization, causing excessive use of fertilizers, which can contaminate the soil and the environment. The objective of this work is to develop a portable and low-cost analytical method to quantify the volatilized ammonia from fertilized soils using active sampling and in situ measurements. The method was based on the sampling of air containing NH_3 by exposure to filter paper containing 100 μL of a 0.1 mol/L H_2SO_4 solution with a flow of 50 mL min^{-1} . The colorimetric reaction used in the ammonia determination, with the "Toxic Ammonia for Freshwater" reagent kit, produces indophenol, a blue dye with maximum absorption at 630 nm. Absorption measurements were performed using a portable photometer built by 3D printing and using LEDs and a digital light sensor connected to an Arduino. The developed method provided a linear range in the interval of 64 to 258 ppbv of NH_3 with 20 minutes of sampling. Finally, the method was applied to determine volatilized ammonia after 24 hours of fertilizer application.

Keywords: Urea, Volatilization, Ammonia, UV-Vis Spectrophotometer, Indophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura molecular da Ureia	17
Figura 2:	Reação entre amônia e ftaldialdeído na presença de sulfito	21
Figura 3:	Sistema de captação de amônia volatilizada	21
Figura 4:	Reações para determinar amônia na metodologia do Lodge	22
Figura 5:	Projeto 3D do protótipo de fotômetro UV-Vis portátil	24
Figura 6:	Projeto 3D para tampa do protótipo de fotômetro UV-Vis portátil.....	24
Figura 7:	Placa Digital PWM Arduino UNO com o sensor e o LED conectados	25
Figura 8:	Sistema de Padrão Gasoso	26
Figura 9:	Adaptador para papel de filtro	27
Figura 10:	Reação de formação do Indofenol	28
Figura 11:	Solução sem adição de amônia	28
Figura 12:	Gráfico obtido através dos dados da Tabela 2	29
Figura 13:	Equação para conversão de Lux para Absorbância	30
Figura 14:	Gráfico obtido através dos dados da Tabela 3	31
Figura 15:	Curva de calibração realizada com o espectrofotômetro UV-Vis convencional	35
Figura 16:	Equação para conversão de Lux para Absorbância	35
Figura 17:	Curva de calibração realizada com o protótipo de um fotômetro UV-Vis portátil	37
Figura 18:	Reação de formação do Indofenol	38
Figura 19:	Soluções com diferentes concentrações de indofenol após o borbulhamento da amônia por 60, 30, 20 e 0 minutos, respectivamente, diretamente em solução.....	39
Figura 20:	Amostrador para gases com papel filtro	40
Figura 21:	Amostrador acoplado ao sistema de gases	40
Figura 22:	Soluções com diferentes concentrações de indofenol após o borbulhamento da amônia por 60, 30, 20 e 0 minutos, respectivamente, em papel filtro	41

Figura 23:	Esquema de gases para amostragem na construção da curva de calibração.....	43
Figura 24:	Equação para cálculo de concentração da solução gasosa a 30°C.....	44
Figura 25:	Curva de calibração realizada com o espectrofotômetro UV-Vis convencional para amostras gasosas	45
Figura 26:	Equação para conversão de Lux para Absorbância	46
Figura 27:	Curva de calibração realizada com o protótipo de um fotômetro UV-Vis portátil	47
Figura 28:	Béquer contendo terra umedecida para determinação de amônia volatilizada	48
Figura 29:	Esquema para coleta de amônia gasosa presente no béquer após volatilização	49
Figura 30:	Solução amostra com coloração azul, indicando a presença do indofenol ..	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Amônia volatilizada ao decorrer do tempo em ureia pura e ureia + NBPT.....	18
Tabela 2:	Absorbância obtida em 630nm no espectrofotômetro convencional e seu respectivo número de mol presente na solução.....	29
Tabela 3:	Absorbância obtida em 630nm no protótipo de um fotômetro UV-Vis e seu respectivo número de mol presente na solução	30
Tabela 4:	Absorbância das soluções com a ordem de adição opostas	32
Tabela 5:	Valores de absorbância da solução ao longo do tempo	33
Tabela 6:	Absorbância das soluções, em 630nm no espectrofotômetro convencional, e seu respectivo número de mol presente na solução	34
Tabela 7:	Absorbância das soluções, em 630nm no protótipo de fotômetro, e seu respectivo número de mol presente na solução.....	36
Tabela 8:	Absorbância das amostras em função do tempo de borbulhamento de amônia direto em ácido sulfúrico	39

Tabela 9:	Absorbância das amostras em função do tempo de borbulhamento de amônia em papel filtro.....	42
Tabela 10:	Absorbância das amostras gasosas, em 630nm no espectrofotômetro convencional, e suas respectivas concentrações.....	45
Tabela 11	Absorbância das amostras gasosas, em 630nm no protótipo de fotômetro, e suas respectivas concentrações.....	46
Tabela 12	Dados obtidos através da análise de absorbância da amostra no espectrofotômetro UV-Vis convencional e no protótipo de fotômetro UV-Vis portátil.....	50
Tabela 13	Concentrações obtidas após cálculo com a equação da reta da curva de calibração do espectrofotômetro UV-Vis Convencional.....	51
Tabela 14	Concentrações obtidas após cálculo com a equação da reta da curva de calibração do protótipo de fotômetro portátil.....	52

LISTA DE ABREVIações

NBPT	N-butil tiofosfórico triamida
P.A.	Para Análise
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVO.....	13
3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.....	14
3.1. Agronomia no Brasil.....	14
3.2. Fertilizantes.....	15
3.3. Aditivos de fertilizantes.....	17
3.4. Volatilização da amônia.....	19
3.5. Métodos analíticos para determinação de amônia.....	20
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1. Materiais e Reagentes.....	23
4.1.1. <i>Amostra Líquida</i>	23
4.1.2. <i>Amostra Gasosa</i>	23
Equipamentos e Softwares.....	23
4.1.3. <i>Autodesk Inventor Professional 2023</i>	23
4.1.4. <i>Arduino IDE</i>	25
4.1.5. <i>Espectrofotômetro UV-Vis</i>	25
4.1.6. <i>Protótipo de um Fotômetro UV-Vis Portátil</i>	25
4.1.7. <i>Preparo do padrão gasoso de NH₃</i>	26
5. DESENVOLVIMENTO.....	27
5.1. Estudo com solução aquosa de íons amônio.....	27
5.1.1. <i>Avaliação da utilização do fotômetro portátil</i>	27
5.1.2. <i>Ordem dos reagentes</i>	31
5.1.3. <i>Tempo de reação</i>	32
5.1.4. <i>Curva de calibração</i>	33
5.2. Amostragem Gasosa.....	37
5.2.1. <i>Tempo de amostragem mínimo para coleta em solução</i>	37
5.2.2. <i>Tempo de amostragem mínimo para coleta em papel filtro</i>	39
5.2.3. <i>Curva de calibração</i>	42
5.2.4. <i>Quantificação da amônia volatilizada da ureia</i>	47
6. CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS.....	53
ANEXO I.....	56

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento exponencial da população mundial no início do século XX, a produção de alimentos tem se tornado uma pauta de grande importância, visto que o território disponível para cultivo apresenta limitações, necessitando de maneiras mais eficientes para produzir uma maior quantidade de alimentos por uma determinada área (BUAINAIN, ALVES, SILVEIRA, NAVARRO, 2014). O Brasil é responsável por cultivar grãos e cereais com capacidade de abastecer as reservas nacionais e internacionais, porém, além das limitações territoriais, existem preocupações como condições climáticas, que podem variar no decorrer do período do plantio e influenciar na produção, combate a possíveis pragas e a preservação do meio ambiente (RONCON, 2011).

Uma das soluções encontradas para melhorar o desempenho do plantio e aumentar a produção em uma área fixa, garantido assim a segurança alimentar da população, é a utilização de fertilizantes minerais, em especial os fertilizantes nitrogenados, como a ureia. Com a fertilização do solo, o rendimento da colheita é de aproximadamente duas vezes maior quando comparada a uma área de mesma extensão sem fertilização apropriada, já que o nitrogênio apresenta grande importância para a vida das plantas e a quantidade disponível de nitrogênio reativo no solo pode ser reduzida. Os fertilizantes minerais são classificados de diversas maneiras, podendo ser pelo seu método de produção, número de nutrientes, formas físicas, tipos de combinação e modo de ação (REETZ, 2017).

Um dos principais problemas da utilização de fertilizantes nitrogenados é a perda de nitrogênio para atmosfera por meio da volatilização da amônia proveniente da hidrólise da ureia pela enzima uréase presente no solo. Esse processo pode ser diminuído com a utilização de aditivos de fertilizantes na ureia que apresentam N-butil tiofosfórico triamida (NBPT) em sua composição. O NBPT é responsável por diminuir a ação enzimática da uréase, evitando assim a volatilização da amônia, mantendo o nitrogênio no solo disponível para as plantas (BORGES, 2021). Para o rendimento adequado e a utilização correta, a época e o método de aplicação dos fertilizantes especiais devem ser trabalhados para diferentes solos, climas e culturas (REELTZ, 2017).

Devido ao menor custo por quantidade de nitrogênio, quando comparada a outros fertilizantes nitrogenados, a ureia é o componente nitrogenado mais utilizado no Brasil

(TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011). Quando aplicada na superfície do solo, a ureia está sujeita a sofrer hidrólise enzimática, liberando NH_3 para superfície, podendo representar uma perda, por volatilização, entre 17% e 60% do nitrogênio aplicado (SOUZA, 2012). Diversos fatores favorecem a volatilização da amônia, como a presença de matéria orgânica, uma dosagem elevada de nitrogênio aplicada ao solo e temperaturas elevadas (TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011).

A amônia volatilizada é emitida para a atmosfera, sendo prejudicial ao meio ambiente, visto que a amônia é um poluente de elevada importância, pois ela é precursora na formação de material particulado fino (MP) e na formação do óxido nitroso (N_2O), gás de efeito estufa (FELIX; CARDOSO, 2012). Diversos outros problemas ambientais são gerados pelo excesso de amônia no ambiente, como perda de biodiversidade, alteração do pH de águas naturais, devido à alta solubilidade da amônia em água, e o aumento da concentração de nitrogênio em águas superficiais, causando a eutrofização da mesma (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013).

A amônia é emitida para a atmosfera por diversas fontes, naturais e antrópicas, como a agricultura e processos bioquímicos naturais do solo. Com isso, várias metodologias de amostragem e quantificação foram desenvolvidas (FELIX; CARDOSO, 2012). Este trabalho se baseou na determinação de amônia gasosa a partir da amostragem com solução de ácido sulfúrico e posterior reação colorimétrica com hipoclorito de sódio e fenol em meio alcalino, formando o indofenol. (LODGE, 1989).

2. OBJETIVO

Desenvolver um método analítico para determinação de amônia gasosa proveniente da volatilização de solos fertilizados por amostragem ativa e reação colorimétrica e medidas de absorbância utilizando fotômetro de baixo custo e portátil.

3. REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1. AGRONOMIA NO BRASIL

Com o crescimento da população brasileira e mundial nas últimas décadas, a preocupação com a produção de alimentos também aumenta, visto o território disponível para plantações e cultivo é limitado. O desenvolvimento rural, do ponto de vista da política territorial, preenche espaços para uso de indústrias e turismos rurais. No caso do Brasil, que é um país continental, a política territorial não é apoiada pelo campesinato, sendo confundida com política de combate à pobreza causada pelos ganhos do agronegócio. (BUAINAIN, ALVES, SILVEIRA, NAVARRO, 2014).

A agricultura brasileira é responsável pelo cultivo de grãos e cereais, tendo capacidade de abastecer o mercado interno e externo, visto que o Brasil apresenta uma vasta área de plantio. Apesar disso, o agronegócio depende não somente de fatores climáticos, que por si só já oferecem incertezas e riscos a produção, mas também da disponibilidade e qualidade do solo para plantio e combate a possíveis pragas. (RONCON, 2011)

Em Minas Gerais, quinto maior produtor agrícola em 2021, de acordo com o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, o papel desempenhado pela agricultura é fundamental. O estado é destaque entre os maiores produtores rurais do Brasil. De acordo com o Estado de Minas Gerais, as maiores espécies cultivadas foram café, milho e do complexo soja, tendo um acréscimo de 49% se comparado ao mesmo período de 2021 (AGÊNCIA MINAS). O município de Uberlândia, localizado no Triângulo Mineiro, obteve uma expansão considerável a partir dos anos 2000, se destacando na exportação de grãos, principalmente a soja. Esse crescimento se deve a divisão territorial do trabalho, visto que os espaços nacionais se especializaram produtivamente para atender a demanda global de alimentos. Essa evolução veio a partir de importação de maquinários e insumos, modernizando a agricultura e melhorando seu rendimento. (SILVA, 2022)

Devido à alta de 27% do dólar, a partir de 2021, as cifras referentes as exportações agrícolas vêm batendo recordes. De acordo com o CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – o setor agrícola registrou com exportações em 2021 um valor superior a 120 bilhões de dólares, ficando 18% acima do valor obtido em 2020 (ADAMI, 2021). De acordo com Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

brasileiro, o agronegócio somou um valor de 79,32 bilhões de dólares nos seis primeiros meses de 2022, sendo um valor recorde para o período.

Com o aumento das exportações, a quantidade de alimentos disponível para o mercado interno cai, gerando preocupações e insegurança alimentar devido à alta nos preços. Ao decorrer da pandemia de Covid-19, o Brasil obteve um agravamento no cenário do Mapa da Fome da Organização das Nações Unidas (ONU). De acordo com o Segundo Inquérito Nacional sobre Insegurança Alimentar no Contexto da Pandemia de Covid-19, cerca de 14 milhões de brasileiros adentraram na faixa de pessoas que não tem garantia alimentar, figurando um total de 33,1 milhões. (GUEDES, 2022)

3.2. FERTILIZANTES

Devido as problemáticas apresentadas, como o território de plantio limitado, a alta demanda por alimentos e preferência de exportação, busca-se soluções para maximizar a eficiência na produção dos alimentos. Uma delas é a utilização de fertilizantes minerais, em especial os fertilizantes nitrogenados, como a ureia. A utilização de fertilizantes faz com que se produza aproximadamente o dobro dos alimentos básicos na mesma porção de solo, diminuindo a necessidade de desmatamento (REETZ, 2017).

