

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E
INSTRUMENTAÇÃO PARA AMOSTRAGEM E
DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES
RELACIONADAS AOS PROCESSOS DE
ACIDIFICAÇÃO DA ATMOSFERA**

FLAVIO ROBERTO ROCHA

TESE DE DOUTORADO

**Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
ORIENTADOR**

**SÃO PAULO
2003**

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Rocha, Flavio Roberto
R672d Desenvolvimento de métodos e instrumentação para amostragem
e determinação de algumas espécies relacionadas aos processos de
acidificação da atmosfera / Flavio Roberto Rocha. -- São Paulo,
2003.
220p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gutz, Ivano Gebhardt Rolf

1. Química analítica : Métodos 2. Química ambiental I.
T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

543 CDD

*“Desenvolvimento de métodos e instrumentação
para amostragem e determinação de algumas
espécies relacionadas aos processos de acidificação
da atmosfera”*

FLAVIO ROBERTO ROCHA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. LILIAN ROTHSCHILD FRANCO DE CARVALHO
IQ – USP

Prof. Dr. RENATO SANCHES FREIRE
IQ – USP

Profa. Dra. YAICO DIRCE TANIMOTO DE ALBUQUERQUE
UFU

Profa. Dra. MARIA DE FÁTIMA ANDRADE
IAG – USP

SÃO PAULO
27 DE JUNHO 2003.

*Aos meus pais, Neide e Izahias, pela
minha formação, pelo carinho, dedicação,
incentivo e exemplo de vida, meu
reconhecimento e eterna gratidão.*

Ao Prof. Dr. Ivano G.R. Gutz como exemplo de profissionalismo e competência, pela orientação amizade, incentivo e confiança durante esta valorosa jornada, o meu reconhecimento, minha gratidão e minha profunda admiração.

*À minha esposa Irlene, pelo carinho,
pelo incentivo, pela compreensão e
principalmente pelo companheirismo e
serenidade em nossas vidas.*

Agradecimentos

Ao meu sobrinho Márcio, minha irmã Mara, minha avó Maria (in memoriam), ao Sérgio, meus tios Zezo, Nancy, Tim e Izabel e toda minha família, pelo carinho e incentivo.

Aos familiares José e Marlene, João e Suely, pelo carinho e amizade.

Ao Guilherme e Amarilis, pela amizade, pelo incentivo, pelo auxílio nos trabalhos, pelas valiosas discussões e pelos disputados campeonatos de xadrez.

Ao René e Cláudia, pela amizade, pelo incentivo, apoio, pelas caminhadas ecológicas e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Claudimir e Prof. Dr. Lúcio, pela amizade na realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório Adriana, Andréa, Alexandre, Carol, Daniela, Dossil, Eduardo, Osmar, Rodrigo, Sérgio, Heron, Socorro, Marlene, Carlos, pelo apoio, companheirismo e contribuições no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Dr. Mauro, Dra. Silvia e Dr. Jairo, pelo incentivo e aprendizado.

Ao amigo Dr. Alberto Fracassi, pelos trabalhos realizados em conjunto.

Ao Dr. José Geraldo e Dra. Adalgiza, pelos trabalhos realizados em conjunto nesta tese.

À Dra. Sueli Borrely do IPEN, pelos trabalhos realizados em parceria.

Ao Fabiano e ao Vítor, pela amizade e auxílio neste trabalho.

Aos técnicos Fernando e Ricardo, pela colaboração na realização das pesquisas.

À Lucia Helena, pela colaboração e realização dos trabalhos e amizade.

Ao Elias, Yuki e Paulo, pela amizade e apoio.

Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

E a **Deus**, pelos caminhos trilhados...

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Poluição Atmosférica.....	5
1.2 Oxidantes Fotoquímicos.....	10
1.3 Remoção de Poluentes Atmosféricos.....	18
1.4 Chuva Ácida.....	21
1.4.1 Histórico da Deposição Ácida.....	21
1.4.2 Considerações sobre Chuva Ácida.....	23
1.5 Poluição Atmosférica na Região Metropolitana de São Paulo.....	28
CAPÍTULO II - JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	33
2.1 Justificativa.....	34
2.2 Objetivos.....	38
CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA COLETA DE ESPÉCIES QUÍMICA DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA.....	40
3.1 Desenvolvimento de Coletor por Difusão através de Tubos Capilares Porosos de Polipropileno.....	42
3.2 Desenvolvimento de Crioamostrador para H ₂ O ₂	45
CAPÍTULO IV - METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECTOR CONDUTOMÉTRICO SEM CONTATO.....	48
4.1 Metodologia Desenvolvida para Determinação de Formaldeído e Ácidos Fórmico e Acético por Eletroforese Capilar com Detector Condutométrico sem Contato.....	49
4.1.1 Considerações Gerais sobre Formaldeído.....	49
4.1.2 Considerações Gerais sobre os Ácidos Fórmico e Acético.....	58
4.1.3 Coleta de Formaldeído e Ácidos Fórmico e Acético na Fase Gasosa Utilizando-se Coletor por Difusão com Tubos de Polipropileno.....	62
4.1.4 Determinação de Formaldeído e Ácidos Fórmico e Acético por Eletroforese Capilar com Detecção Condutométrica sem Contato na Fase Gasosa da Atmosfera.....	63
4.1.5 Dispositivo para Formação de Atmosfera Padrão de Formaldeído.....	68
4.1.6 Resultados e Discussão.....	71
4.2 Metodologia Desenvolvida para Determinação de Amônia por Eletroforese Capilar com Detector Condutométrico sem Contato.....	88
4.2.1 Considerações Gerais sobre Amônia.....	88
4.2.2 Coleta de Amônia na Fase Gasosa da Atmosfera Utilizando-se Coletor por Difusão de Polipropileno.....	91

4.2.3 <i>Determinação de Amônia por Eletroforese Capilar com Detector Condutométrico sem Contato na Fase Gasosa da Atmosfera</i>	94
4.2.4 <i>Resultados e Discussão</i>	95
CAPÍTULO V - METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA DETERMINAÇÃO DE H₂O₂ NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA POR INJEÇÃO EM FLUXO COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA EM ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO	102
5.1 <i>Considerações Gerais sobre Peróxido de Hidrogênio</i>	103
5.2 <i>Amostragem de Peróxido de Hidrogênio na Fase Gasosa da Atmosfera com Coletor por Difusão através de Tubo Microporoso e com Coletor Criogênico</i>	109
5.3 <i>Determinação Polarográfica de H₂O₂</i>	110
5.4 <i>Dispositivo para Viabilizar Análise em Fluxo em Célula Eletroquímica Estacionária</i>	113
5.5 <i>Desoxigenador para Sistema em Fluxo</i>	116
5.6 <i>Sistema Fia para Detecção de H₂O₂ na Fase Gasosa da Atmosfera Utilizando Coletor por Difusão</i>	118
5.7 <i>Uso da Catalase para Conferir Seletividade ao Sinal Amperométrico</i>	121
5.8 <i>Resultados e Discussão</i>	123
CAPÍTULO VI - AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO IÔNICA DE ÁGUA DE CHUVA POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECÇÃO CONDUTOMÉTRICA SEM CONTATO	135
6.1 <i>Aspectos Gerais</i>	136
6.2 <i>Local da Amostragem de Água de Chuva</i>	140
6.3 <i>Amostragem de Água de Chuva</i>	140
6.4 <i>Determinação de Íons em Água de Chuva por Eletroforese Capilar com Detecção Condutométrica sem Contato</i>	143
6.5 <i>Resultados e Discussão</i>	145
CAPÍTULO VII – APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS A OUTRAS MATRIZES	163
7.1 <i>Determinação de Espécies de S(IV) em Amostras de Vinho por Injeção em Fluxo com Detecção Amperométrica em Gota Pendente de Mercúrio</i>	164
7.1.1 <i>Considerações Gerais sobre Espécies de S(IV) em Amostras de Vinho</i>	165
7.1.2 <i>Determinação Polarográfica de HSO₃⁻</i>	168
7.1.3 <i>Determinação Amperométrica em Fluxo de HSO₃⁻ Livre em Amostras de Vinho</i>	171
7.1.3.1 <i>Utilização de Formaldeído para Garantir Seletividade ao Sinal Amperométrico</i>	174
7.1.4 <i>Determinação Amperométrica em Fluxo de HSO₃⁻ Total em Amostras de Vinho</i>	176
7.1.5 <i>Determinação de SO₂ em Amostras de Vinho em Fluxo</i>	178
7.1.6 <i>Resultados e Discussão</i>	182
7.2 <i>Determinação de H₂O₂ em Efluentes e Água de Cultivo de Daphnia Similis após Irradiação com Feixes de Elétrons</i>	184
7.2.1 <i>Determinação Amperométrica de H₂O₂ por Injeção em Fluxo em Efluentes e Água de Cultivo de Daphnia Similis</i>	185
7.2.2 <i>Resultados e Discussão</i>	187

CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	190
8.1 Análise de CH_2O e dos Ácidos Fórmico e Acético na Fase Gasosa Mediante Coleta por Difusão e Determinação Eletroforética	191
8.2 Determinação de NH_3 na Fase Gasosa da Atmosfrea Mediante Coleta por Difusão e Determinação Eletroforética	191
8.3 Análise de H_2O_2 na Atmosfera através de Coleta por Difusão e Criogênica Seguida de Determinação Amperométrica em Fluxo.....	192
8.4 Determinação dos Íons Majoritários em Água de Chuva por Eletrofores Capilar..	193
8.5 Determinação de Espécies de S(IV) por Amperometria em Fluxo em Amostras de Vinho	193
8.6 Determinação de H_2O_2 por Amperometria em Fluxo com em Efluentes e Água de Cultivo de <i>Daphnia Similis</i> após serem Irrradiados com Feixes de Elétrons	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
CURRICULUM VITAE.....	216

RESUMO

A atmosfera, ao lado dos principais gases que a compõe, apresenta em menores concentrações milhares de compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) distribuídos nas fases líquidas e gasosa ou no material particulado. Quando esses compostos encontrados no ar apresentam níveis de concentração que os tornam impróprios ou nocivos à saúde humana, aos animais ou vegetais e danosos aos materiais, são considerados poluentes atmosféricos.