Com o passar dos anos e com as melhorias no padrão de vida da população, a demanda por alimentos, energia e fibras irá aumentar e, por outro lado, as terras produtivas irão diminuir. Segundo uma projeção feita pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), a produção agrícola deverá ser 60% maior em 2050, se comparado com 2005, com isso, a utilização adequada e sustentável de fertilizantes e do solo terão um papel fundamental para que se alcance essa produtividade e a qualidade dos alimentos necessária. Inúmeros fertilizantes minerais foram desenvolvidos para suprir a demanda das culturas e para suplementar os nutrientes que já estão disponíveis no solo. Esses fertilizantes minerais podem ser classificados pelo seu método de produção, número de nutrientes, formas físicas, tipos de combinação e modo de ação (REETZ, 2017).

Caso seja encontrado na natureza ou passe somente por um processamento, ele é classificado como fertilizante natural. Se produzido por processos industriais, é classificado como sintético. Um fertilizante que apresente macronutrientes primários, secundários ou micronutrientes, é denominado simples e se apresentar 2 ou mais nutrientes, é considerado um fertilizante composto. Podem ser sólidos com vários

tamanhos de partículas, líquidos em forma de soluções ou suspensões e até mesmo gasosos, como exemplo a amônia. Se ocorrer uma mistura física de dois ou mais nutrientes simples ou de multinutrientes, será um fertilizante misto, já um fertilizante complexo é aquele em que dois ou mais nutrientes são combinados por processos químicos, como por exemplo os sulfatos de amônio. Por fim, eles podem ser classificados pela ação, sendo rápida quando solúvel em água tornando-se disponível imediatamente, ou lenta, caso necessite de uma transformação em uma forma solúvel. (REELTZ, 2017).

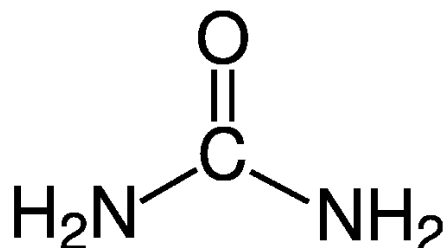
A utilização correta dos fertilizantes fornece um suprimento ideal de todos os nutrientes essenciais que uma cultura necessita durante o seu período de crescimento. Como a ausência de um nutriente é um agente limitante no desenvolvimento da cultura cultivada, a perda de produção em função da má administração de fertilizantes é uma realidade (REELTZ, 2017). Um dos elementos minerais, fornecidos por fertilizantes, mais requisitado pelas plantas é o Nitrogênio (N), sendo o que mais limita o crescimento da cultura. Esse elemento é parte de moléculas de proteínas, citocromos, ácidos nucleicos e enzimas, apresentando também uma função importante como integrante da molécula de clorofila, atuando no processo de divisão e expansão celular. A falta de nitrogênio prejudica diretamente o desenvolvimento do índice de área foliar e a taxa de fotossíntese, diminuindo assim a produtividade da cultura (MARTINS, 2013).

O nitrogênio apresenta grande importância para o desenvolvimento das plantas, e a quantidade disponível no solo pode sofrer perdas envolvendo processos como a desnitrificação, onde bactérias desnitrificantes utilizam dos nitratos formados no solo e os transformam em N_2 e N_2O , a lixiviação, onde os compostos de nitrogênio solúveis, tais como, nitrato (NO_3^-), são carregados pela água e a volatilização, que é um dos objetos de estudo desse trabalho, que depende do pH do solo em que o fertilizante, muitas vezes ureia, é aplicado (MARTINS, 2013).

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), a principal fonte de nitrogênio reativo nos fertilizantes é a Ureia ($CO(NH_2)_2$). Ela é disponibilizada em diversos formatos, sendo em formas de pérolas quando menores e granuladas quando maiores. A ureia apresenta 46% de nitrogênio em sua composição, reduzindo assim os custos de transporte, aplicação e armazenagem. A ureia pode ser considerada a amida do ácido carbâmico (NH_2COOH) ou a diamida do ácido carbônico ($CO(OH)_2$). A ureia comercializada é, na verdade, a diamida do ácido carbônico, constituída por quatro

átomos de diferentes elementos químicos, sendo um de carbono (C), um de oxigênio (O), dois de nitrogênio (N) e quatro de hidrogênios (DOMINGOS, 2018). A figura 1 representa a estrutura molecular da ureia:

Figura 1. Estrutura molecular da Ureia



Fonte: O autor.

Além da concentração alta de nitrogênio, a ureia apresenta outras vantagens como: um baixo custo no processo de fabricação, transporte, armazenamento e aplicação, uma solubilidade em água elevada, baixo potencial de corrosão e a facilidade ao se misturar com outros materiais. Por outro lado, a ureia apresenta desvantagens como a elevada tendência de absorver a umidade do ar podendo estragar o fertilizante e a maior capacidade de ser volatilizada, ou seja, se o ambiente apresentar elevada umidade irá ocorrer a decomposição da ureia e se ela entrar em contato com a enzima uréase que encontra-se presente no solo e em matéria orgânica ela irá hidrolisar gerando carbonato de amônio [(NH₄)₂CO₃], conseqüentemente perdendo a sua capacidade de disponibilizar nitrogênio para a lavoura. Com o aumento da concentração de (NH₄)₂CO₃, o solo sofrerá com o aumento do pH, favorecendo a perda por volatilização, liberando NH₃ (MARTINS, 2013).

3.3. ADITIVOS DE FERTILIZANTES

A utilização de aditivos nos fertilizantes é a tecnologia mais utilizada no Brasil para melhorar ainda mais o rendimento e a produtividade do solo e evitar a perda de nutrientes, como a volatilização do nitrogênio presente na ureia em forma de amônia. A utilização de aditivos para o aumento da eficiência dos fertilizantes pode ser feita a partir de uma barreira física, onde os grânulos de dissolução serão protegidos e, dependendo da espessura e dos componentes do revestimento, a proteção pode durar dias ou meses. Outra maneira de melhorar o desempenho dos fertilizantes é com combinações químicas que aumentam a absorção do nutriente desejado, interferindo nos processos biológicos dos

fertilizantes no solo, incluindo inibidores de nitrificação e inibidores de uréase, diminuindo ou parando por completo a ação das bactérias do solo (REELTZ, 2017).

A perda de nitrogênio é um grande problema quando se utiliza a ureia como fertilizante, como visto anteriormente. Com o intuito de melhorar sua eficiência, inúmeros inibidores estão sendo identificados para controlar a liberação do nitrogênio ou inibir a ação da enzima uréase impedindo a perda por volatilização, sendo o mais utilizado o inibidor de uréase conhecido como NBPT (N-butil tiofosfórico triamida) (BORGES, 2021). A utilização desses fertilizantes especiais (com a adição de aditivos) permitem que os nutrientes, no caso do estudo, o nitrogênio, permaneça no solo perto das raízes por mais tempo, criando melhores condições para que a planta absorva o mesmo, diminuindo a sua perda quando comparado com a aplicação da ureia isolada. Entretanto, a época e o método de aplicação dos fertilizantes especiais devem ser trabalhados para diferentes solos, climas e culturas (REELTZ, 2017). A tabela 1 mostra a comparação da quantidade de amônia volatilizada em uma ureia sem tratamento e de uma ureia tratada com NBPT, ambas em um solo sem irrigação.

Tabela 1: Amônia volatilizada ao decorrer do tempo em ureia pura e ureia + NBPT

Tempo (dias)	NH ₃ volatilizado (kg.ha ⁻¹)	
	Ureia sem tratamento	Ureia + NBPT
0	9,20	7,99
2	14,42	9,87
4	18,28	8,54
6	17,93	8,98
8	21,97	8,46
10	22,71	9,99

Fonte: Adaptado de Espindula (2010)

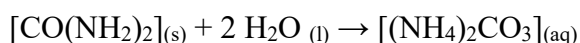
Para realizar a determinação da dosagem correta deve-se considerar a extração dos nutrientes pela cultura cultivada. Para isso, deve-se realizar uma análise química do solo e determinar a capacidade de fornecer os nutrientes em quantidades balanceadas durante o ciclo do cultivo. Esse critério é de extrema importância para nutrientes que apresentam uma absorção maior pelas plantas, como o caso do potássio, do fósforo e do nitrogênio (LOPES, 1998). O local correto refere-se a forma de aplicação do fertilizante, podendo ser a lanço, incorporado em pré-plantio, plantio em cobertura, aplicação via foliar ou

localizado na superfície. Com tudo, cada fertilizante tem à sua maneira correta de ser aplicado, variando conforme se altera o tipo de nutriente, da tecnologia de fabricação, das condições socioeconômicas do produtor rural e do tipo de fertilizante. Por fim, a época certa para a aplicação dos fertilizantes especiais que consiste em disponibilizar os nutrientes nos períodos onde a cultura cultivada apresenta uma maior exigência nutricional, ocorrendo ao longo de todo o ciclo da planta. A aplicação na época correta garante que os nutrientes não serão complexados quimicamente, de forma que as plantas não possam absorver e que não serão perdidos para o ambiente. Com a utilização dos fertilizantes nas épocas, maneiras e dosagens corretas, a disponibilidade é sincronizada com a necessidade da cultura e com as condições do ambiente, aumentando ainda mais sua eficiência (BORGES, 2021).

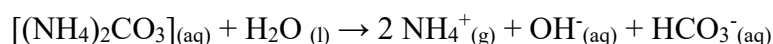
3.4. VOLATILIZAÇÃO DA AMÔNIA

O fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil é a ureia, visto que ela apresenta o menor custo por quantidade de nitrogênio quando comparado a outras espécies que contém nitrogênio (TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011). Quando aplicada na superfície do solo, não havendo incorporação, a ureia está sujeita a sofrer hidrólise enzimática, liberando NH_3 para a atmosfera, visto que o mesmo é volátil, podendo representar uma perda entre 17% e 60% do nitrogênio aplicado. (SOUZA, 2012).

A hidrólise da ureia, que apresenta fórmula $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, ocorre pela enzima urease, formando o carbonato de amônio (TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011).



O carbonato de amônio formado é decomposto rapidamente, originando hidroxila, bicarbonato e amônio, elevando o pH ao redor do fertilizante (ROCHETTE, MACDONALD, ANGERS, CHANTIGNY, GASSER, BERTRAND, 2009).



Após a aplicação da ureia no solo, diversos fatores irão favorecer a volatilização da amônia, como a presença de matéria orgânica, umidade intermediária do solo, uma dosagem elevada de nitrogênio aplicada ao solo, altas temperaturas e valores básicos de pH no solo (TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011). Além da utilização de aditivos a base de NBPT (N-butil tiofosfórico triamida), outro fator que

diminui a perda de nitrogênio pela volatilização é a aplicação da ureia, visto que, quando aplicada em profundidade, essa perda é reduzida (TRIVELIN; OLIVEIRA; VITTI; GAVA; BENDASSOLLI, 2002).

Como visto anteriormente, a perda de nitrogênio por volatilização é um problema, visto que ele é um micronutriente essencial para o desenvolvimento das culturas cultivadas, sendo necessário que ele esteja sempre disponível no solo. O nitrogênio incorporado pela planta é retirado do solo e inserido na cadeia alimentar, já o nitrogênio volatilizado é perdido para a atmosfera, com isso, a sua incorporação no solo por meio de fertilizantes é necessária (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013), gerando um excesso de nitrogênio na atmosfera. Como a quantificação, em campo, do nitrogênio volatilizado é um processo complexo, a utilização em excesso de ureia para repor o nitrogênio perdido pode causar diversos problemas, visto que a presença de nitrogênio reativo, como a amônia, no ambiente é um problema em vários aspectos (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013).

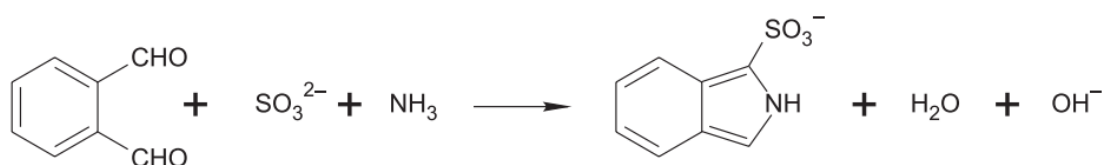
A amônia é considerada um poluente de elevada importância, visto que ela é precursora na formação de partículas finas e na formação do óxido nitroso (N_2O), gás de efeito estufa. O aumento desse gás pode acarretar em mudanças climáticas devido ao excesso do mesmo (FELIX; CARDOSO, 2012). Outros fatores ambientais podem ser afetados pela presença de amônia na atmosfera, como a perda de biodiversidade devido ao transporte desses gases pelo ar e a alteração do pH das águas naturais do planeta, visto que a amônia é solubilizada com facilidade, aumentando a disponibilidade de nitrogênio na água, podendo levar a eutrofização das águas superficiais (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013).

3.5. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA

A amônia é emitida para atmosfera por diversas fontes naturais e antrópicas, como a agricultura, processos bioquímicos naturais do solo, entre outros. Devido a sua relevância na química da atmosfera, diversos métodos analíticos para a sua determinação foram desenvolvidos. Um dos maiores desafios em se trabalhar com amônia é a contaminação dos equipamentos, materiais e da água utilizada no preparo das soluções, visto que a amônia é um contaminante presente no ar, na respiração e na água. Por isso, é necessário destila-la no dia de sua utilização (FELIX; CARDOSO, 2012).

Felix e Cardoso desenvolveram um método fluorimétrico para determinar NH_3 no ambiente coletando o analito usando filtros de celulose contendo ácido oxálico. Posteriormente, o íon amônio coletado foi solubilizado e os reagentes para que houvesse a reação foram adicionados. O método se baseia na reação entre o íon amônio e os reagentes o-ftaldialdeído e o íon sulfito, gerando um composto fluorescente, como visto na Figura 2 (FELIX; CARDOSO, 2012).