Neste trabalho, enfatizou-se o estabelecimento de métodos alternativos, eficientes e práticos, para a amostragem de várias espécies que participam dos processos de acidificação da atmosfera, assim como o desenvolvimento de métodos analíticos baseados em técnicas eletroanalíticas em fluxo como a amperometria e a eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato.

Devido a algumas limitações das técnicas de amostragem, explorou-se a alternativa de recorrer a tubos capilares com paredes microporosas, preenchidos com solução adequada à absorção das espécies em pauta, após sua difusão através dos poros da membrana hidrófoba. Assim, construiu-se um coletor por difusão utilizando-se tubo de Teflon[®], dentro do qual foi introduzido um feixe de tubos capilares porosos de polipropileno. A união desta técnica de amostragem com a determinação seletiva e quantitativa dos analitos por eletroforese capilar com detecção condutométrica (CE-CCD) possibilitou o desenvolvimento de métodos completos para as seguintes espécies: CH₂O – coletado em água deionizada, à frequência de 1 amostra por hora, seguido de derivatização com HSO₃⁻ para determinação de formaldeído na forma de hidroximetanossulfonato (HMS); HCOOH e H₃C₂OOH – com o mesmo procedimento de coleta e separação por CE-CCD aplicado na determinação de CH₂O na forma de HMS; e NH₃ – coletado em solução de HCl e determinado na forma de NH₄⁺ por CE-CCD.

Outra espécie de interesse ambiental é o H₂O₂, por participar de várias reações de oxidação tanto na fase gasosa como na fase líquida da atmosfera, contribuindo assim para a acidez da atmosfera. A determinação analítica do H₂O₂ foi feita por método FIA amperométrico com eletrodo de gota pendente de mercúrio, adaptando-se célula eletroquímica estacionária ao trabalho em fluxo. Duas formas de coleta de H₂O₂ na fase gasosa foram desenvolvidas e comparadas:

· coleta por difusão - com fluxo de água deionizada pelos feixes de filamentos capilares; nesta aplicação, o feixe foi conectado diretamente à alça de amostragem do injetor, proporcionando determinações “on-line”.

· amostragem criogênica em dispositivo “passivo” - aproveitando o fato conhecido de que a razão $H_2O:H_2O_2$ da fase gasosa se mantém praticamente inalterada na fase sólida (gelo coletado).

Além das determinações de H_2O_2 na fase gasosa, o método FIA-Amperométrico foi utilizado, em trabalhos realizados em parceria com pesquisadores do IPEN, para determinação dessa espécie em efluentes e água de cultivo do microcrustáceo *Daphnia similis* após serem irradiados com feixes de elétrons.

Paralelamente às pesquisas relacionadas a espécies gasosas, desenvolveu-se metodologia para a determinação de cátions e ânions majoritários em água de chuva, recorrendo à CE-CCD, de modo a oferecer uma alternativa à consagrada técnica da cromatografia de íons, demorada e onerosa. Os estudos iniciais da composição iônica da chuva foram feitos com coletas de água de chuva efetuadas no período de Abril/97 a Março/98. Nesse conjunto de amostras determinou-se as concentrações dos cátions (NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ e Na^+) e dos ânions (NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-), além das usuais medições de pH e condutividade. A Eletroforese Capilar mostrou-se particularmente favorável para a determinação dos íons majoritários em água de chuva.

Embora fugindo da área ambiental, desenvolveu-se metodologia para determinação de espécies de S(IV) em amostras de vinho, a partir de algumas adaptações de método amperométrico em fluxo desenvolvido no mestrado para análise de sulfito e HMS em água de chuva. Assim, desenvolveu-se três sistemas FIA-Amperométrico com eletrodo de gota pendente de mercúrio distintos, os quais foram utilizados para determinação de HSO_3^- livre e adutado (na forma de hidroxialcanossulfonatos) e SO_2 , com auxílio de uma unidade de difusão gasosa.

ABSTRACT

Alongside with its main components, the atmosphere contains trace amounts of thousands of chemical compounds (organic and inorganic) distributed in the liquid and gaseous phases, as well as in the particulate matter. These species can be considered pollutants when they are encountered at levels capable of generating adverse effects to humans, animals, plants or materials.

The aim of this work was to establish alternative, efficient and practical methods for the sampling of several species encountered in the gaseous phase, as well as to develop analytical methods based on electroanalytical flow techniques, such as amperometry and capillary electrophoresis with contactless conductometric detection (CE-CCD).

Due to some limitations in the existing sampling techniques, an alternative method based on the diffusion of the analytes through the microporous hydrophobic walls of capillary tube filled with an appropriate absorbent solution, was investigated. The collecting device was assembled using a Teflon[®] tube wherein a bundle of porous capillary polypropylene tubes was introduced. The coupling of this sampling technique with the selective and quantitative determination of the species by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection (CE-CCD) enabled the development of complete analytical protocols for the following species: i) CH₂O – collected in deionized water at a frequency of 1 sample/h and derivatized with HSO₃⁻ for its determination as hydroxymethanesulfonate (HMS); ii) HCOOH and H₃COOH – collected using the same sampling procedure and quantified upon separation by CE-CCD; and iii) NH₃ - collected in a HCl solution and determined as NH₄⁺ form.

Another species of environmental interest is H₂O₂, which contributes to the acidity of the atmosphere on account of its involvement in some oxidation process both in the gaseous and liquid phases. The determination of the H₂O₂ was carried out using a FIA amperometric method at the hanging mercury drop electrode, in a batch electrochemical cell adapted to function under flowing conditions. Two sampling procedures for H₂O₂ in the gaseous phase were developed and compared:

- collection by diffusion – from the air into a flow of deionized water within the bundle of capillary filaments, which were, in turn, connected to the sample loop in order to allow on-line determinations.

· cryogenic, with a “passive” sampler – based on the well-known fact that the H₂O:H₂O₂ ratio in the gaseous phase is practically maintained in the solid phase.

In addition to these determinations in the gaseous phase and in a partnership with researchers of the IPEN, the FIA-Amperometric method was used for the quantification of H₂O₂ in effluent and in cultivation water of the microcrustacean *Daphnia Similis* after irradiation by MeV electron beams.

In parallel to the related research, a methodology for the CE-CCD determination of majority cations and anions in rain water was developed. This was proposed as an alternative method to well-established ion chromatography techniques. Initial studies on the ionic composition of rain were conducted on samples collected between April/97 and March/98, using an automatic collector previously developed. In this set of samples, the concentrations of cations (NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺ e Na⁺) and anions (NO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻) were determined, together with the usual measurements of pH and conductivity. Capillary electrophoresis turned out to be particularly suitable for the determination of ions in rain water.

Although strictly not environmental in kind, a methodology for determination of S(IV) species in wine samples was implemented by adjusting a previously-developed flow-amperometric method for the analysis of sulfite and HMS in rain water. For this purpose, three distinct FIA-Amperometric systems using a gas diffusion device and the hanging mercury drop electrode were designed, assembled and used for the determination of HSO₃⁻ in the free and bound forms (as hydroxyalkanesulfonates) and SO₂.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A atmosfera é uma mistura de gases que envolvem o globo terrestre; com poucas dezenas de quilômetros de espessura, atua como uma camada de proteção da vida na Terra. Contém o oxigênio para a respiração e o gás carbônico para a fotossíntese, tem vital importância no ciclo hidrológico, filtra grande parte da radiação eletromagnética ultra-violeta, entre outras propriedades.

Aproximadamente, o ar seco é constituído de 78% (V/V) de nitrogênio, 21% de oxigênio, 0,9% de argônio, 0,03% de dióxido de carbono e outros gases traço abaixo de 0,002%, tais como: gases nobres, metano, óxidos de nitrogênio, hidrogênio, dióxido de enxofre, ozônio, dióxido de nitrogênio, amônia, monóxido de carbono, aldeídos, peróxido de hidrogênio, radicais livres, freon e muitos outros. As principais fontes emissoras desses gases-traço incluem atividades antrópicas, emissões biogênicas e reações fotoquímicas. A umidade do ar pode variar entre 0,1 a 5% do volume da atmosfera.

Apresentando significativas variações de temperatura, a atmosfera divide-se em várias camadas. A camada da atmosfera que sofre maior influência da atividade humana é a troposfera, por ser nela que reside cerca de 90% de massa total de ar da atmosfera e onde ocorre a maior parte das transformações químicas de interesse ambiental, provocadas principalmente por reações fotoquímicas (Seinfeld, 1986).

A troposfera estende-se da superfície do planeta até uma altitude aproximadamente de 11 km, com uma variação de temperatura de 15°C na superfície do oceano até -56°C na sua interface com a estratosfera. É nela que as atividades antrópicas exercem a sua maior influência, daí ser também o principal foco das pesquisas de química ambiental atmosférica (Manahan, 1999).

A atmosfera está intimamente ligada com as outras esferas do planeta (biosfera, geosfera, hidrosfera e antroposfera), participando dos chamados ciclos biogeoquímicos (Figura 1.1). Dependendo das características regionais, tais como: vegetação, clima, solo, atividades antrópicas, etc., a composição da atmosfera pode ser diferenciada.

A crescente atividade antrópica vem causando aumento substancial de espécies traço e inserindo outras inexistentes no ambiente. Determinar a natureza e quantidade dessas espécies químicas e compreender seu transporte e suas transformações têm se tornado um desafio constante, gerando considerável volume de pesquisas.

Satisfatoriamente, nota-se uma preocupação crescente nas últimas décadas com a proteção ambiental. Para dar suporte técnico às decisões políticas no controle estratégico da poluição são necessárias pesquisas em laboratório, de campo, bem como sistemas de modelagem. A química analítica tem papel crucial na elaboração de estratégias de controle da poluição. Assim assume grande importância o desenvolvimento de metodologias analíticas de coleta e determinação que ofereçam maior sensibilidade (alguns poluentes relevantes precisam ser monitorados em níveis de parte por trilhão) e seletividade, melhor resolução temporal, menor custo, maior robustez para o trabalho em campo e facilidade de determinação simultânea de várias espécies.

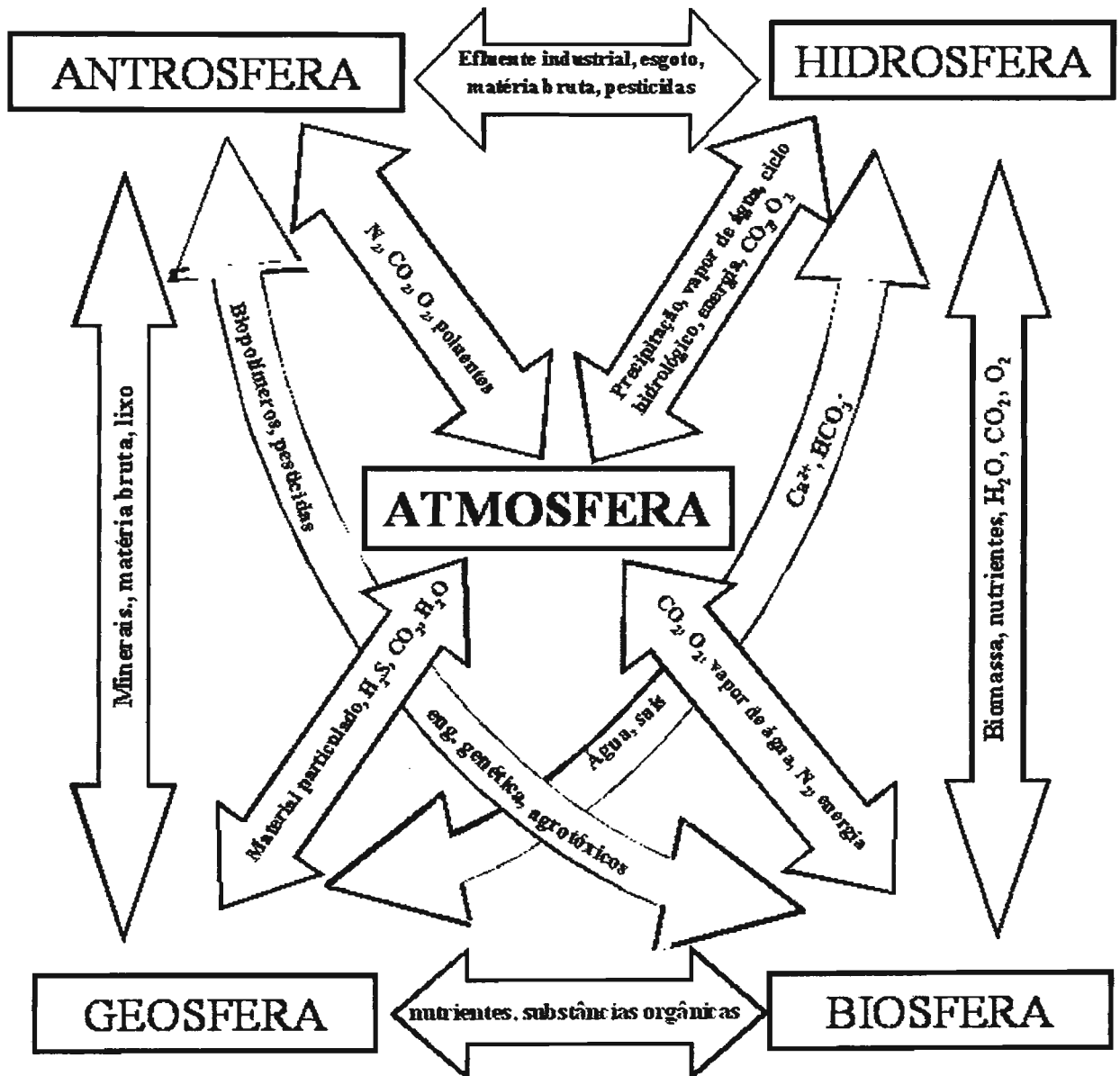


Figura 1.1 Representação entre das interações a atmosfera e as outras “esferas” do planeta (adaptado de Manahan, 1999).

1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Junto aos principais gases que compõe a atmosfera, existem milhares de outros compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) em menores concentrações distribuídos nas fases líquida e gasosa ou no material particulado. Quando esses compostos encontrados no ar apresentam níveis de concentração que os tornam impróprios ou nocivos à saúde humana, aos animais ou vegetais e danosos aos materiais, são considerados poluentes atmosféricos (Seinfeld, 1986).

A preocupação com a qualidade do ar já se fazia notar com as pesquisas sobre a chuva ácida, que tiveram início no século XVII e pesquisas com ozônio e o efeito estufa, que vem sendo feitas há algumas décadas (Kowalok, 1993).

No cenário global, há reconhecimento de que as emissões descontroladas de poluentes na atmosfera não possuem fronteiras, ultrapassam a escala regional, e podem desencadear mudanças globais. Nesse contexto, programas de pesquisa ampla têm sido gerados como o International Geosphere Biosphere Program (IGBP), bem como conferências mundiais da ONU (Conferência do Rio, em 1992), Convenções do Clima, realizadas no Rio de Janeiro (1992), Berlim (1995), em Kioto (1997), Buenos Aires (1998) e a Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável em Johannesburgo (2002), que propiciaram grandes avanços na conscientização ambiental, porém com sérios impasses e tímidos avanços práticos na adoção de acordos internacionais de limitação de emissões (O Estado de São Paulo, 1998; Rio+10, 2002).

Usualmente os principais poluentes atmosféricos são classificados de acordo com os seguintes grupos (CETESB, 1994 e 1995):

- Compostos de enxofre (SO_2 , SO_3 , H_2S , sulfitos);
- Compostos de nitrogênio (NO , NO_2 , NH_3 , HNO_2 , nitratos);
- Compostos orgânicos (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos);
- Monóxido e dióxido de carbono;
- Compostos halogenados (HCl , HF , cloretos, fluoretos);
- Material particulado;
- Oxidantes fotoquímicos (O_3 , nitrato de peroxiacetila, etc.).

Vários compostos químicos são emitidos para a atmosfera por processos naturais como:

- Atividade bacteriana em solos (N_2O , NO);
- Atividades bacterianas sob condições anaeróbicas (NH_3 , H_2S e CH_4);
- Vulcões (SO_2 , CO);
- Oceanos (dimetil sulfeto, etc.);
- Descargas elétricas (NO , N_2O , NO_2 , O_3);
- Vegetação (hidrocarbonetos, etc.).

Entre as fontes antrópicas emissoras de poluentes destacam-se os veículos automotores, calefação e produção de energia pela queima de carvão e combustíveis fósseis e em segundo plano, as emissões industriais, com destaque para as indústrias de fertilizantes, de papel, de produtos químicos diversos, refinarias de petróleo, fundições, etc. (Seinfeld, 1986; Manahan, 1999). A Tabela 1.1.1 apresenta a porcentagem relativa em volume e os principais processos de remoção de algumas dessas espécies químicas traço presentes na atmosfera (Manahan, 1999).