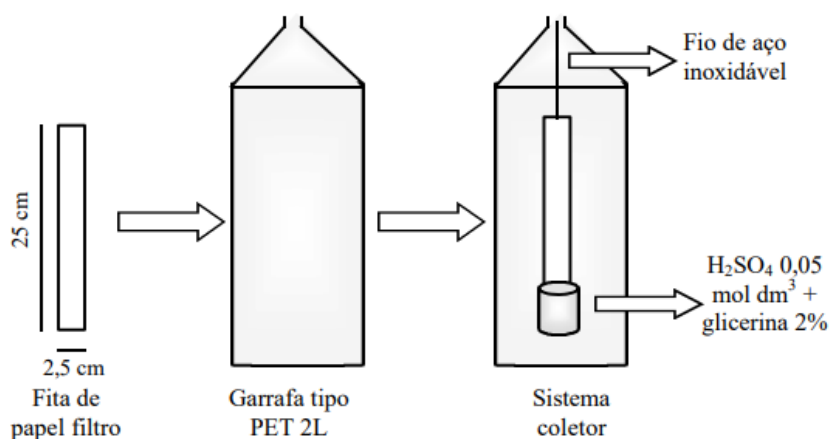
Figura 2: Reação entre amônia e ftaldialdeído na presença de sulfito



Fonte: Felix e Cardoso (2012)

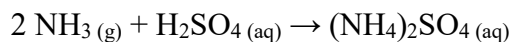
A amônia gasosa pode ser amostrada utilizando soluções ou substratos impregnados com ácido sulfúrico e glicerina, como mostra a Figura 3 (TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011). O papel filtro é alocado no interior de uma garrafa tipo pet de 2L. Essa garrafa é colocada, com a base cortada, em cima do solo contendo o fertilizante para que a amônia gasosa entre em contato com o papel filtro, reagindo a amônia com o ácido sulfúrico, formando o sulfato de amônio.

Figura 3: Sistema de captação de amônia volatilizada



Fonte: Marsola, Miyazawa, Pavan e Chaves (2000)

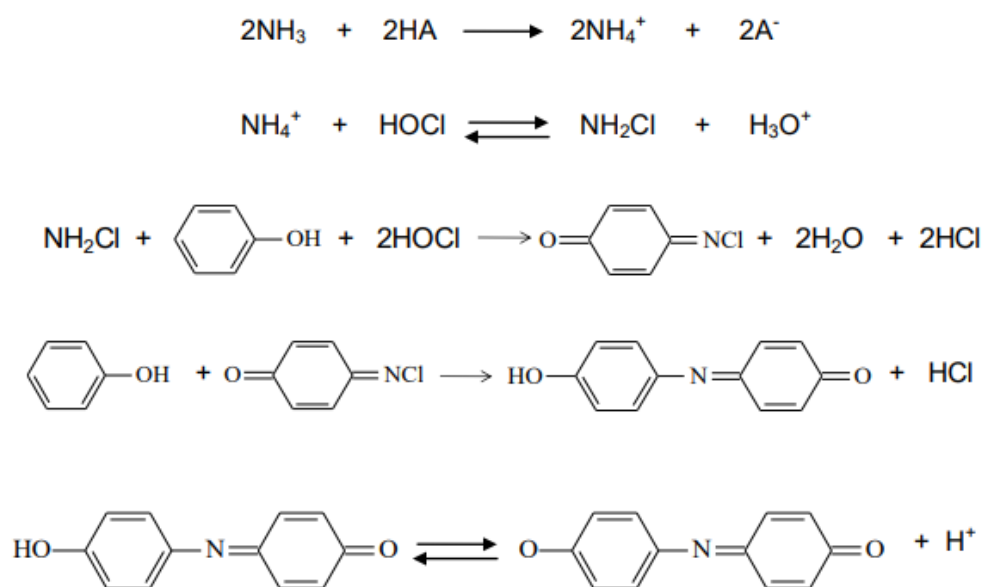
Neste processo a glicerina é utilizada como umectante, para manter a solução úmida por mais tempo, sem participar efetivamente da reação (MARSOLA; MIYAZAWA; PAVAN; CHAVES, 2000).



Outro procedimento utiliza este processo para posteriormente determinar a concentração de amônia. Intervalos de 2, 4, 6, 8, 13, 18 23 e 28 dias são utilizados para coleta e a determinação utiliza arraste de vapor, em um aparelho semi-micro Kjeldahl (TASCA; ERNANI; ROGERI; GATIBONI; CASSOL, 2011). O método de Kjeldahl é baseado na titulação do sal obtido, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, após tratamento com ácido bórico, para determinação da quantidade de nitrogênio presente na amostra (ARAÚJO, 2019).

Lodge propõe um terceiro método possível para determinar NH_3 presente no ar. A amônia presente na atmosfera é capturada por borbulhamento em uma solução de ácido sulfúrico, resultando na formação do sal sulfato de amônio, como visto anteriormente. Possíveis interferentes são removidos utilizando um cartucho para pré-filtragem da amostra coletada (LODGE, 1989). A solução é tratada com ácido hipocloroso e, posteriormente, se adiciona hipoclorito de sódio, fenol e NaOH. O produto dessa reação é o indofenol, que possui forte absorção em 630 nm. Medidas espectrofotométricas são realizadas para a quantificação do produto formado (figura 4). Durante o processo, o nitroprussiato de sódio é adicionado e é utilizado como catalisador para acelerar a reação (LODGE, 1989).

Figura 4: Reações para determinar amônia na metodologia do Lodge



Fonte: Lodge (1989)

Neste trabalho, a proposta é adaptar o método do indofenol para determinação de amônia gasosa utilizando amostragem ativa com minibombas, volume reduzido de solução de H_2SO_4 e a construção de um fotômetro portátil e de baixo custo utilizando LED, sensor digital de luz e arduino. O objetivo é aumentar a praticidade na amostragem e determinação da amônia *in situ* por meio de equipamentos portáteis, automatizados e de baixo custo.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

4.1.1. Solução aquosa de amônia

Para realizar os testes em solução aquosa contendo íons amônio utilizou-se água destilada preparada no dia da análise. Sulfato de amônio P.A. $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (Marca: Isofar Indústria e Comércio), micropipetas volumétricas com volumes variados, balões volumétricos de 10,0 mL e 50,0 mL foram utilizados. Os reagentes utilizados foram obtidos pelo kit “Amônia Tóxica para água doce” adquiridos no comércio local (Marca: Alcon Labcon Test). O reagente 1 é composto por: Fenol, Nitroprussiato de Sódio, Álcool Isopropílico e Água Destilada e o reagente 2 é composto por: Hidróxido de Sódio, Hipoclorito de Sódio e Água Destilada.

4.1.2. Solução gasosa de amônia (NH_3)

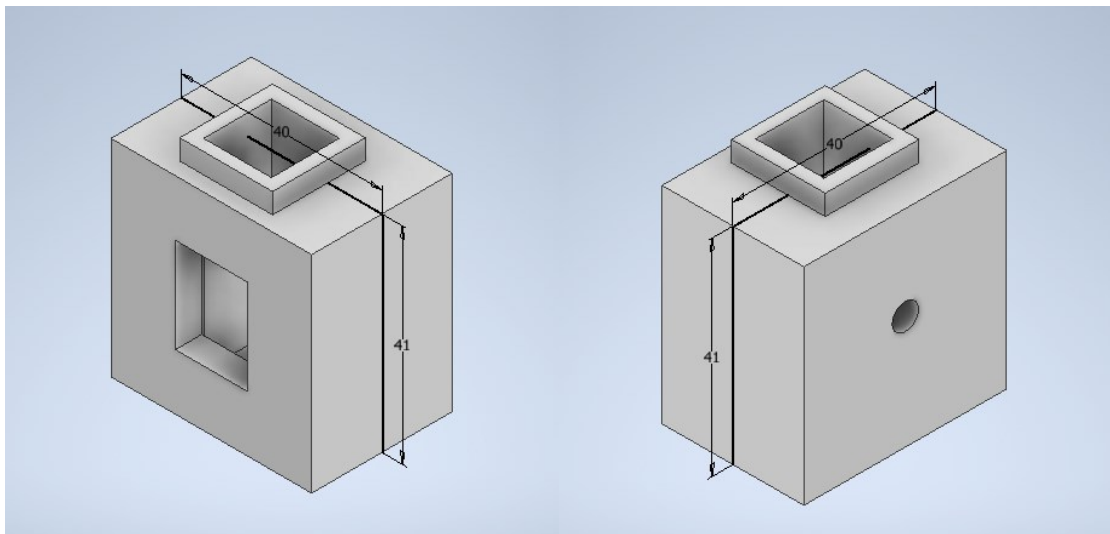
Para otimização e calibração com solução padrão de amônia utilizou-se o método de permeação com tubo de permeação de amônia tipo WD-V (Marca: Metronics Dynacal) com taxa de permeação de amônia gasosa de 18 ng/min. Os demais reagentes utilizados foram preparados com água destilada preparada no dia da análise, Ácido Sulfúrico P.A. (Marca: Micro-Química Produtos Para Laboratórios LTDA), etilenoglicol, papel filtro, micropipetas volumétricas com volumes variados, balões volumétricos de 10 mL e 50 mL.

EQUIPAMENTOS E SOFTWARES

4.1.3. Autodesk Inventor Professional 2023.

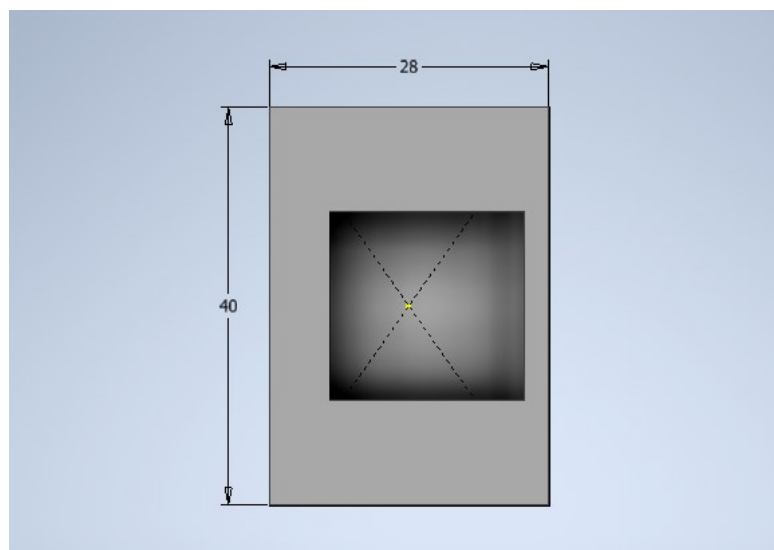
Utilizou-se o software Autodesk Inventor Professional 2023 para desenhar o protótipo do fotômetro portátil para medidas de absorvância utilizando cubetas e frascos do tipo “vial” de HPLC, como apresentado nas figuras 5 e 6.

Figura 5: Projeto 3D do protótipo de fotômetro UV-Vis portátil



Fonte: O autor.

Figura 6: Projeto 3D para tampa do protótipo de fotômetro UV-Vis portátil.



Fonte: O autor.

As peças do protótipo foram impressas em uma impressora 3D (Modelo: GTMAX Core A2).

4.1.4. *Arduino IDE*

Para a operação do LED e do sensor de luz digital (TSL 2561) utilizado no fotômetro, utilizou-se o software Arduino IDE, versão 1.8.19. Para a operação de ambos os periféricos, as bibliotecas com os códigos denominadas Adafruit 2561 e blink, para

funcionamento do sensor de luz e do LED, respectivamente, foram adaptadas e utilizadas. O código completo encontra-se no apêndice ao final do trabalho.

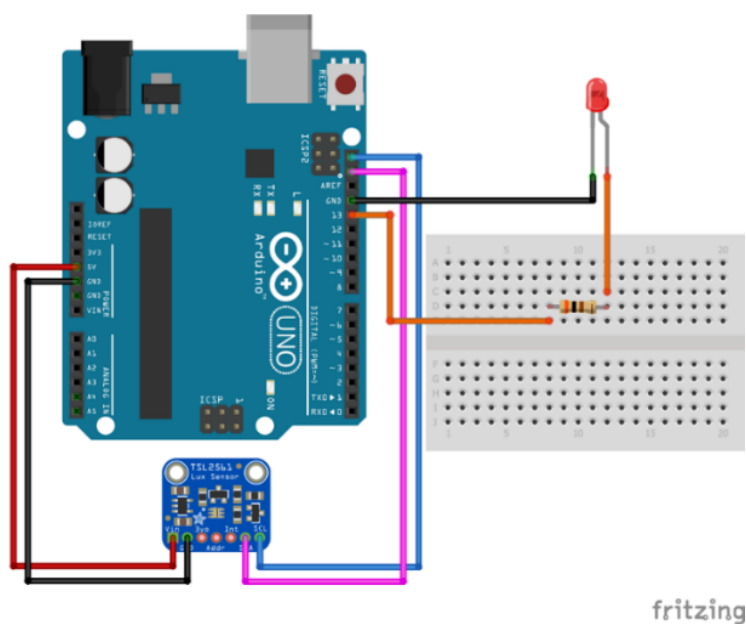
4.1.5. Espectrofotômetro UV-Vis

Utilizou-se um Espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis Shimadzu, modelo UV-1201 para a realização de medições de absorbância do indofenol para determinação de amônia em solução aquosa e gasosa, a fim de otimizar as condições do método analítico como tempo de reação e ordem de adição dos reagentes. O Espectrofotômetro de absorção UV-Vis também foi utilizado para comparar os resultados obtidos com o do protótipo.

4.1.6. Protótipo de um fotômetro portátil

Para as medidas de absorbâncias dos métodos de determinação de amônia em solução aquosa e gasosa, utilizou-se fotômetro portátil que continha em sua composição um sensor TSL 2561 e um LED posicionado a 180°, ambos conectados ligado a uma placa Arduino UNO. O LED de 630nm foi conectado a placa através de um protoboard com a utilização de uma resistência adequada. A figura esquemática (figura 8) foi construída pelo software Fritzing. A placa Digital PWM Arduino UNO foi conectada ao computador através de um cabo USB 2.0 AWM 2725.