O material particulado ou aerossol atmosférico não tem composição química definida, podendo ser composto por várias espécies químicas orgânicas e inorgânicas, em estado sólido e/ou líquido (Seinfeld, 1986; Souza, 1998). Usualmente o material particulado no ar é classificado como tal

quando seu diâmetro aerodinâmico é inferior a 100 μm e, em apresentando diâmetro inferior a 10 μm , as partículas são consideradas inaláveis.

Os poluentes são classificados em dois grupos: poluentes primários emitidos diretamente pelas fontes antrópicas ou naturais e os poluentes secundários, que resultam de reações químicas do poluentes primários com outros compostos da atmosfera, inclusive os oxidantes fotoquímicos (Tabela 1.1.2) (Seinfeld, 1986; CETSB 1996).

Tabela 1.1.1 Porcentagem relativa em volume e os principais processos de remoção de algumas dessas espécies químicas traço presentes na atmosfera (Manahan, 1999).

<i>Espécies Química</i>	<i>Volume %</i>	<i>Fontes</i>	<i>Processos de Remoção</i>
CH ₄	1,6 x 10 ⁻⁴	Biogênica	Fotoquímica
CO	1,2 x 10 ⁻⁵	Fotoquímica, antrópica	Fotoquímica
N ₂ O	3 x 10 ⁻⁵	Biogênica	Fotoquímica
NO _x	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁶	Fotoquímica, antrópica	Fotoquímica
HNO ₃	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	Fotoquímica	Precipitação
NH ₃	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁷	Biogênica	Fotoquímica, precipitação
H ₂	5 x 10 ⁻⁵	Biogênica, Fotoquímica	Fotoquímica
H ₂ O ₂	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁶	Fotoquímica	Precipitação
HO [•]	10 ⁻¹³ -10 ⁻¹⁰	Fotoquímica	Fotoquímica
HO ₂ [•]	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁹	Fotoquímica	Fotoquímica
H ₂ CO	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁷	Fotoquímica	Fotoquímica
CS ₂	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Antrópica, biogênica	Fotoquímica
OCS	10 ⁻⁸	Antrópica, biogênica, fotoquímica	Fotoquímica
SO ₂	2 x 10 ⁻⁸	Antrópica, fotoquímica, vulcânica	Fotoquímica, precipitação
CCl ₂ F ₂	2,8 x 10 ⁻⁵	Antrópica	Fotoquímica
H ₃ CCCl ₃	10 ⁻⁸	Antrópica	Fotoquímica

Tabela 1.1.2- Principais fontes de poluição do ar e principais poluentes, em região urbana (CETESB, 1995).

Fontes		Poluentes
E s t a c i o n á r i a s	Combustão	Material Particulado Dióxido de Enxofre e Trióxido de Enxofre Monóxido de Carbono, Hidrocarbonetos e Óxidos de Nitrogênio
	Processo Industrial	Material Particulado (fumos, poeiras, névoas)
		Gases — SO ₂ , SO ₃ , HCL, Hidrocarbonetos, Mercaptanas, HF, H ₂ S, NO _x
	Queima de Resíduo Sólido	Material Particulado Gases — SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x
	Outros	Hidrocarbonetos, Material Particulado
Móveis	Veículos Gasolina/Diesel, Alcool, Aviões, Motocicletas, Barcos, Locomotivas etc.	Material Particulado, Monóxido de Carbono, óxidos de Enxofre, óxidos de Nitrogênio, Hidrocarbonetos, Aldeídos, Ácidos Orgânicos
	Naturais	Material Particulado — Poeiras Gases — SO ₂ , H ₂ S, CO, NO, NO ₂ , Hidrocarbonetos
	Reações Químicas na Atmosfera Ex: Hidrocarbonetos + óxidos de nitrogenio (luz solar)	Poluentes Secundários — O ₃ , Aldeídos, Ácidos Orgânicos, Nitratos, Orgânicos, Aerossol Fotoquímico etc.

Comumente, os poluentes mais comuns tais como: dióxido de enxofre (SO_2), material particulado, monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos (O_3 , PAN, etc.), hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio (NO , NO_2) são utilizados como parâmetros de definição da qualidade do ar, sendo que vários deles apresentam efeitos danosos à saúde humana ou ao meio ambiente (Derísio, 1992).

Como exemplo dos danos à saúde humana, causados por poluentes primários e secundários pode-se citar:

- dióxido de enxofre - os efeitos nocivos à saúde estão associados à sua solubilidade na parede do aparelho respiratório causando infecções e agravando doenças respiratórias; se absorvido em partículas, pode ser conduzido aos alvéolos pulmonares podendo causar danos aos tecidos dos pulmões.
- monóxido de carbono - está associado à capacidade de transporte do oxigênio pelo sangue, sendo sua afinidade pela hemoglobina 210 vezes maior do que o O_2 , forma-se a carboxihemoglobina, diminuindo a capacidade do sangue de transportar O_2 .
- material particulado - aumento dos efeitos fisiológicos dos gases irritantes, presença nas partículas de substâncias minerais, que possuem propriedades tóxicas e presença de compostos orgânicos, que podem ser carcinogênicos e mutagênicos.
- oxidantes fotoquímicos (O_3 , PAN, formaldeído, acroleína, acetaldeído, etc.) - irritação dos olhos, redução da capacidade pulmonar e agravamento de doenças respiratórias, danos à estrutura pulmonar, menor resistência a infecções respiratórias.

- óxidos de nitrogênio - NO_2 , devido a sua baixa solubilidade pode penetrar profundamente no sistema respiratório e formar nitrosaminas que são carcinogênicas.
- hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - apresentam graus variáveis de carcinogenicidade e mutagenicidade.

O crescente aumento dos números de “alertas” difundidos por pesquisadores sobre os impactos ambientais gerados pela poluição, diagnosticados por pesquisas recentes, atribuídos ao aumento na concentração de CO_2 (efeito estufa), diminuição da camada de O_3 , do aumento de acidez das chuvas (chuva ácida) entre outros, torna-se crucial a elaboração de estratégias no combate a emissão de poluentes para a atmosfera. Assim, necessita-se de aprofundamento nas pesquisas para que se possam elucidar as complexas etapas por que passam os poluentes; desde sua emissão até a remoção, bem como, o monitoramento dos vários poluentes para analisar a qualidade do ar e prever os impactos sobre a saúde humana e ambiental.

1.2 OXIDANTES FOTOQUÍMICOS

A preocupação com a qualidade do ar em áreas urbanas já se fazia notar há séculos. Em plena idade média, relatos relacionaram a queima de carvão com a poluição do ar (Brimblecombe, 1976; Levine, 1985).

Segundo Levine (1985), as espécies químicas traço na atmosfera puderam ser determinadas com confiança com os progressos desenvolvidos na instrumentação analítica que ocorreram a partir de 1930. Inúmeros gases traço foram identificados em áreas urbanas até meados de 1950, porém as relações dessas espécies químicas com reações fotoquímicas ainda não eram estabelecidas. Poucos anos após, Haagen-Smit (1952) demonstrou que O_3 e outros oxidantes originavam-se de reações envolvendo NO_2 e compostos

orgânicos em presença de luz solar. Posteriormente, Levy (1971) reconheceu o papel do radical hidroxila (OH^*) no conjunto das reações fotoquímicas dos poluentes atmosféricos, uma vez que apenas as reações com O_3 eram insuficientes para explicar as reações fotoquímicas entre as espécies emitidas e os produtos formados. Paralelamente, a partir da década de 60, as pesquisas passaram a dar mais importância às interações da fase gasosa com a fase líquida e com o material particulado presente na atmosfera, buscando elucidar a formação da “chuva ácida” e dos seus efeitos sobre o meio ambiente.

Desta forma, os estudos sobre as espécies químicas e os processos que as envolvem na atmosfera passaram a envolver tanto a fase gasosa quanto a fase líquida da atmosfera, sendo que os estudos com a fase líquida de forma mais abrangente ocorreram nas décadas 60 e 70, gerando um grande número de trabalhos sobre a “chuva ácida”

A poluição atmosférica causada por oxidantes fotoquímicos é usualmente denominada de “smog fotoquímico”. A denominação genérica de oxidantes fotoquímicos é atribuída a um grupo específico de espécies químicas oxidantes originadas das reações entre compostos orgânicos e principalmente óxidos de nitrogênio, na fase gasosa da atmosfera, sob efeito da radiação solar (Seinfeld, 1986; Cardoso, 1997; EPA, 2003; Dodge, 2000; Atkinson, 2000).

No “smog fotoquímico”, o ozônio é encontrado em maior proporção, sendo assim utilizado para caracterizar a poluição fotoquímica e como parâmetro em análises comparativas de outros eventos fotoquímicos. As concentrações de ozônio na baixa troposfera são consideradas adequadas quando em níveis inferiores a 0,064 ppm, moderadas de 0,065 a 0,085 ppm e de forma geral inadequadas acima de 0,085 ppm (EPA, 2003).

A presença dos oxidantes fotoquímicos como poluentes atmosféricos ficou evidenciada a partir de 1944 através de pesquisas relacionadas aos

danos causados pela poluição à vegetação em Los Angeles. Esses oxidantes fazem parte e também são precursores dos poluentes secundários (formados através de reações químicas entre poluentes primários e espécies naturais na atmosfera). Nocivos à saúde humana, podem causar desde irritações nos olhos, redução da capacidade pulmonar a danos na estrutura pulmonar (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

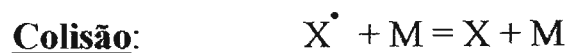
A principal fonte de poluentes precursores do O₃ em ambientes urbanos são os hidrocarbonetos e os NO_x provenientes principalmente da queima de combustível por veículos automotores. Assim, pode-se reduzir a concentração dos oxidantes fotoquímicos na atmosfera diminuindo as emissões de seus precursores: óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos.

A formação dos oxidantes fotoquímicos ocorre na atmosfera através de reações fotoquímicas pela absorção de um fóton por uma molécula, íon, átomo ou radical (Levine, 1985, Cardoso, 1997). São de tipo:



onde X* é o estado excitado da espécie X, h é a constante de Planck e ν é a frequência de radiação. O produto hν determina a energia do fóton recebido.

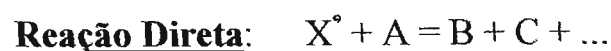
Após a absorção, podem ocorrer os processos de colisão, fluorescência, reações diretas e dissociação, representados por⁽¹¹⁾:



X* retorna ao estado fundamental após colidir com a espécie M.



X* emite o fóton absorvido e retorna ao estado fundamental



X* reage com A e são formados os produtos B e C .



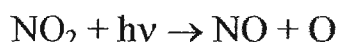
X^\bullet se dissocia, formando outras espécies químicas. Dentre os tipos de reações fotoquímicas a dissociação é a mais importante na formação de poluentes fotoquímicos por ser a principal fonte de radicais. São também chamados de fotólise ou fotodissociação.

Na troposfera, o ozônio é formado a partir de reações entre oxigênio molecular e atômico:



onde M é uma espécie química, por exemplo N_2 , que participa da reação sem apresentar alterações persistentes.

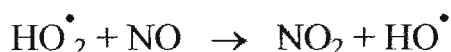
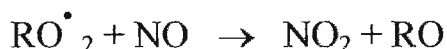
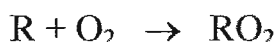
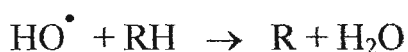
Em regiões com emissões antropogênicas, a principal fonte de oxigênio atômico é a fotólise do NO_2 pela radiação solar.



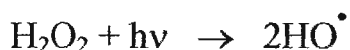
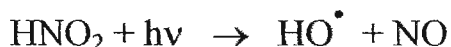
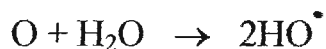
Porém, devido a alta velocidade da reação entre O_3 e NO o O_3 é rapidamente consumido:



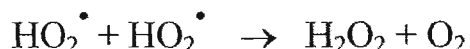
Contudo, em atmosferas poluídas, outras reações fotoquímicas são capazes de gerar NO_2 e conseqüentemente O_3 . Entre elas, a mais abundante é a conversão de NO em NO_2 através das reações entre o radical livre hidroxila (OH^\bullet) e os hidrocarbonetos (RH):



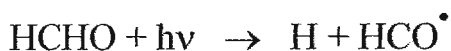
O radical livre hidroxila pode ser formado a partir da fotólise de O_3 , HNO_2 e H_2O_2 (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).



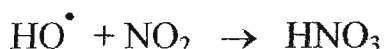
O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), principal oxidante de HSO_3^- à H_2SO_4 na fase líquida da atmosfera, resulta do desproporcionamento de radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet).



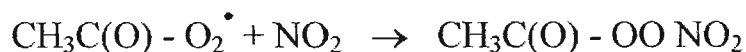
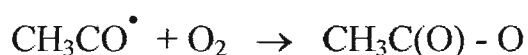
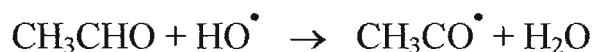
Por sua vez, o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) é produto da fotólise de aldeídos, principalmente o formaldeído:



Preferencialmente, na fase gasosa da atmosfera o radical hidroxila (HO^\bullet) pode reagir com NO_2 , formando o HNO_3 :



Através das reações do acetaldeído e HO[•] em presença de NO₂ e O₂, ocorre a formação do nitrato de peroxiacetila (PAN) (Baird, 1995):



A dependência entre as espécies que compõe o smog fotoquímico e a intensidade da luz solar fica evidenciada na Figura 1.2.1.

A Figura 1.2.2, apresenta as principais reações fotoquímicas envolvendo a formação de poluentes como PAN, O₃, HNO₃ e NO₂ (Rocha, F.R., 1999).

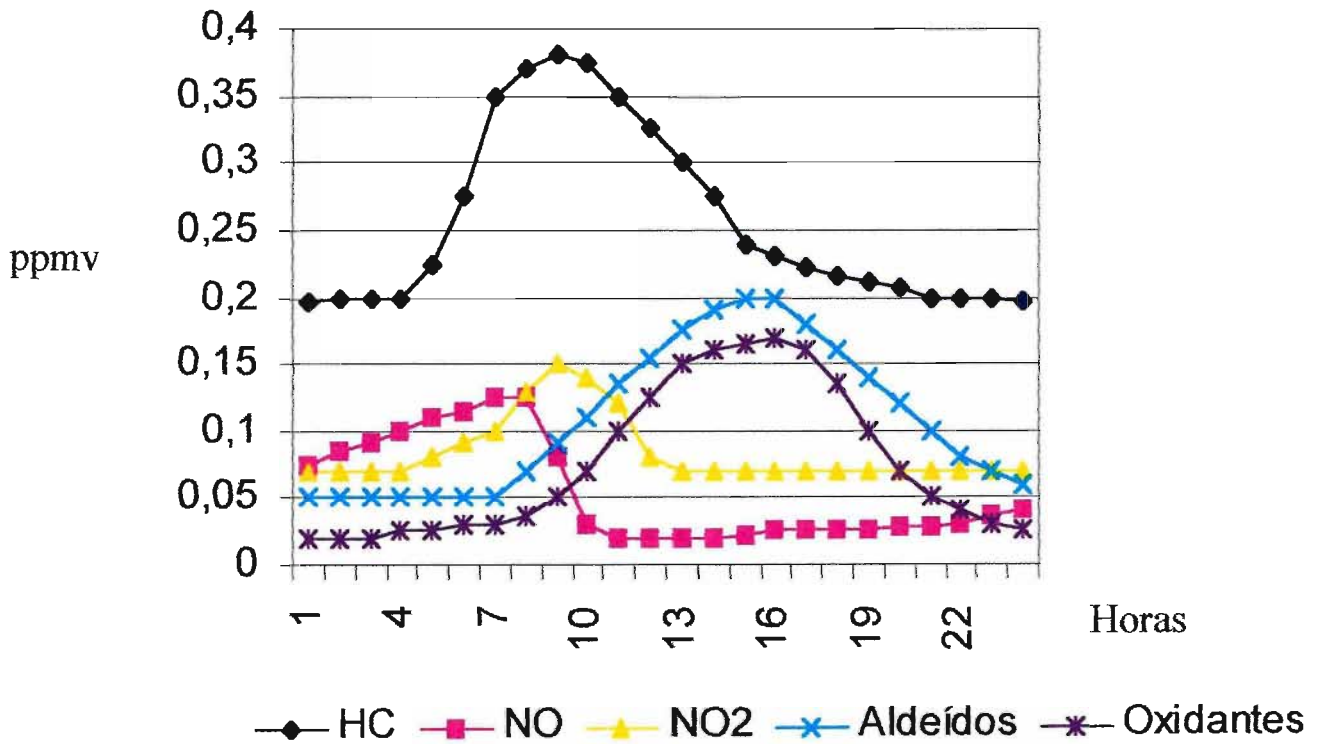


Figura 1.2.1 Gráfico de algumas espécies químicas presentes no smog fotoquímico, em função de um período de 24h (Manahan, 1999).