Figura 7. Placa Digital PWM Arduino UNO com o sensor e o LED conectados.

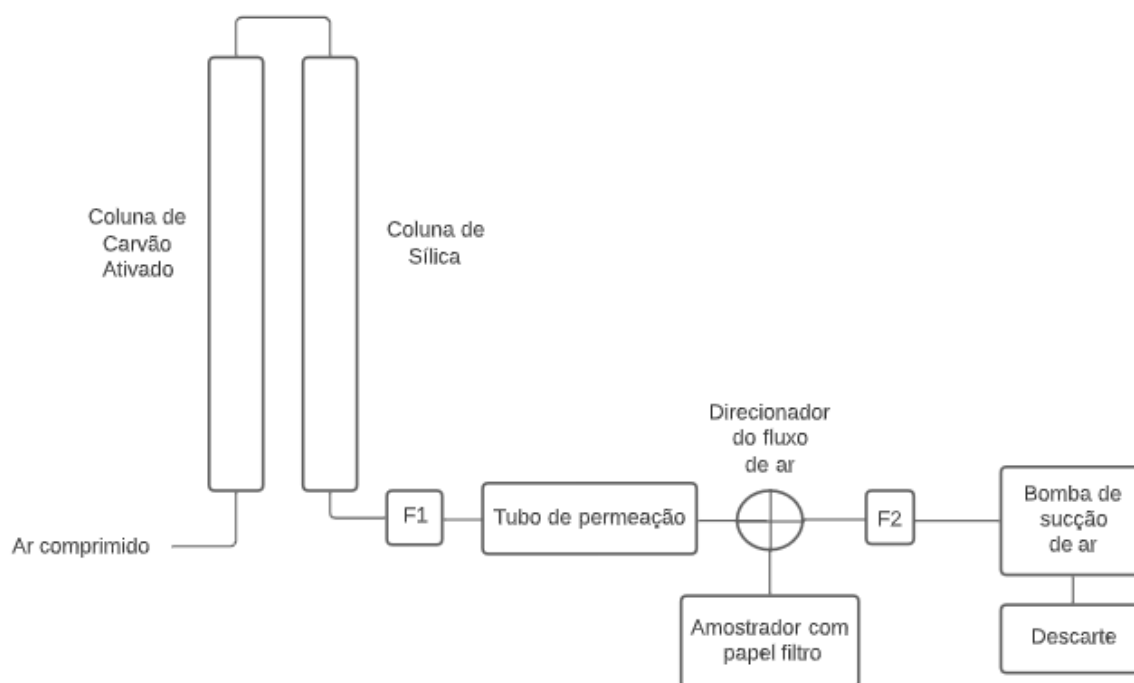


Fonte: O autor.

4.1.7. Preparo do padrão gasoso de NH_3

Para preparo da solução padrão de amônia gasosa utilizou-se um sistema baseado no método de permeação. O fluxo de ar do sistema foi controlado por rotômetros que operam na faixa de 25 a 250 mL/min. O frasco contendo o tubo de permeação com taxa de permeação de 18 ng/min foi mantido dentro de um banho ultratermostático modelo SL 15 (Marca: Solab) a 30°C. A saída desse sistema possui concentração constante de NH_3 , com o valor em função do fluxo utilizado. A figura 8 apresenta o esquema do sistema de padrão gasoso, onde os itens F1 e F2 representam os rotômetros para controle de fluxo, sendo o F1 o rotômetro que controla a diluição da solução e o F2 o que controla o descarte.

Figura 8. Sistema de Padrão Gasoso



Fonte: O autor

A amônia foi borbulhada em duas condições diferentes: Primeiramente, borbulhou-se a amônia em um vial de vidro contendo solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. No segundo estudo, a amônia gasosa foi exposta a um filtro de papel contendo ácido sulfúrico 0,1 mol/L e etilenoglicol, preso a um amostrador (Marca: Millipore Corporation), como mostra a figura 9.

Figura 9. Amostrador para papel de filtro.



Fonte: O autor

5. DESENVOLVIMENTO

5.1. ESTUDO COM SOLUÇÃO AQUOSA DE IONS AMÔNIO

5.1.1. Avaliação da utilização do fotômetro portátil

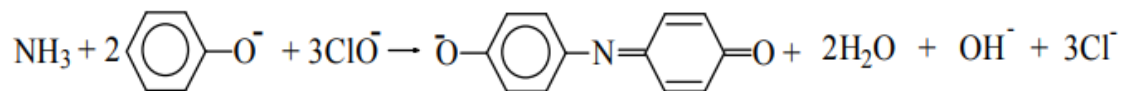
Inicialmente, utilizou-se soluções aquosas contendo íons amônio para verificar a relação do sinal analítico de absorbância em função do número de mols de amônio com a reação colorimétrica. Para isso, utilizou-se uma solução de sulfato de amônio $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ como solução estoque. Para o preparo, pesou-se $0,033 \text{ g}$ de Sulfato de Amônio P.A. , com o auxílio de uma balança analítica, que foram solubilizados em água destilada e transferidos para um balão volumétrico de $50,0 \text{ mL}$. Completou-se o balão com água destilada até o menisco e homogeneizou-se a solução.

Feito isso, retirou-se alíquotas de $10 \mu\text{L}$, $20 \mu\text{L}$, $30 \mu\text{L}$, $40 \mu\text{L}$, $50 \mu\text{L}$ e $60 \mu\text{L}$ com o auxílio de uma micropipeta volumétrica, que foram transferidas para balões volumétricos de $10,0 \text{ mL}$. Em cada balão, adicionou-se os reagentes do kit “Amônia Tóxica para Água Doce”, sendo $200 \mu\text{L}$ do Reagente 1 e $100 \mu\text{L}$ do Reagente 2. Após a adição, completou-se cada balão volumétrico com água recém destilada até o menisco e homogeneizou-se as soluções.

A formação do Indofenol, um corante azul, ocorre pela reação da amônia (NH_3) com o Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) e o Hipoclorito de Sódio (NaClO), sendo catalisada pela adição de Nitroprussiato de Sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) e tendo o pH da reação corrigido pela adição

do Hidróxido de Sódio (NaOH) presente no reagente 2, como mostra a figura 10 (PONTES; MONTEIRO; SILVA; CARNEIRO, 2004).

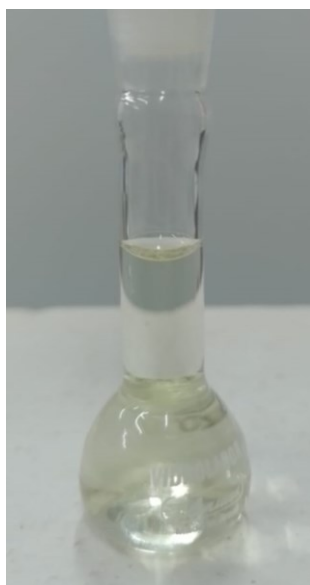
Figura 10. Reação de formação do Indofenol



Fonte: Pontes, Monteiro, Silva e Carneiro (2004)

Primeiramente, mediu-se a absorvância (A) das soluções no espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1201, em 630nm, onde a solução “Branco” foi a mistura dos reagentes 1 e 2 com água destilada, sem adição da solução de sulfato de amônio, deixando assim a solução com tom amarelado (figura 11). As soluções que contém amônia apresentam tom esverdeado e azulado, a depender da quantidade de amônia. A tabela 2 apresenta os dados de absorvância obtidos e a respectiva quantidade de mols de amônia presentes na solução. Os dados foram plotados em um gráfico, apresentado na figura 12, contendo a absorvância e a quantidade de mol referentes, podendo observar que ao aumentarmos o número de mols, a absorvância aumenta linearmente, embora com um coeficiente de correlação não satisfatório.

Figura 11. Solução branco sem adição de amônia.



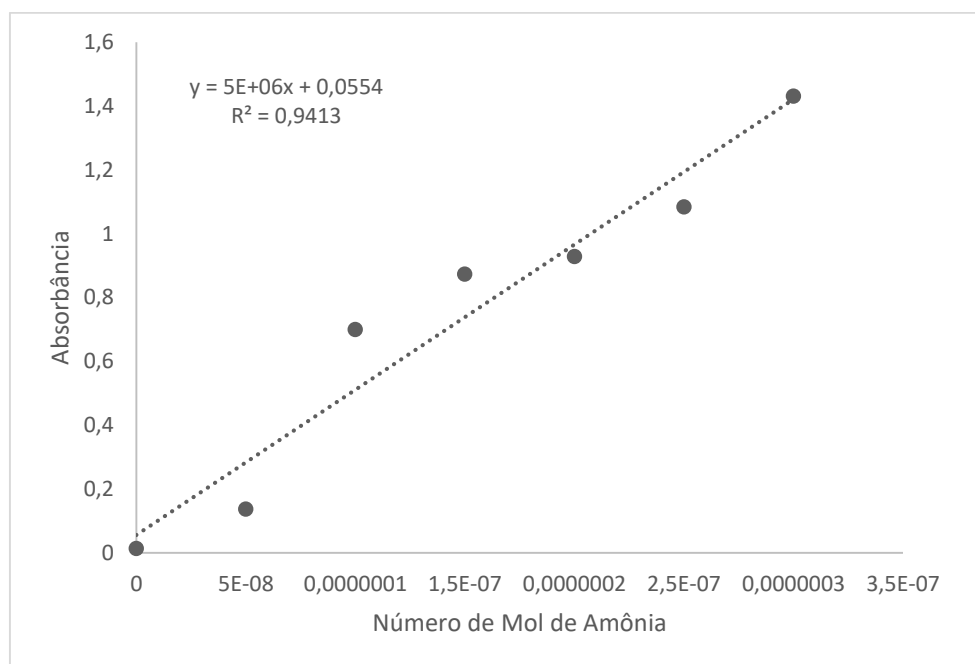
Fonte: O autor

Tabela 2. Absorbância obtida em 630nm no espectrofotômetro convencional e seu respectivo número de mol presente na solução.

Quantidade da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (μL)	Absorbância	Número de Mol
0	0,014	0
10	0,137	5×10^{-8}
20	0,700	1×10^{-7}
30	0,873	$1,5 \times 10^{-7}$
40	0,929	2×10^{-7}
50	1,084	$2,5 \times 10^{-7}$
60	1,431	3×10^{-7}

Fonte: O autor

Figura 12. Gráfico obtido através dos dados da Tabela 2.



Fonte: O autor

Após a obtenção dos dados de absorbância utilizando o espectrofotômetro UV-Vis convencional, montou-se o protótipo apresentado no item 4.1.6, juntamente com as peças impressas apresentadas no item 4.1.3 para a realização das medidas utilizando as

mesmas soluções anteriores. Para a realização das medidas, utilizou-se um LED com emissão máxima 630 nm e uma cubeta de vidro, a mesma utilizada no espectrofotômetro tradicional. Os resultados obtidos foram apresentados no software Arduino IDE, porém, diferente do UV-Vis convencional, as medidas foram dadas em Lux, unidade referente e luminosidade captada pelo sensor do sistema, e foi necessária sua conversão para absorbância através da equação apresentada na figura 13.

Figura 13. Equação para conversão de Lux para Absorbância

$$A = -\log\left(\frac{\text{Lux da Amostra}}{\text{Lux do Branco}}\right)$$

Fonte: O autor

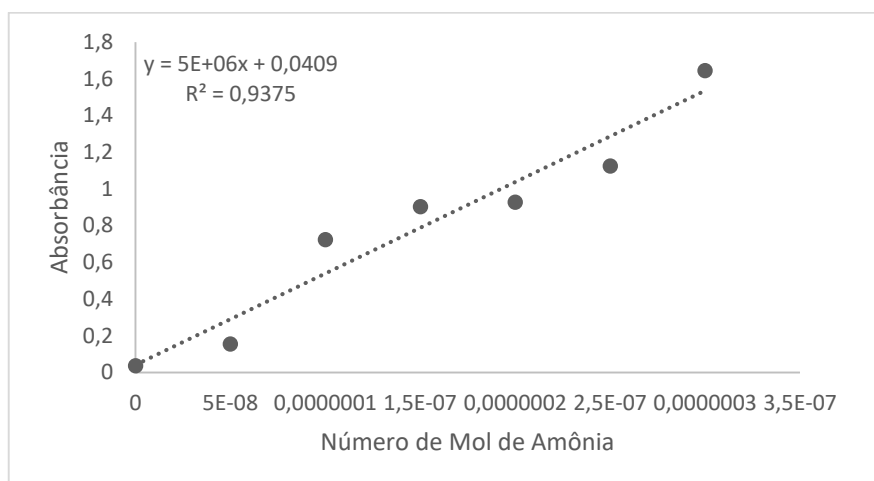
A obtenção do “Branco” das amostras foi feita a partir da medição do Lux de água destilada e seu valor foi de 2817 lux. Após obter o valor do branco, realizou-se as medidas das amostras e suas respectivas conversões, como mostra a tabela 3. Os dados foram plotados em um gráfico, mostrado na figura 14, onde, assim como no espectrofotômetro convencional, observou-se que ao aumentarmos a concentração da solução, diminuiu-se o sinal obtido pelo sensor, conseqüentemente, aumentando a absorbância.

Tabela 3. Absorbância obtida em 630nm no protótipo de um fotômetro UV-Vis e seu respectivo número de mol presente na solução.

Quantidade da solução de (NH₄)₂SO₄ (µL)	Lux	Absorbância	Número de Mol
0	2592	0,036	0
10	1973,67	0,154	5x10 ⁻⁸
20	531,3	0,724	1x10 ⁻⁷
30	352,3	0,903	1,5x10 ⁻⁷
40	324,67	0,928	2x10 ⁻⁷
50	211,3	1,125	2,5x10 ⁻⁷
60	64	1,644	3x10 ⁻⁷

Fonte: O autor

Figura 14. Gráfico obtido através dos dados da Tabela 3.