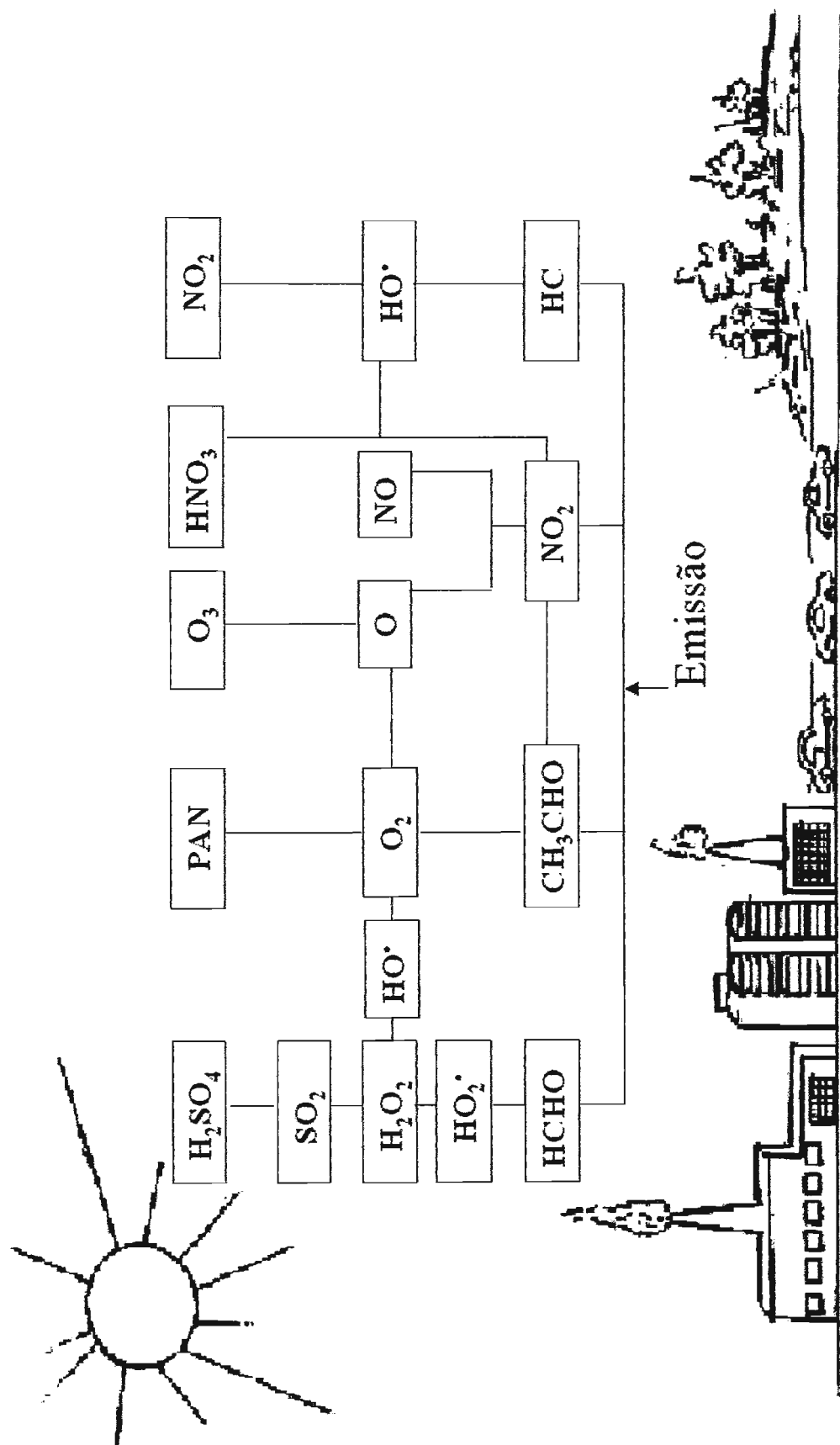


Figura 1.2.2 Principais reações envolvendo espécies químicas presentes no smog fotoquímico, tais como: HCHO , H_2O_2 , O_3 , PAN , NO_2 , etc.

1.3 REMOÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Os poluentes na atmosfera podem ser removidos por três formas distintas: processos físicos, reações químicas e atividades biológicas (Segundo, 1997; Seinfeld, 1986).

A remoção por processos físicos ocorre pela deposição seca e/ou deposição úmida. A deposição seca se caracteriza pela sedimentação gravitacional e pela sorção física ou química dos poluentes através de processos difusionais em superfícies como solo, águas e vegetações; predomina nas regiões próximas das fontes emissoras de poluentes (Sehmel, 1980; Voldner *et al.*, 1986). A sedimentação gravitacional é eficiente para partículas com diâmetro maior do que $10\mu\text{m}$ (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

De maneira geral, em regiões urbanas com acentuadas atividades antrópicas a deposição seca acaba prevalecendo como principal mecanismo de remoção de poluentes, enquanto em regiões rurais costuma haver alternância de domínio da deposição seca ou úmida dependendo do regime de chuvas. Ainda, em regiões remotas onde não há atividades antrópicas, a deposição úmida tende a prevalecer como processo de remoção (Keuken, 1989).

A deposição úmida pode dar-se na forma de chuva, neblina, neve, granizo e garoa. Na chuva, pode-se distinguir dois processos o “rainout” e o “washout”. O “rainout” consiste em chuva decorrente de nuvens em cuja gênese o material particulado serviu de núcleo primário de condensação ou nuvens que absorveram gases ou apresentaram impactação com material particulado. Já o “washout” consiste no arraste dos poluentes (gasosos e material particulado) durante a queda das gotas de chuva (Mohnen, 1988; Charson *et al.*, 1983). A deposição úmida é mais eficiente na remoção de

espécies gasosas solúveis em água, se bem que material particulado pode ser removido por impactação ou quando este funciona como núcleo primário de condensação das gotas.

O tempo de “vida” de uma espécie química na atmosfera depende do processo global de emissão/transporte/transformação/remoção situando-se, tipicamente, entre frações de segundos e vários anos (Seinfeld, 1986; Gauri *et al.*, 1983). O transporte dos poluentes, dependendo das condições meteorológicas e da altura das emissões dos poluentes pode alcançar alguns quilômetros no sentido vertical e algumas centenas de quilômetros no sentido horizontal (Levine *et al.*, 1982; Gaffney *et al.*, 1987). Durante o transporte uma significativa parte dos gases emitidos passa a formar aerossóis através de reações químicas na atmosfera e posterior condensação (Whitby, 1978).

As transformações químicas na atmosfera envolvem oxidações nas fases líquida e gasosa e reações fotoquímicas, muitas vezes favorecendo a remoção de espécies que teriam um tempo de “vida” maior na atmosfera, caso não participassem de processos reativos. Serve como exemplo o SO₂ que tem tempo de vida de 1 a 2 dias na atmosfera; se for oxidado a ácido sulfúrico, na fase líquida ou na formação de aerossóis, pode ser removido com maior rapidez da atmosfera (Schwartz, 1989).

A remoção úmida de poluentes da atmosfera gera o fenômeno que ficou conhecido como deposição ácida, responsável por diversos danos aos organismos vivos, ao meio ambiente de forma geral e aos materiais (Ulrich, 1984; Johnson *et al.*, 1983, Camuffo *et al.*, 1983, Cowling, 1982; Acid Rain, 1983). Na Figura 1.3.1, estão resumidos alguns processos globais que envolvem desde a emissão, o transporte e a remoção de poluentes da atmosfera.

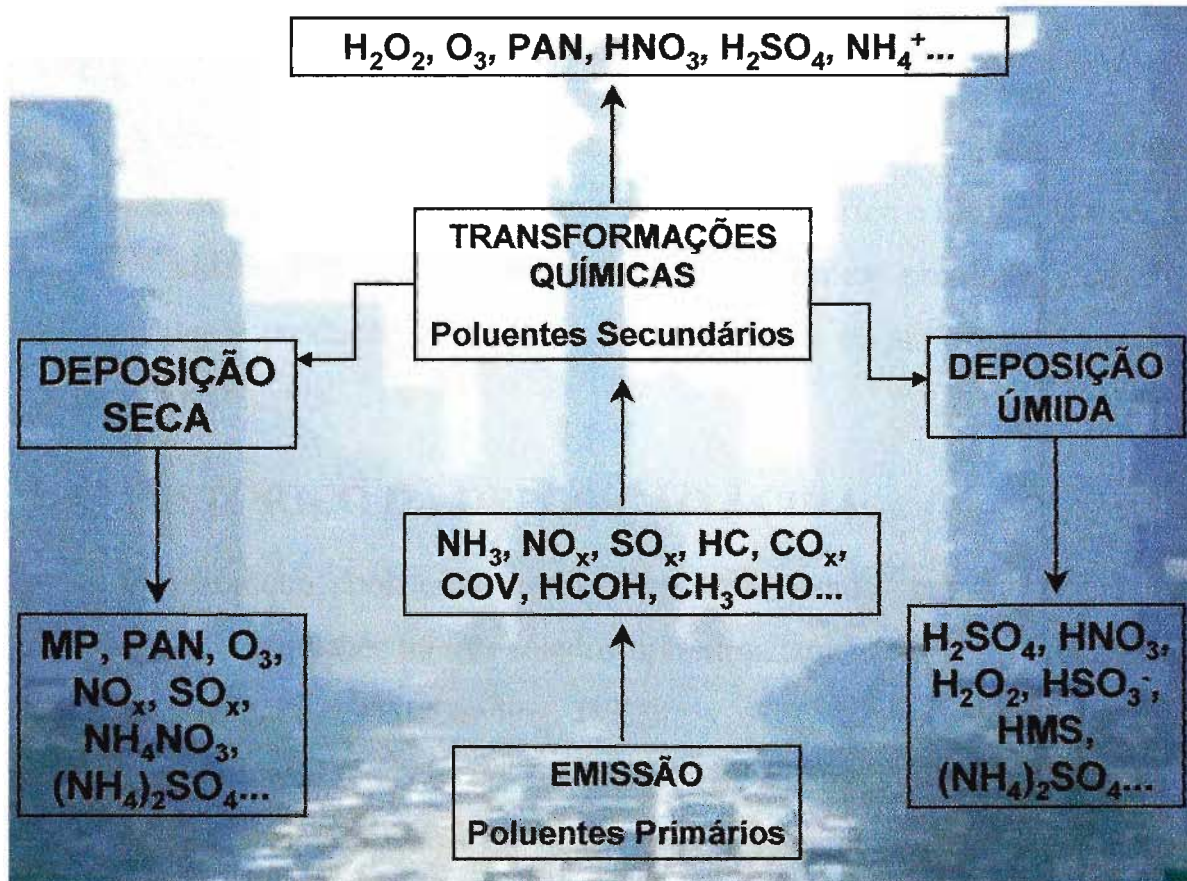


Figura 1.3.1 Emissão e remoção de alguns poluentes primários e secundários da atmosfera.