Fonte: O autor

Observou-se que os resultados obtidos no protótipo são semelhantes aos obtidos pelo método convencional, indicando que as medidas realizadas utilizando o protótipo possuem potencial de serem aplicadas.

5.1.2. Ordem dos Reagentes

Após a verificação da potencialidade do uso do protótipo, observou-se que a ordem dos reagentes poderia influenciar na determinação de amônia, visto que algumas soluções não reagem como esperado. Portanto, o próximo passo foi avaliar a influência da ordem dos reagentes na relação entre número de mols de amônia e absorbância.

Para isso, preparou-se as soluções para comparação utilizando dois balões volumétricos de 10 mL. Na primeira solução, com o auxílio de uma micropipeta volumétrica, pipetou-se, seguindo a ordem proposta: 200 μ L do Reagente 1, em seguida 100 μ L do Reagente 2, 100 μ L da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e por fim completou-se o balão volumétrico até o menisco com água destilada. Na segunda solução inverteu-se a ordem, adicionando então 100 μ L da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, em seguida adicionou-se 200 μ L do Reagente 1 e 100 μ L do Reagente 2 e por fim completou-se o balão volumétrico até o menisco com água destilada.

Após o preparo das soluções, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis convencional, modelo UV-1201, mediu-se a absorbância em 630 nm das duas soluções preparadas a fim de investigar a influência da ordem de adição das soluções. Os dados obtidos foram mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Absorbância das soluções com a ordem de adição opostas

Ordem de adição da solução de (NH₄)₂SO₄	Absorbância
Antes da adição dos reagentes 1 e 2	0,933
Após a adição dos reagentes 1 e 2	0,028

Fonte: O autor

Após a realização da análise, observou-se que a ordem de adição dos componentes da solução influenciava na reação, pois ao adicionarmos a amônia antes de adicionar os reagentes a absorbância detectada era muito superior, 0,933 A, quando comparada com a absorbância detectada com a adição da amônia após os reagentes, 0,028 A, indicando que a reação ocorreu somente quando se adicionou os reagentes após a amônia, visto que, ao adicionarmos os reagentes sem a presença de amônia, os mesmos reagem formando CO₂ e NaCl, consumindo todo reagente, não sendo possível a reação com a amônia.

5.1.3. Tempo de reação

Com o estudo sobre a ordem dos reagentes concluído, percebeu-se que as mesmas soluções apresentavam absorbância diferentes quando medidas em intervalos de tempo variados. Visto isso, estudou-se o tempo necessário para que a reação ocorresse e permanecesse estável.

Para isso, utilizou-se uma solução de 0,005 mol/L de (NH₄)₂SO₄ previamente preparada. Com o auxílio de uma micropipeta volumétrica, pipetou-se, em um balão de 10 mL, 100 µL da solução de (NH₄)₂SO₄, 200 µL do Reagente 1 e, por fim, 100 µL do Reagente 2. Feito isso, completou-se o balão até o menisco com água destilada e homogeneizou-se a solução. Após o preparo, mediu-se a absorbância em 630nm no espectrofotômetro convencional em diferentes intervalos de tempo a fim de descobrir o tempo necessário para a estabilização da reação. A primeira medida foi realizada logo após o término do preparo da solução, sendo esse tempo zero da reação. Após isso, mediu-se a absorbância da solução em intervalos de 5 minutos. Os dados obtidos foram mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Valores de absorvância da solução ao longo do tempo.

Tempo (Minutos)	Absorvância (A)
0	0,808
5	0,836
10	0,840
15	0,843
20	0,846
25	0,846
30	0,849
35	0,849
40	0,849

Fonte: O autor

Após analisarmos os dados, observou-se que era necessário um tempo mínimo para que a reação ocorresse por completo e estabilizasse. O tempo determinado foi de 30 minutos após a adição dos reagentes, visto que a absorvância parou de aumentar após esse intervalo, indicando que a reação havia terminado.

5.1.4. Curva de calibração

Após a avaliação e otimização da ordem dos reagentes e o tempo necessário para que a reação ocorresse por completo, a próxima etapa foi a obtenção de uma curva de calibração no espectrofotômetro UV-Vis convencional e no fotômetro construído. Para isso, preparou-se uma solução de 0,005 mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Posteriormente, com o auxílio de uma micropipeta volumétrica, pipetou-se alíquotas de 10 μL , 20 μL , 30 μL , 40 μL , 50 μL , 60 μL , 70 μL , 80 μL , 90 μL e 100 μL da solução de sulfato de amônio para balões volumétricos de 10,0 mL. Feito isso, pipetou-se, em cada balão volumétrico, 200 μL do Reagente 1 e 100 μL do Reagente 2 e completou-se com água destilada até o menisco, seguindo a ordem de adição dos componentes da solução como previsto no item 5.1.2. Homogeneizou-se as soluções e deixou-as em repouso por 30 minutos para que a reação ocorresse por completo, como estipulado na etapa 5.1.3. Após o término dos 30 minutos mediu-se a absorvância de todas as soluções, além do branco, uma solução

contendo apenas os reagentes 1 e 2 com água destilada em um balão de volumétrico de 10mL, que corresponde a solução com 0 μ L da solução de sulfato de amônio.

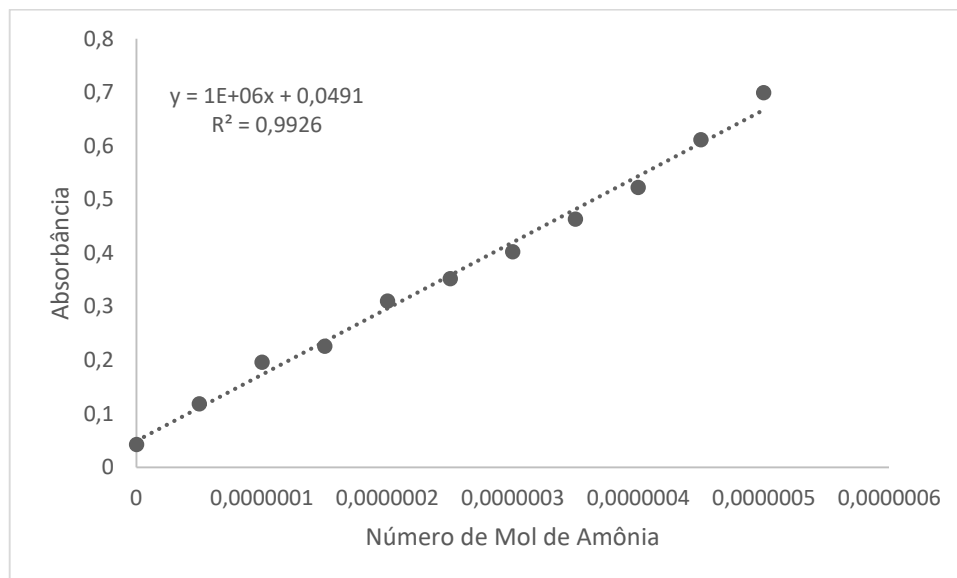
Primeiramente, realizou-se a curva de calibração medindo as absorvâncias em 630 nm no espectrofotômetro UV-Vis convencional utilizando uma cubeta de vidro com o caminho óptico de 1cm. Os resultados obtidos e os respectivos números de mol de cada solução foram mostrados na tabela 6 e plotados em um gráfico para a obtenção da regressão linear e do coeficiente de determinação, como mostra a figura 15.

Tabela 6. Absorbância das soluções, em 630nm no espectrofotômetro convencional, e seu respectivo número de mol presente na solução

Quantidade da solução de (NH₄)₂SO₄ (μL)	Absorbância	Número de Mol
0	0,042	0
10	0,118	5x10 ⁻⁸
20	0,196	1x10 ⁻⁷
30	0,226	1,5x10 ⁻⁷
40	0,310	2x10 ⁻⁷
50	0,352	2,5x10 ⁻⁷
60	0,402	3x10 ⁻⁷
70	0,463	3,5x10 ⁻⁷
80	0,522	4x10 ⁻⁷
90	0,611	4,5x10 ⁻⁷
100	0,699	5x10 ⁻⁷

Fonte: O autor

Figura 15. Curva de calibração realizada com o espectrofotômetro UV-Vis convencional.



Fonte: O autor

Após o cálculo da regressão linear do gráfico e da análise do coeficiente de determinação, observou-se que a curva de calibração era válida, pois R^2 é superior que 0,99, indicando que os dados estão próximos da linha de regressão ajustada.

Com a curva de calibração do espectrofotômetro convencional feita, seguiu-se para a curva do protótipo. Para isso, montou-se o equipamento de acordo com o item 4.1.6, juntamente com as peças impressas apresentadas no item 4.1.3 para a realização das medidas utilizando as mesmas soluções para a curva anterior. Para a realização das medidas, utilizou-se um LED de 630nm e uma cubeta de vidro, a mesma utilizada no espectrofotômetro tradicional, para minimizar variáveis. Os resultados, em Lux, foram apresentados no software Arduino IDE. Lux é a unidade referente a luminosidade captada pelo sensor do sistema, sendo necessária sua conversão para absorbância através da equação apresentada na figura 16.

Figura 16. Equação para conversão de Lux para Absorbância

$$A = -\log\left(\frac{\text{Lux da Amostra}}{\text{Lux do Branco}}\right)$$

Fonte: O autor

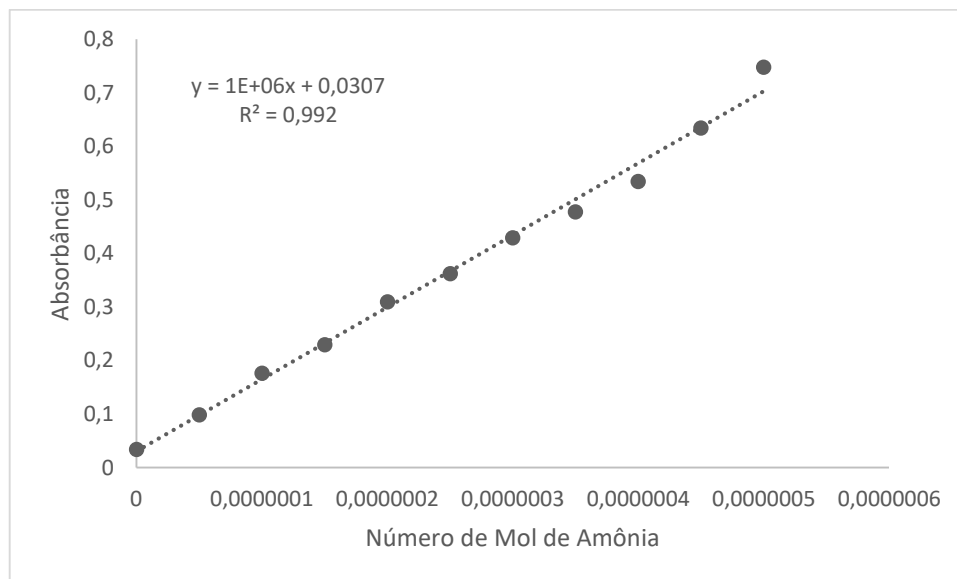
A obtenção do “Branco” das amostras foi feita a partir da medição do Lux de água destilada e seu valor foi de 2753 lux, valor esse necessário para realizar as conversões dos valores de Lux das amostras analisadas. Os dados obtidos, já convertidos para absorvância, juntamente com os respectivos números de mol presentes na solução foram apresentados na tabela 7 e, posteriormente, plotados em um gráfico para a obtenção da regressão linear e do coeficiente de determinação, como mostra a figura 17.

Tabela 7. Absorbância das soluções, em 630nm no protótipo de fotômetro, e seu respectivo número de mol presente na solução

Quantidade da solução de (NH₄)₂SO₄ (µL)	Lux	Absorbância	Número de Mol
0	2545	0,0341	0
10	2191	0,0991	5x10 ⁻⁸
20	1833	0,1766	1x10 ⁻⁷
30	1621	0,2300	1,5x10 ⁻⁷
40	1348	0,3101	2x10 ⁻⁷
50	1195	0,3624	2,5x10 ⁻⁷
60	1024	0,4295	3x10 ⁻⁷
70	916	0,4779	3,5x10 ⁻⁷
80	804	0,5345	4x10 ⁻⁷
90	639	0,6343	4,5x10 ⁻⁷
100	492	0,7478	5x10 ⁻⁷

Fonte: O autor

Figura 17. Curva de calibração realizada com o protótipo de um fotômetro UV-Vis portátil



Fonte: O autor.

Após o cálculo da regressão linear do gráfico e da análise do coeficiente de determinação, observou-se que a curva de calibração era válida, visto que R^2 foi superior a 0,99, indicando que os dados estão próximos da linha de regressão ajustada. Com isso, concluiu-se que, para soluções aquosas, o método era válido.

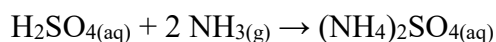
5.2. AMOSTRAGEM GASOSA

Toda amostragem gasosa foi feita com base nas reações e determinações apresentadas por Lodge em 1989 e nas observações obtidas a partir dos estudos realizados na amostragem líquida.

5.2.1. Tempo de amostragem mínimo para coleta em solução

Após os estudos com as soluções aquosas de amônia, iniciou-se os estudos para amostras gasosas. Para isso, utilizou-se, o sistema de gases descrito na seção 4.1.7.

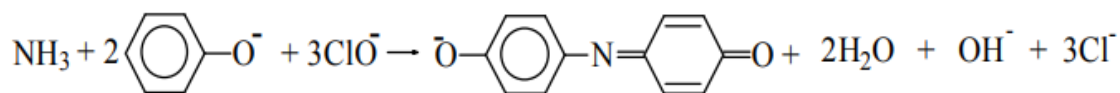
Para a captura do analito gasoso, utilizou-se um vial de vidro, conectado ao final do sistema de padrão gasoso, contendo 500 μL uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. Ao entrar em contato com o ácido sulfúrico, a amônia é solubilizada, podendo ser representada pela equação de formação do sulfato de amônio.



Para a obtenção do tempo mínimo de amostragem necessário para se obter um sinal analítico mensurável, borbulhou-se amônia gasosa em 3 soluções de ácido sulfúrico 0,1 mol/L em diferentes tempos. Os tempos selecionados para avaliação foram 20, 30 e 60 minutos. Após o término da amostragem, transferiu-se a solução contida no vial para um balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se, com o auxílio de uma micropipeta, 200 μL do reagente 1 e 100 μL do reagente 2. Feito isso, completou-se o balão volumétrico até o menisco com água destilada. Após a adição dos reagentes, deixou-se a solução em repouso por 30 minutos, como estipulado nos estudos feitos com a amostra líquida, para que a reação ocorresse completamente. Esse processo foi realizado para as todas as soluções.

Assim como na solução de amônia líquida, a formação do Indofenol ocorre pela reação da amônia (NH_3) com o Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) e o Hipoclorito de Sódio (NaClO), sendo catalisada pela adição de Nitroprussiato de Sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) e tendo o pH da reação corrigido pela adição do Hidróxido de Sódio (NaOH), como mostra a figura 18 (PONTES; MONTEIRO; SILVA; CARNEIRO, 2004).

Figura 18. Reação de formação do Indofenol



Fonte: Pontes, Monteiro, Silva e Carneiro (2004)

Observou-se que, conforme aumentava-se o tempo de amostragem, o sinal analítico de absorvância aumenta, devido ao aumento do indofenol obtido, visto que a coloração passou de tom um amarelo esverdeado, referente a amostra sem amônia borbulhada, para um tom azulado, referente a amostra com uma hora de amostragem, passando por tons de azuis mais claros conforme o tempo de amostragem era diminuído, como mostra a figura 19.

Figura 19. Soluções com diferentes concentrações de indofenol após o borbulhamento da amônia por 60, 30, 20 e 0 minutos, respectivamente, diretamente em solução.



Fonte: O autor

Após a amostragem e a adição dos reagentes, mediu-se a absorvância de cada solução usando o espectrofotômetro em 630nm, onde a solução “Branco” foi a mistura dos reagentes 1 e 2 com água destilada, sem a presença de amônia. Os resultados obtidos foram mostrados na tabela 8.

Tabela 8. Absorvância das amostras em função do tempo de borbulhamento de amônia direto em ácido sulfúrico.

Tempo de borbulhamento (minutos)	Absorvância
0	0,013
20	0,123
30	0,230
60	0,350

Fonte: O autor

Com isso, observou-se que, a fim de otimizar o tempo da análise, 30 minutos de amostragem foi o suficiente para obtermos uma quantidade significativa de indofenol formado, obtendo assim uma absorvância considerável.

5.2.2. Tempo de amostragem mínimo para coleta em papel filtro

Após a determinação do tempo mínimo de amostragem com o borbulhamento direto na solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L, testou-se a amostragem utilizando um

papel filtro impregnado com solução de ácido sulfúrico. Para isso, utilizou-se um papel filtro (Marca: Whatman) junto de um amostrador para gases, mostrado na figura 20, acoplado no sistema de gases, como mostra a figura 21.

Figura 20. Amostrador para gases com papel filtro



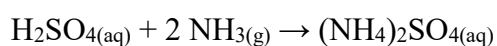
Fonte: O autor

Figura 21. Amostrador acoplado ao sistema de gases



Fonte: O autor

Para coletar a amônia no papel filtro, adicionou-se o 100 μL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L e 300 μL de Etilenoglicol, que foi utilizado como umectante para aumentar a taxa de coleta da amônia gasosa no papel sem interferir na reação. Feito isso, colocou-se o papel filtro dentro do amostrador e o acoplou no sistema de gases. Ao entrar em contato com o ácido sulfúrico, a amônia reage formando o sulfato de amônio.



Assim como na amostragem direta na solução de ácido, para obter-se o tempo mínimo, a amônia gasosa foi direcionada para 3 papéis-filtro contendo 100 μL da solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L e etilenoglicol, variando o tempo de amostragem, iniciando em 60 minutos, reduzindo posteriormente para 30 e 20 minutos. Após o término do tempo de cada amostragem, lavou-se o papel filtro com água destilada e retirou a solução contendo sulfato de amônio utilizando uma seringa conectada na extremidade do amostrador.

Após isso, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 10,0 mL e adicionou-se, com o auxílio de uma micropipeta, 200 μL do reagente 1 e 100 μL do reagente 2. Feito isso, completou-se o balão volumétrico até o menisco com água destilada. Após a adição dos reagentes, deixou-se a solução em repouso por 30 minutos, como estipulado nos estudos feitos com a amostra líquida e na amostragem direta em solução de ácido sulfúrico, para que a reação ocorresse completamente. Esse processo foi realizado para todas as soluções.

Assim como na coleta diretamente em solução, observou-se que, ao aumentarmos o tempo de amostragem, a formação de indofenol também aumentava na solução final, visto que, como na etapa anterior, a coloração passou de tom um amarelo esverdeado, referente a amostra sem amônia borbulhada, para um tom azulado, referente a amostra com uma hora de amostragem, passando por tons de azuis mais claros conforme o tempo de amostragem era diminuído, como mostra a figura 22.

Figura 22. Soluções com diferentes concentrações de indofenol após a exposição da amônia por 60, 30, 20 e 0 minutos, respectivamente, em papel filtro.



Fonte: O autor

Mediu-se então, após os 30 minutos para que ocorresse a reação, a absorvância de cada solução com o espectrofotômetro em 630nm, onde a solução “Branco” foi a mistura dos reagentes 1 e 2 com água destilada, sem a presença de amônia. Os resultados obtidos foram mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Absorvância das amostras em função do tempo de exposição de amônia em papel filtro.

Tempo de amostragem (Minutos)	Absorvância
0	0,023
20	0,188
30	0,213
60	0,359

Fonte: O autor

Observou-se então que a absorvância obtida na amostragem em papel filtro era muito similar a obtida na amostragem em solução de ácido sulfúrico no mesmo intervalo de tempo, logo optou-se novamente por realizar a amostragem em 30 minutos, visto que foi o suficiente para uma quantidade significativa de indofenol formado, obtendo assim uma absorvância considerável.

A fim de reduzir possíveis vazamentos devido ao mal encaixe do vial, derramamentos da solução e não borbulhamento na solução, optou-se pela amostragem utilizando papel filtro na construção da curva de calibração e nos demais experimentos.

5.2.3. Curva de calibração

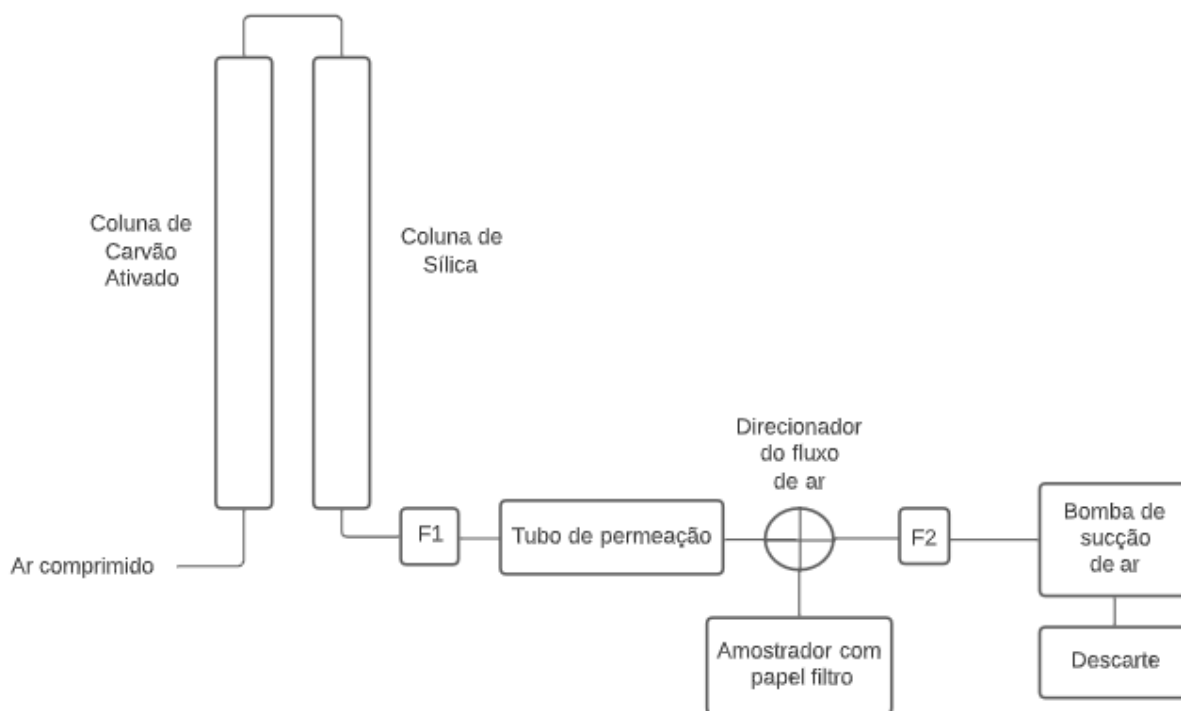
Após a avaliação do tempo de amostragem, assim como o tipo de amostrador, construiu-se então as curvas de calibração utilizando o espectrofotômetro convencional e para o protótipo criado. Para isso, utilizou-se papel filtro (Marca: Whatman) junto de um amostrador para gases, como na etapa 5.1.3. Para cada ponto da curva utilizou-se um papel filtro com 100 µL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L e 300 µL de Etilenoglicol. Feito isso, colocou-se o papel filtro dentro do amostrador e o acoplou no sistema de gases.

A calibração foi realizada com diferentes concentrações de amônia gasosa produzida pelo sistema descrito na seção 4.1.7. Dois rotâmetros foram utilizados para controlar o fluxo de ar e produzir diferentes concentrações do padrão gasoso. O primeiro,

denominado F1, foi utilizado para concentrar e diluir a solução gasosa, variando a quantidade de ar que passaria pelo tubo de permeação. O segundo rotâmetro, denominado F2, foi conectado nas mangueiras do descarte e foi utilizado para controlar a quantidade de ar que foi descartado durante a amostragem.

A utilização de um segundo rotâmetro foi necessária visto que todo processo de amostragem foi realizado em uma vazão de 50 ml/min diretamente no papel filtro. Com isso, ao diluirmos a solução gasosa aumentado a quantidade de ar que passaria pelo tubo, necessitou-se de uma diferença no descarte para manter a vazão de 50ml/min no papel filtro constante. Logo, a diferença $F2 - F1$ necessitava ser 50ml/min. Utilizou-se uma bomba de sucção acoplada ao sistema para que houvesse a vazão necessária no descarte e a diferença se mantivesse estável, como mostra a figura 23.

Figura 23. Esquema de gases para amostragem na construção da curva de calibração



Fonte: O autor

Realizou-se cinco pontos de amostragem com volumes de ar diferentes para construção da curva de calibração. Os volumes utilizados foram 0,1 L/min, 0,15 L/min, 0,25 L/min, 0,3 L/min e 0,4 L/min, volumes esses que foram controlados pelo rotâmetro F1, visto que o rotâmetro F2 foi utilizado para controlar a quantidade de ar que seria descartado. O cálculo da concentração de cada ponto da curva foi feito utilizando a

equação mostrada na Figura 24. Utilizou-se a constante 24,45 L pois é o volume ocupado por 1 mol de gás a 30°C.

Figura 24. Equação para cálculo de concentração, em ppbv, da solução gasosa a 30°C

$$C = \left(\frac{\text{Taxa de Permeação do Tubo}}{\text{Fluxo de Ar} \times \text{Massa Molar da Amônia}} \right) \times 24,45 \text{ L}$$

- Taxa de Permeação do Tubo = 18ng/min
- Massa Molar da Amônia = 17,031
- Fluxo de Ar = 0,1 L/min, 0,15 L/min, 0,25 L/min, 0,3 L/min e 0,4 L/min
- 24,45 L = Volume ocupado por 1 mol de gás a 30° C

Fonte: O autor.

Como determinado na etapa 5.2.2, direcionou-se amônia gasosa, em concentrações diferentes, em cada filtro de papel por 30 minutos. Após isso, conectou-se o amostrador a uma seringa e lavou-se o filtro com água destilada para solubilizar todo sulfato de amônia formado pela reação com o ácido sulfúrico. Retirou-se a solução do amostrador com o auxílio da seringa e transferiu-a para um balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se, com o auxílio de uma micropipeta, 200 µL do reagente 1 e 100 µL do reagente 2. Por fim, completou-se o balão volumétrico até o menisco com água destilada. Após a adição dos reagentes, deixou-se a solução em repouso por 30 minutos, como estipulado, para que a reação ocorresse completamente. Esse processo foi realizado para todos os pontos da curva.

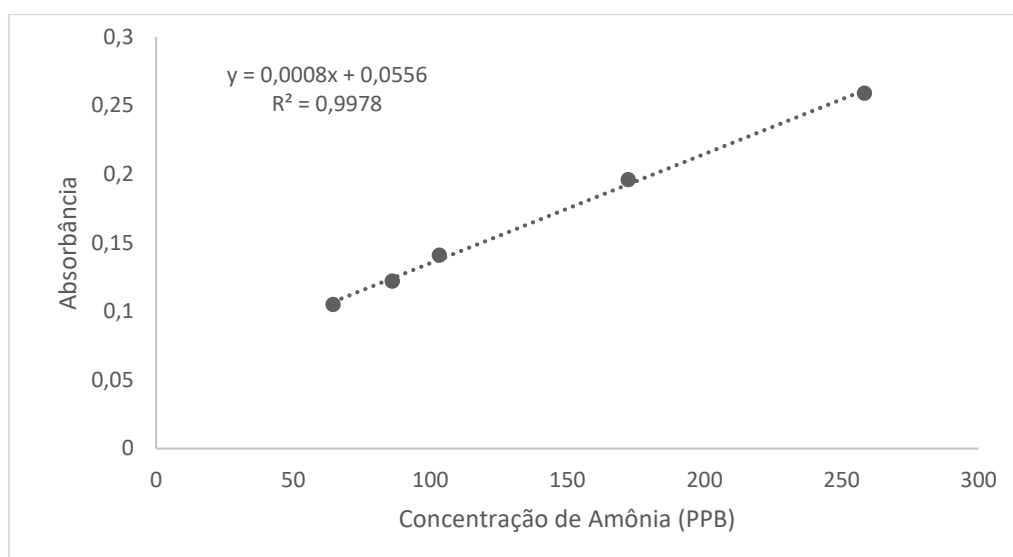
Após o término dos 30 minutos de reação, mediu-se a absorbância de cada solução. Primeiramente, realizou-se a curva de calibração medindo as absorbâncias na em 630 nm no espectrofotômetro UV-Vis convencional utilizando uma cubeta de vidro com o caminho óptico de 1cm. Os resultados obtidos e as respectivas concentrações, em ppbv, de cada solução são apresentados na tabela 10 e plotados em um gráfico para a obtenção da regressão linear e do coeficiente de determinação, como mostra a figura 25.