1.4 CHUVA ÁCIDA

Na ausência de emissões antrópicas e de atividades naturais como vulcões, as precipitações úmidas em regiões remotas, apresentam pH em torno de 5,6. Essa acidez natural é devida ao equilíbrio de água de chuva com o CO₂ atmosférico (pressão parcial de 0,00035 atm a 25°C) (Charlson *et al.*, 1982).

A chuva ácida ou deposição ácida tem sido alvo de inúmeros estudos, quanto ao seu pH, condutividade, teor de ácidos sulfúrico e nítrico, bem como a complexidade e diversidade das substâncias químicas presentes, que estão relacionadas à produção de oxidantes fotoquímicos na atmosfera e remoção de espécies solúveis.

1.4.1 HISTÓRICO DA DEPOSIÇÃO ÁCIDA

O fenômeno conhecido como “Deposição Ácida” tem sido objeto de estudos e preocupações há três séculos aproximadamente (Bribblecombe *et al.*, 1982; Bribblecombe, 1987; Cowling, 1982).

Na segunda metade do século XVII na Inglaterra, pesquisadores observaram os efeitos causados pelas emissões de poluentes industriais na vegetação e na saúde humana; iniciando uma série de trabalhos sobre deposição ácida que se desencadearam nos próximos séculos (Smith, 1872; Segundo, 1997; Keuken, 1989). Nestes estudos iniciais, a poluição da atmosfera foi relacionada com a queima de carvão como fonte de energia industrial e aquecimento doméstico.

A observação dos drásticos efeitos da deposição ácida, levou pesquisadores a estudos sistemáticos sobre poluição no século XIX, com medições de precipitações ocorridas na Alemanha, Inglaterra e França. Cabe ressaltar, que os estudos da deposição ácida também investigavam uma

possível relação entre a fertilização do solo e os compostos de nitrogênio, presentes na deposição ácida oriundos da atmosfera. Posteriormente, os estudos com a chuva ácida foram redirecionados, objetivando-se a caracterização da poluição do ar. Ainda nesse século, o termo “Chuva Ácida” é empregado pioneiramente por Smith (1872) na Inglaterra em seu livro, no qual caracteriza o fenômeno (Segundo 1997; Smith, 1872). Na Alemanha, observou-se o declínio das florestas próximas às indústrias metalúrgicas (fundições), onde os danos a vegetação foram atribuídos a presença de SO₂ nos estômatos das plantas mediante umidade, provenientes da deposição ácida (Keuken, 1989; Ulrich, B., 1984).

Após a II Guerra Mundial houve substancial aumento na produção de energia e alimentos, paralelamente ao desenvolvimento econômico, o que levou a um acréscimo significativo nas emissões de poluentes. Dentre os poluentes emitidos, o SO₂ é de particular importância por ter sido apontado como um dos principais responsáveis pela chuva ácida. Estudos em regiões remotas no Ártico Canadense mostraram um aumento da acidez de cerca de 75% no período entre 1956 e 1977 em relação a primeira metade do século (Barrie *et al.*, 1985). Considera-se como fator principal a esse aumento da acidez, o transporte a longa distância da poluição do ar oriundos de regiões industrializadas para outras remotas.

No continente Europeu, em função do aumento das atividades agrícolas, estima-se que a concentração de amônia na atmosfera dobrou entre 1870 e 1980 (Asman, 1988).

A observação da acidificação de lagos nos países escandinavos e na América do Norte deu início a uma série de pesquisas relacionadas a deposição ácida (Likens *et al.*, 1974; Oden, 1968). Na Europa e na América do Norte, redes de monitoramento em grande escala foram implantadas na década de 50 para medições de poluentes tanto na fase gasosa da atmosfera

quanto na fase líquida (Rossby *et al.*, 1955; Ottar, 1978; Vermeulen, 1978; Baker *et al.*, 1981; Barrie *et al.*, 1984).

No Brasil, os estudos sobre a composição química da atmosfera foram enfatizados na década de 80 (Orsini *et al.*, 1986; Ferreira e Moreira – Nordemann, 1984; Haag, 1985; Forti *et al.*, 1988). Porém, ainda não existe rede de monitoramento estabelecida, os estudos sobre poluição atmosférica concentram-se nos esforços de alguns pesquisadores. Na região de São Paulo, principal pólo econômico do país, a CETESB vem desde 1976 intensificando esforços pra a melhoria da qualidade do ar através do monitoramento dos principais poluentes urbanos e de ações preventivas. Dentre as conseqüências, registrou-se uma sensível redução do SO₂, desde a década de 80, mantendo-se atualmente abaixo dos limites permitidos (CETESB, 1997).

1.4.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE CHUVA ÁCIDA

A chuva contribui na remoção de muitos poluentes da troposfera. Desta forma, a composição da água da chuva depende das emissões e das condições meteorológicas, tais como, a direção dos ventos, o fluxo da chuva, diferenças sazonais, massas de ar continentais e marítimas, etc. Os impactos ambientais ocasionados pela chuva poluída, usualmente designada de chuva ácida, são significativos em diversas regiões do planeta, razão pela qual foram estabelecidos programas de pesquisa, monitoramento e redução nas emissões.

Em regiões submetidas à interferência humana, o aumento da acidez deve-se principalmente pelo teor de ácidos sulfúrico, nítrico, carboxílicos e outros de menor impacto. Esses poluentes têm como principais precursores os óxidos de nitrogênio e de enxofre, hidrocarbonetos e compostos com grupo carbonila, podendo ser formados tanto em reações na fase gasosa quanto na

fase heterogênea da atmosfera (Cowling, 1982; Gatz, 1991; Losno *et al.*, 1991; Mage *et al.*, 1996).

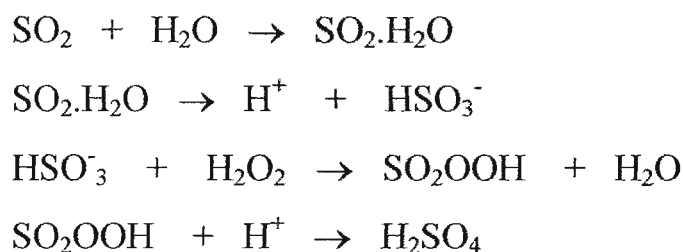
As fontes naturais de NO_x incluem principalmente atividades por microorganismos no solo, queimadas naturais, descargas elétricas na atmosfera, pela oxidação de NH₃ (origem biogênica) por radicais hidroxila (HO•) em fase gasosa. As principais fontes antrópicas de NO_x são as indústrias e veículos automotores, através da combustão de combustível fóssil. Devido à baixa solubilidade do NO₂ em água, este é oxidado a HNO₃ preferencialmente em fase gasosa (Albuquerque, 1993, Galvão, 1996):



Por outro lado, o ácido sulfúrico forma-se predominantemente na presença de umidade e de peróxido de hidrogênio, através da oxidação de SO₂ por H₂O₂ em fase líquida.

As fontes naturais de compostos de enxofre são principalmente: atividades biológicas no solo, pântanos e oceanos; “spray” marinho; vulcões e se apresentam como H₂S, CS₂, OCS, sulfetos orgânicos como (CH₃)₂S e (CH₃)₂S₂ e SO₂ (Cardoso *et al.*, 1992). As principais fontes antrópicas de compostos de enxofre vêm da queima de combustíveis fósseis, na forma de SO₂; as emissões antrópicas contribuem com cerca de 70% comparado com as naturais (Charlson *et al.*, 1982).

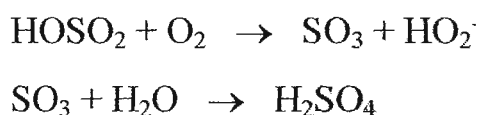
Em atmosferas úmidas o ácido sulfúrico é formado, preferencialmente, na fase aquosa pela oxidação do SO₂ e entre os oxidantes, o H₂O₂ é o de maior importância em pH inferior a 5 (Seinfeld, 1986). A oxidação do SO₂ pelo H₂O₂ em fase líquida ocorre, simplificada (Gunz *et al.*, 1990):



Na fase gasosa, o H_2SO_4 , forma-se principalmente pela oxidação de SO_2 pelo radical hidroxila (HO^\bullet) (Gaffney *et al.*, 1987; Calvert *et al.*, 1978; Stockwell *et al.*, 1983).



a espécie HOSO_2 é oxidada a SO_3 , o qual reage com H_2O para formar H_2SO_4 :



O H_2SO_4 formado pode ser absorvido pelas gotas de água de chuva ou pode reagir com NH_3 , sofrer deposição seca, ou atuar como núcleo de condensação de vapor d'água (Fornaro, 1991). Os ácidos sulfúrico e nítrico, em atmosfera com NH_3 , podem ser neutralizados formando sais de amônio como $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 .