Tabela 10. Absorbância das amostras gasosas, em 630nm no espectrofotômetro convencional, e suas respectivas concentrações

Fluxo do rotâmetro F1 (L/min)	Absorbância	Concentração de amônia (ppbv)
0,1	0,259	258
0,15	0,200	172
0,25	0,141	103
0,3	0,122	86
0,4	0,105	64

Fonte: O autor

Figura 25. Curva de calibração realizada com o espectrofotômetro UV-Vis convencional para amostras gasosas.



Fonte: O autor

Após o cálculo da regressão linear do gráfico e da análise do coeficiente de determinação, observou-se que a curva de calibração era válida, pois R^2 é superior que 0,99, indicando que os dados estão próximos da linha de regressão ajustada.

Com a curva de calibração do espectrofotômetro convencional feita, seguiu-se para a curva do protótipo. Para isso, montou-se o equipamento de acordo com o item 4.1.6, juntamente com as peças impressas apresentadas no item 4.1.3 para a realização das medidas utilizando as mesmas soluções para a curva anterior. Para a realização das medidas, utilizou-se um LED de 630nm e uma cubeta de vidro, a mesma utilizada no

espectrofotômetro tradicional, para minimizar variáveis. Os resultados, em Lux, foram apresentados no software Arduino IDE. Lux é a unidade referente a luminosidade captada pelo sensor do sistema, sendo necessária sua conversão para absorbância através da equação apresentada na figura 26.

Figura 26. Equação para conversão de Lux para Absorbância

$$A = -\log\left(\frac{\text{Lux da Amostra}}{\text{Lux do Branco}}\right)$$

Fonte: O autor

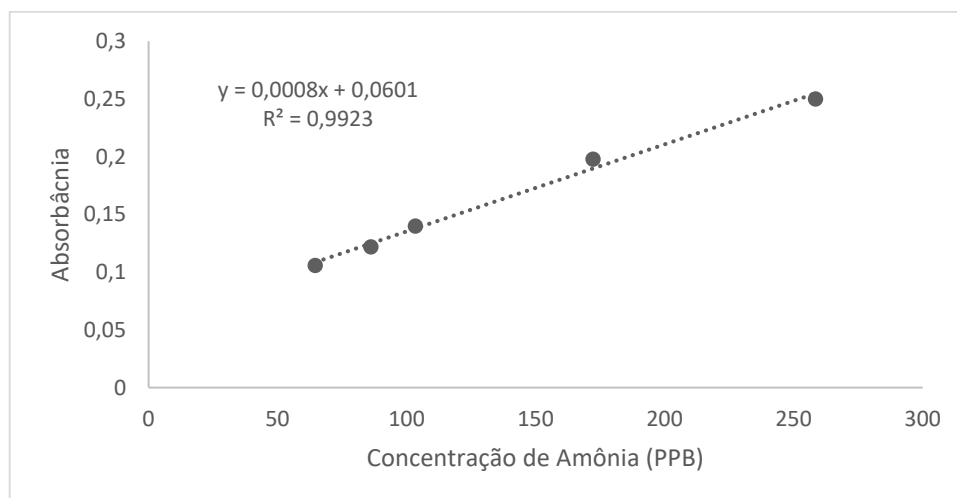
A obtenção do “Branco” das amostras foi feita a partir da medição do Lux de água destilada e seu valor foi de 4041 lux, valor esse necessário para realizar as conversões dos valores de Lux das amostras analisadas. O valor do Lux da água foi superior nesta etapa quando comparada com a etapa das amostras líquidas pois mudou-se a tampa do protótipo, influenciando na detecção, porém a diferença é compensada em todas as amostras, não influenciando na análise. Os dados obtidos, já convertidos para absorbância, juntamente com os respectivos números de mol presentes na solução foram apresentados na tabela 11 e, posteriormente, plotados em um gráfico para a obtenção da regressão linear e do coeficiente de determinação, como mostra a figura 27.

Tabela 11. Absorbância das amostras gasosas, em 630nm no protótipo de fotômetro, e suas respectivas concentrações

Fluxo do rotâmetro			
F1	Lux	Absorbância	Concentração de amônia (ppbv)
(L/min)			
0,1	2271	0,250	258
0,15	2559	0,198	172
0,25	2928	0,140	103
0,3	3054	0,122	86
0,4	3167	0,106	64

Fonte: O autor

Figura 27. Curva de calibração realizada com o protótipo de um fotômetro UV-Vis portátil



Fonte: O autor.

Após o cálculo da regressão linear do gráfico e da análise do coeficiente de determinação, observou-se que a curva de calibração era válida, visto que R^2 foi superior a 0,99, indicando que os dados estão próximos da linha de regressão ajustada. Com isso, concluiu-se que, assim como na amostragem líquida, para uma amostragem gasosa o método era válido. Utilizou-se um menor número de pontos nas curvas de amostragem gasosa, quando comparadas com as de amostragem líquida, devido às limitações dos rotâmetros disponíveis para o controle de fluxo.

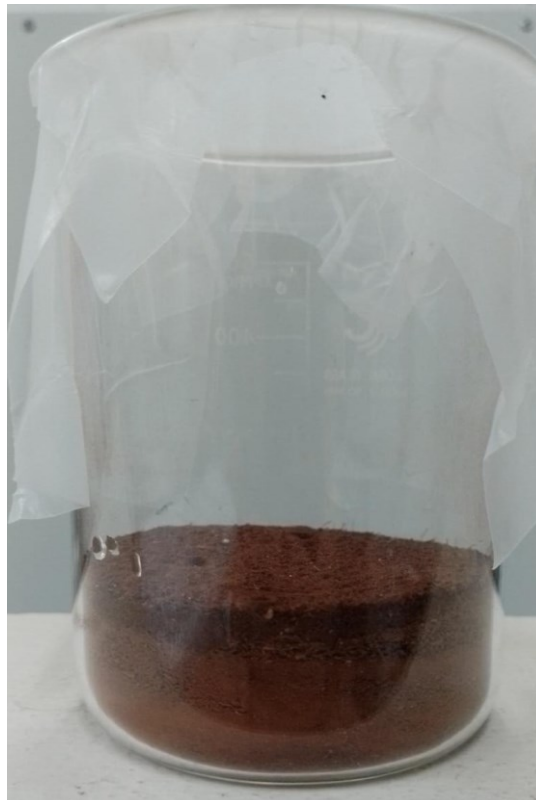
5.2.4. *Quantificação de amônia volatilizada da ureia*

Após a construção da curva de calibração, determinou-se a quantidade de amônia volatilizada do fertilizante contendo ureia. Para esta determinação, utilizou-se uma adaptação da metodologia aplicada nos laboratórios da empresa Adfert – Aditivos de Fertilizantes desenvolvida pelo Professor Dr. Jorge de Castro Kiehl, ESALQ – USP, junto a empresa, para testes de quantificação de amônia volatilizada da ureia em solo.

200g de solo peneirado em uma peneira com malha de 32 mesh (0,5mm) foi pesado em um béquer e umedeceu-se a mesma com 15 mL de água destilada, quantidade necessária para molhar a terra, mas não deixa-la com aspecto de barro. Feito isso, tampou-se o béquer com parafilme a fim de evitar a evaporação da água, deixando o béquer em repouso por 24h para umedecer completamente a terra, como mostra a figura 28. Após isso, pesou-se 0,112g do fertilizante Ureia Branca e adicionou-se na terra úmida, após

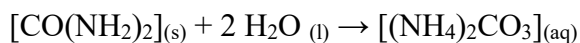
24h, e tampou-se o béquer novamente com parafilme para evitar a perda de amônia para o ambiente.

Figura 28. Béquer contendo terra umedecida para determinação de amônia volatilizada

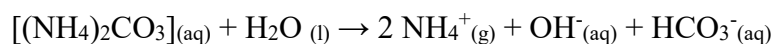


Fonte: O autor

Após a adição da ureia branca no solo, esperou-se 24h novamente para que a amônia sofresse hidrólise a partir da ação das enzimas uréase presente no solo, convertendo a ureia em carbonato de amônio.



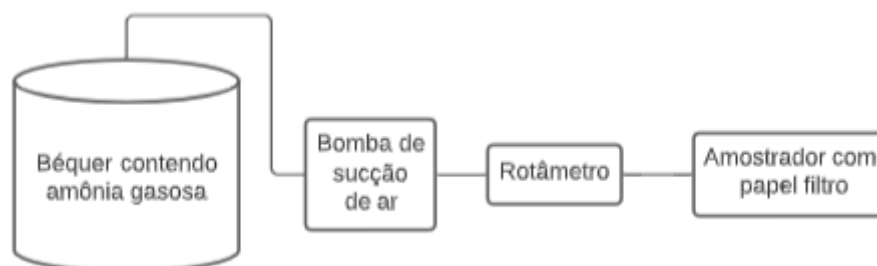
O carbonato de amônio formado é decomposto rapidamente, originando hidroxila, bicarbonato e amônio.



Após 24h, com o auxílio de uma bomba de sucção de ar e de um rotâmetro, amostrou-se o ar interno do bequer, evitando ao máximo os vazamentos para o ambiente, em um amostrador de gases com um papel filtro umedecido com 100 μL de uma solução de Ácido Sulfúrico 0,1 mol/L e 300 μL de Etilenoglicol, como mostra a figura 29. A

amostragem foi realizada com fluxo de ar estabilizado em 50 ml/min durante 30 minutos, como determinado nos estudos realizados nas etapas anteriores.

Figura 29. Esquema para coleta de amônia gasosa presente no béquer após volatilização.



Fonte: O autor

Após os 30 minutos de amostragem, retirou-se o amostrador do sistema e o conectou a uma seringa. Lavou-se, então, o papel filtro com água destilada para solubilizar todo sulfato de amônia formado pela reação com o ácido sulfúrico. Retirou-se a solução do amostrador com o auxílio da seringa e transferiu-a para um balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se, com o auxílio de uma micropipeta, 200 μL do reagente 1 e 100 μL do reagente 2. Por fim, completou-se o balão volumétrico até o menisco com água destilada. Após a adição dos reagentes, deixou-se a solução em repouso por 30 minutos, como estipulado, para que a reação ocorresse completamente

Ao término dos 30 minutos para finalizar a reação, detectou-se, visualmente, a presença de amônia na solução, visto que a mesma apresentou coloração azulada, indicando a formação de indofenol, corante formado pela reação da amônia com os reagentes 1 e 2, como mostra a figura 30.

Figura 30. Solução amostra com coloração azul, indicando a presença do indofenol



Fonte: O autor

Mediu-se, então, a absorvância da solução após a amostragem no espectrofotômetro UV-Vis convencional e no protótipo portátil. Os dados obtidos foram mostrados na tabela 12. Visto que o protótipo apresenta os dados em Lux, fez-se necessária a conversão dos dados para absorvância através da equação apresentada na figura 25. O valor de Lux obtido a partir água destilada, que foi considerada o branco, foi de 4120 Lux.

Tabela 12. Dados obtidos através da análise de absorvância da amostra no espectrofotômetro UV-Vis convencional e no protótipo de fotômetro UV-Vis portátil.

	Espectrofotômetro UV- Vis Convencional	Protótipo de Fotômetro UV-Vis Portátil
LUX (1ª medida)	-	2358
LUX (2ª medida)	-	2354
LUX (3ª medida)	-	2361
Absorvância (1ª Medida)	0,239	0,242
Absorvância (2ª Medida)	0,238	0,243
Absorvância (3ª Medida)	0,239	0,242

Fonte: O autor

Após a determinação da absorvância em ambos os equipamentos, utilizou-se as equações de reta obtida através das curvas de calibração para determinar a concentração de amônia volatilizada, após 24h, encontrada na solução amostra, onde y é referente a absorvância e x a concentração correspondente. Primeiramente determinou-se a concentração obtida a partir da absorvância medida no espectrofotômetro convencional conforme mostra a fórmula a seguir. As concentrações obtidas foram mostradas na tabela 13:

Equação da reta do Espectrofotômetro UV-Vis convencional: $y = 0,0008x + 0,0556$

Cálculo de concentração:

$$y = 0,0008x + 0,0556$$

$$0,239 = 0,0008x + 0,0556$$

$$0,0008x = 0,1834$$

$$x = 229 \text{ ppb}$$

Tabela 13. Concentrações obtidas após cálculo com a equação da reta da curva de calibração do fotômetro UV-Vis Convencional.

	Absorbâncias obtidas e suas respectivas concentrações
Absorbância (1ª Medida)	0,239 A
Absorbância (2ª Medida)	0,238 A
Absorbância (3ª Medida)	0,239 A
Concentração (1ª Medida)	229 ppb
Concentração (2ª Medida)	228 ppb
Concentração (3ª Medida)	229 ppb
Concentração Média	229 ± 1 ppb

Fonte: O autor.

Após o cálculo das concentrações utilizando a equação da reta da curva de calibração do espectrofotômetro convencional e da obtenção da concentração média da triplicata, determinou-se após 24h da aplicação do fertilizante, a concentração no béquer foi de 229 ± 1 ppb de amônia.

Feito isso, determinou-se a concentração obtida a partir da absorbância detectada no protótipo de fotômetro portátil, como mostrado a seguir. As concentrações obtidas foram mostradas na tabela 14:

$$\text{Equação da reta do Protótipo de fotômetro portátil: } y = 0,0008x + 0,0601$$

Cálculo de concentração:

$$\begin{aligned} y &= 0,0008x + 0,0601 \\ 0,242 &= 0,0008x + 0,0601 \\ 0,0008x &= 0,1819 \\ x &= 227 \text{ ppb} \end{aligned}$$

Tabela 14. Concentrações obtidas após cálculo com a equação da reta da curva de calibração do protótipo de fotômetro portátil.

	Absorbâncias obtidas e suas respectivas concentrações
Absorbância (1ª Medida)	0,242 A
Absorbância (2ª Medida)	0,243 A
Absorbância (3ª Medida)	0,242 A
Concentração (1ª Medida)	227 ppb
Concentração (2ª Medida)	228 ppb
Concentração (3ª Medida)	227 ppb
Concentração Média	227 ± 1 ppb

Fonte: O autor.

Após o cálculo das concentrações utilizando a equação da reta da curva de calibração do protótipo de fotômetro portátil e da obtenção da concentração média da triplicata, determinou-se que após 24h da aplicação do fertilizante, a concentração no béquer foi de 227 ± 1 ppb de amônia.

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de novas metodologias a fim de baratear e facilitar as análises que ocorrem no agronegócio, visando a melhoria das produções e das colheitas, vem se tornando cada vez mais necessário devido ao crescimento constante da população mundial e sua busca por alimentos. Os resultados bibliográficos apresentados mostram a importância de um tratamento, principalmente com ureia, correto e eficaz do solo para que o cultivo seja eficiente.

A metodologia apresentou resultados satisfatórios e eficazes na determinação e quantificação de amônia, por meio da formação do indofenol, corante formado entre os reagentes e a amônia, presente na solução. As curvas de calibrações e estudos feitos nas soluções líquidas nos deram informações uteis como tempo de reação e ordem de adição de reagentes. Os estudos feitos na amostragem gasosa nos mostraram maneiras eficazes para captar amônia volatilizada a partir de fertilizantes e quantificá-la, possibilitando a

utilização para análises rápidas de inibidores da enzima Urease, porém, que necessitam de aprimoramento para evitar contaminantes e um maior limite de detecção, visando amostragens por maiores intervalos de tempo e com uma quantidade maior de fertilizantes.

O desenvolvimento de um protótipo portátil de fotômetro utilizando LED como fonte de radiação foi eficaz, porém necessitando de melhorias e otimizações, visto que os cabos e a placa digital PWM Arduino UNO ficaram expostos, possibilitando interferências. Outra possível melhoria seria na amostragem, visto que o processo de retirar a amônia gasosa e passa-la pelo papel filtro demanda um tempo relativamente grande, com isso, métodos automáticos ou mais eficazes devem ser estudados.

REFERÊNCIAS

BUAINAIN, Antônio Márcio; ALVES, Eliseu; SILVEIRA, José Maria; NAVARRO, Zander. O mundo rural no Brasil do século 21: A formação de um novo padrão agrário e agrícola. **Instituto de Economia - Unicamp**, Campinas, 1. ed., p. 373 – 395, 2014.

Disponível em: ISBN 978-85-7035-336-8.

RONCON, Natalia. A importância do setor agrícola para a economia brasileira. 2011. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Administração) - **Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA/IMESA**, Assis, p. 48 – 51. Disponível em: <https://cepein.femanet.com.br/extrafema/buscarTccCurso.jsp?id=679>.

AGÊNCIA MINAS. Disponível em:

<https://www.agenciaminas.mg.gov.br/noticia/minas-bate-novo-recorde-e-exportacoes-do-agro-atingem-us-14-2-bilhoes>. Acesso em: 03 jan. 2023.

SILVA, Rebeca Ribeiro. Expansão da soja e do milho em Uberlândia – 2001 a 2022. 2022. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geografia) – **Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Geografia**, Uberlândia, p. 10. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/36023>.

ADAMI, Andréia Cristina de Oliveira. Exportação do Agronegócio. **CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – ESALQ/USP**, Piracicaba, p. 2 – 4, 2021. Disponível em: <https://cepea.esalq.usp.br/br/analises-das-exportacoes-do-agronegocio.aspx>.

PODESTA, Inez. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. Disponível em:

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias-2022/balanca-comercial-do-agro-registra-us-15-71-bilhoes-em-junho>. Acesso em: 03 jan. 2023.

GUEDES, Aline. SENADO FEDERAL. Disponível em:

<https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2022/10/retorno-do-brasil-ao-mapa-da-fome-da-onu-preocupa-senadores-e-estudiosos>. Acesso em: 03 jan. 2023.

REETZ, Harold F. Fertilizantes e seu uso eficiente. **Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA)**, São Paulo, 1. ed., p. 18 – 31 e 65 - 67, 2017. Disponível em: ISBN 979-10-92366-04-4.

MARTINS, Isaac Silva. Doses, épocas e modos de aplicação da ureia comum e revestida na cultura do milho. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). **Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP**, Jaboticabal, p. 7 – 12. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/88257>.

DOMINGOS, Aldimiro Paixão. Produção de Ureia: Avaliação Técnica e Econômica. 2018. 78 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). **Programa de Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia, p. 21-22. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24604>.

BORGES, Ana Lúcia. Recomendações de calagem e adubação para abacaxi, acerola, banana, citros, mamão, mandioca, manga e maracujá. **Embrapa**, Brasília, 2. ed., p. 271 – 299, 2021. Disponível em: ISBN 978-65-87380-38-4.

ESPINDULA, Marcelo Curitiba. Inibidor de Urease (NBPT) e a eficiência da ureia na fertilização do trigo irrigado. 2010. 82 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia). **Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia – Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, p. 54. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/1136>.

INSTITUTO DA POTASSA & FOSFATO. **Manual internacional de fertilidade do solo**. Tradução e adaptação: Alfredo Scheid Lopes. 2. ed. rev. ampl., Piracicaba: POTAFOS, 1998. 177 p., p. 103 – 104.

TASCA, Francis Alex; ERNANI, Paulo Roberto; ROGERI, Douglas Antonio; GATIBONI, Luciano Colpo; CASSOL, Paulo César. Volatilização de Amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 35, n. 5, p. 494 – 500, mai. 2011. Disponível em:

<https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000200018>.

SOUZA, José Adinan. Lixiviação de nitrato e volatilização de amônia em um latossolo cultivado com café sob diferentes fontes de nitrogênio. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). **Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição em Plantas – Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, p. 2. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/6218>.

ROCHETTE, Philippe; MACDONALD, J. Douglas; ANGERS, Denis A.; CHANTIGNY, Martin H.; GASSER, Marc-Olivier; BERTRAND, Normand. Banding of Urea Increased Ammonia Volatilization in a Dry Acidic Soil. **Journal of Environmental Quality**. v. 38, n. 4, p. 1383, jul. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0295>.

TRIVELIN, Paulo Cesar Ocheuze; OLIVEIRA, Mauro Wagner de; VITTI, André Cesar; GAVA, Glauber José de Castro; BENDASSOLLI, José Albertino. Perdas do nitrogênio da uréia no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 2, p. 193-201, fev. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2002000200011>.

GARCIA, Gabriel; CARDOSO, Arnaldo Alves; SANTOS, Oalas Aparecido Morais dos. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 1468 -1476, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000900032>.

FELIX, Erika P.; CARDOSO, Arnaldo A. A Method for Determination of Ammonia in Air using Oxalic Acid-Impregnated Cellulose Filters and Fluorimetric Detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 142 -147, jan. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000100020>.

MARSOLA, Tatiana; MIYAZAWA, Mário; PAVAN, Marcos A.; CHAVES, Julio Cesar Dias. Avaliação da perda por volatilização de amônia do solo da lavoura cafeeira. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, 2000, Poços de Caldas. **Anais do Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Brasília: Embrapa Café, 2000, p. 1383 – 1385. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/754>.

ARAUJO, Matheus Antônio. Revisão bibliográfica: avaliação do método de Kjeldahl na determinação de nitrogênio e sua aplicação na análise foliar. 2019. 39 f. Trabalho de

Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – **Universidade Federal de Uberlândia – Instituto de Química**, Uberlândia, p. 19 - 21. Disponível em:

<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/25454>.

LEWIS PUBLISHERS, INC. **Methods of Air Sampling and Analysis**. James P. Lodge, Jr. 3. ed, Florida: CRC PRESS, 1989. 784 p., p. 379. Disponível em: ISBN 13 978-0367580230.

PONTES, Fernanda Veronesi Marinho; MONTEIRO, Maria Inês Couto; SILVA, Lilian Irene Dias da; CARNEIRO, Manuel Castro. Método do INDOFENOL para determinação de nitrogênio em amostras de solo. *In: JORNADA DA INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 12, 2004, Rio de Janeiro. **Anais da Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004, p. 1 - 2. Disponível em:

<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/788>.

ANEXO I

Código TSL 2561

```
#include <Wire.h>
```

```
#include <Adafruit_Sensor.h>
```

```
#include <Adafruit_TSL2561_U.h>
```

```
/* This driver uses the Adafruit unified sensor library (Adafruit_Sensor),  
which provides a common 'type' for sensor data and some helper functions.
```

To use this driver you will also need to download the Adafruit_Sensor library and include it in your libraries folder.

You should also assign a unique ID to this sensor for use with the Adafruit Sensor API so that you can identify this particular sensor in any data logs, etc. To assign a unique ID, simply provide an appropriate value in the constructor below (12345 is used by default in this example).

Connections

=====

Connect SCL to I2C SCL Clock

Connect SDA to I2C SDA Data

Connect VCC/VDD to 3.3V or 5V (depends on sensor's logic level, check the datasheet)

Connect GROUND to common ground

I2C Address

=====

The address will be different depending on whether you leave the ADDR pin floating (addr 0x39), or tie it to ground or vcc.

The default address is 0x39, which assumes the ADDR pin is floating (not connected to anything). If you set the ADDR pin high or low, use TSL2561_ADDR_HIGH (0x49) or TSL2561_ADDR_LOW (0x29) respectively.

History

=====

2013/JAN/31 - First version (KTOWN)

*/

```
Adafruit_TSL2561_Unified tsl = Adafruit_TSL2561_Unified(TSL2561_ADDR_FLOAT, 12345);
```

```
/*
*****

```

```
/*
```

```
    Displays some basic information on this sensor from the unified
    sensor API sensor_t type (see Adafruit_Sensor for more information)
```

```
*/
```

```
*****

```

```
void displaySensorDetails(void)
```

```

{
  sensor_t sensor;
  tsl.getSensor(&sensor);
  Serial.println("-----");
  Serial.print ("Sensor:   "); Serial.println(sensor.name);
  Serial.print ("Driver Ver: "); Serial.println(sensor.version);
  Serial.print ("Unique ID: "); Serial.println(sensor.sensor_id);
  Serial.print ("Max Value: "); Serial.print(sensor.max_value); Serial.println(" lux");
  Serial.print ("Min Value: "); Serial.print(sensor.min_value); Serial.println(" lux");
  Serial.print ("Resolution: "); Serial.print(sensor.resolution); Serial.println(" lux");
  Serial.println("-----");
  Serial.println("");
  delay(500);
}

/*****/
/*
  Configures the gain and integration time for the TSL2561
*/
/*****/
void configureSensor(void)
{
  /* You can also manually set the gain or enable auto-gain support */
  // tsl.setGain(TSL2561_GAIN_1X); /* No gain ... use in bright light to avoid sensor
  saturation */
  // tsl.setGain(TSL2561_GAIN_16X); /* 16x gain ... use in low light to boost sensitivity */
  tsl.enableAutoRange(true); /* Auto-gain ... switches automatically between 1x and 16x
  */

  /* Changing the integration time gives you better sensor resolution (402ms = 16-bit data) */
  // tsl.setIntegrationTime(TSL2561_INTEGRATIONTIME_13MS); /* fast but low resolution */

```

```

// tsl.setIntegrationTime(TSL2561_INTEGRATIONTIME_101MS); /* medium resolution and
speed */

tsl.setIntegrationTime(TSL2561_INTEGRATIONTIME_402MS); /* 16-bit data but slowest
conversions */

/* Update these values depending on what you've set above! */
Serial.println("-----");
Serial.print ("Gain:   "); Serial.println("Auto");
Serial.print ("Timing: "); Serial.println("13 ms");
Serial.println("-----");
}

/*****
/*
  Arduino setup function (automatically called at startup)
*/
*****/

void setup(void)
{
  pinMode(13,OUTPUT);
  Serial.begin(9600);
  Serial.println("Light Sensor Test"); Serial.println("");

  /* Initialise the sensor */
  //use tsl.begin() to default to Wire,
  //tsl.begin(&Wire2) directs api to use Wire2, etc.
  if(!tsl.begin())
  {
    /* There was a problem detecting the TSL2561 ... check your connections */
    Serial.print("Oops, no TSL2561 detected ... Check your wiring or I2C ADDR!");
    while(1);
  }
}

```

```
/* Display some basic information on this sensor */
displaySensorDetails();

/* Setup the sensor gain and integration time */
configureSensor();

/* We're ready to go! */
Serial.println("");
}

/*****
/*
  Arduino loop function, called once 'setup' is complete (your own code
  should go here)
*/
*****/

void loop(void)
{
  digitalWrite(13,HIGH);
  //delay(101);
  //digitalWrite(13,LOW);
  //delay(101);

  /* Get a new sensor event */
  sensors_event_t event;
  tsl.getEvent(&event);

  /* Display the results (light is measured in lux) */
  if (event.light)
  {
```

```
Serial.print(event.light); Serial.println(" lux");  
}  
else  
{  
  /* If event.light = 0 lux the sensor is probably saturated  
  and no reliable data could be generated! */  
  Serial.println("Sensor overload");  
}  
delay(2000);  
}
```