Outra parcela significativa na acidez das águas de chuva é atribuída aos ácidos carboxílicos, responsáveis por 16 a 35% da acidez total, sendo mais abundantes os ácidos fórmico e acético (Souza, 1998).

Os ácidos carboxílicos são emitidos para a atmosfera por fontes antrópicas (queima de combustível fóssil, queimadas provocadas e incineração de matéria orgânica); naturais (biossíntese de bactérias, fungos,

insetos e plantas) e por reações fotoquímicas com poluentes primários (Souza, 1998).

Em regiões densamente urbanizadas e industrializadas, com altas taxas de emissão de óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio, o pH das chuvas ácidas chega a valores inferiores a 4,5 e em regiões críticas pode, ocasionalmente, chegar a 2,0.

Os danos causados pela chuva ácida são abrangentes e atingem desde ecossistemas terrestres e aquáticos a degradações na construção civil (Fornaro, 1991; Graham & Trotman, 1983).

Nos ecossistemas terrestres é importante salientar o declínio de florestas em nações industrializadas e vizinhas (particularmente na Alemanha e em algumas regiões montanhosas dos EUA). Nesse ambiente, as árvores perdem as folhas e os brotos acarretando danos permanentes em seu crescimento e produtividade, principalmente pela perda de nutrientes como cálcio, potássio, magnésio e outros elementos das superfícies das plantas que são deslocados pela deposição ácida, evidenciando o desgaste foliar; também, as lesões necróticas sobre as folhas, bem como a destruição das células epidérmica e a erosão da cutícula, fazem parte desses danos (Graham & Trotman, 1983). Também, são notados os desaparecimentos de líquens e fungos, importantes no papel de decompositores orgânicos.

A redução do pH no solo pela chuva ácida provoca alterações na fertilidade e na produtividade por lixiviar o cálcio e o magnésio, nutrientes importantes para a vegetação. O excesso de H^+ libera, através da troca iônica, metais pesados que estavam em partículas coloidais no solo e em rochas, mesmo em pequenas quantidades esses metais são tóxicos para as plantas, animais e microorganismos, podendo também, afetar os mananciais. Em pH menor do que 5,0 podem ser encontradas concentrações fitotóxicas de metais, com inibição do desenvolvimento de brotos de leguminosas e redução

na atividade bacteriana que fixam o nitrogênio. A quantidade de substâncias húmicas que serve como ligante para os metais, especialmente o alumínio, também é dependente da acidez.

A mobilização do alumínio pela deposição ácida é um fator de modo geral preocupante, podendo causar a intoxicação de vegetais ou determinar alterações das espécies do ecossistema afetado. Diferentemente do Brasil, a mobilização natural do alumínio é pequena na maioria dos solos Europeus, dado tamponamento do solo com calcário. Entretanto, mesmo em solos secos Europeus, como é o caso da Holanda que apresentam de 5 a 10 g de cálcio por quilograma a deposição ácida provocou em 1989 acentuada redução do cálcio (0,3 g por quilograma), um nível muito abaixo da necessidade daquele ecossistema, acarretando a extinção de algumas espécies na região (Atkins, 1997).

Os ecossistemas aquáticos geralmente apresentam pH em torno de 6,0 a 8,0. O aumento da acidez provocou perdas nas populações de peixes em rios e lagos da Escandinávia, América do Norte, Escócia, Inglaterra, etc. Também, são notadas mutações e/ou perdas no fitoplâncton, zooplâncton e animais bentônicos, bem como, desequilíbrio no ciclo de nutrientes, perda dos decompositores de matéria orgânica e diminuição da biodiversidade (Graham & Trotman, 1983).

No Brasil, a deposição ácida nas regiões próximas às cidades de Cubatão e São Paulo tem produzido danos em larga escala em uma das florestas mais complexas e ricas em biodiversidade que se conhece, a Mata Atlântica. A região industrial de Cubatão é uma das mais poluídas do planeta, sendo que a adoção de tecnologias menos poluentes pelas empresas abrandou mas não eliminou o problema, como mostram estudos de caracterização das emissões, do transporte e da deposição dos poluentes posteriores à modernização das indústrias (Klockow *et al.*, 1997), havendo necessidade de

aprofundá-los e de desencadear ações adicionais para minimizar os impactos ambientais e na saúde humana

Na construção civil, ocorre corrosão na maioria dos metais e decomposição de materiais que agregam arenitos ou calcários.

Chuvas alcalinas são menos freqüentes mas podem ocorrer, por exemplo, quando há prevalência de emissões de NH_3 , apresentando pH superior a 7,0.

1.5 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

O crescimento demográfico nas últimas décadas levou a um enorme aglomerado populacional nos centros urbanos. No Brasil, os índices de urbanização foram altos no século passado chegando a 55,9% na década de 70 e 75,6% na década de 90. Na região mais desenvolvida do país, a sudeste, os índices alcançaram 88% em 1991. A concentração populacional e dos processos produtivos, aliados ao desenvolvimento desordenado e falta de conscientização ambiental nos centros urbanos geraram, entre outros graves problemas, altíssimos índices nos níveis de poluição atmosférica.

Dentre as regiões mais prósperas e também mais poluídas do Brasil encontra-se a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), cuja qualidade do ar é determinada pela interação entre as fontes de emissão de poluentes móveis (veículos automotores) e estacionárias (indústrias), pelas condições climáticas e pela topografia da região.

A RMPS localiza-se no Planalto Atlântico, mais especificamente no compartimento rebaixado conhecido como Bacia Sedimentar de São Paulo,

ocupando uma área de aproximadamente 8000 km² com altitudes que variam de 650 a 1200 m.

Como principal pólo econômico do país e um dos maiores conglomerados humanos do mundo (cerca de 18 milhões de habitantes), a RMSP apresenta um dos maiores e mais graves problemas de poluição atmosférica do país. A forte degradação da qualidade do ar da RMSP é causada pelas emissões de poluentes lideradas pela enorme frota de cerca de 6,0 milhões de veículos automotores e em segundo lugar por um parque industrial com mais de 30.000 unidades (CETESB, 2001).

Desta forma, a poluição do ar em São Paulo tem sido objeto de extensivos estudos realizados principalmente por Universidades e órgãos governamentais. Desde a década de 70, a CETESB mantém redes de monitoramento que permitem a medição de poluentes para avaliação da qualidade do ar e a partir de 1976 implementou a “Operação Inverno”, projeto que consistia de ações preventivas e corretivas visando proteger a saúde da população contra episódios agudos da poluição do ar. Entretanto, apesar da importante contribuição na avaliação da qualidade do ar oriunda das análises químicas da deposição úmida, ainda não há redes de monitoramento para a fase líquida da atmosfera (CETESB, 2002).

Segundo a CETESB (2001), atualmente as emissões veiculares são responsáveis por mais de 90% dos aproximadamente 2,7 milhões de toneladas de poluentes lançados anualmente à atmosfera, sendo: 1,7 milhões de toneladas correspondem as emissões de CO, o principal poluente, 390 mil toneladas de NO_x, 395 mil toneladas de hidrocarbonetos, 40 mil toneladas de SO_x e 65 mil toneladas de material particulado. Porém, na década de 70, as indústrias foram as maiores fontes de poluição, principalmente de SO₂ e material particulado.

Com o avanço tecnológico dos motores a explosão, e o uso dos catalisadores nos escapamentos, os veículos automotores novos reduziram significativamente as emissões de poluentes na última década, sendo essa redução de mais de 90% para alguns poluentes. Porém, estima a CETESB que 70% da frota veicular ainda não está ambientalmente adequada e são responsáveis por 76% da poluição atmosférica gerada pelos veículos.

As diretrizes legais para a contenção das emissões de poluentes foram elaboradas pelo Programa Nacional de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). Criado em 1986 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e foi implantado e operacionalizado pela CETESB em nível nacional. Como consequência da implantação desses programas, atualmente a CETESB registrou uma tendência de diminuição dos altos níveis de concentração de monóxido de carbono, fumaça preta e material particulado, porém em dias desfavoráveis à dispersão, ainda ocorram episódios que excedam os padrões legais de qualidade do ar.

Cabe ressaltar, que processo inverso esteja ocorrendo com O_3 , o qual ultrapassou o limite do padrão da qualidade do ar permitido pelo CONAMA em 78 dias (21,4%) em 2001. Nestas condições desfavoráveis à saúde e ao meio ambiente, restringir as emissões de NO_x e hidrocarbonetos, principais poluentes precursores do O_3 , torna-se imprescindível. Como meta no combate a poluição, espera-se uma diminuição nas emissões veiculares de poluentes com a implantação do PIV (Programa de Inspeção Veicular Ambiental) em 2003 (AmbienteSPa, 2002).

A poluição atmosférica não possui fronteiras, através dos deslocamentos das massas de ar, regiões com altos índices de degradação na qualidade do ar exportam poluentes para outras regiões. Transpondo fronteiras, os danos causados pela poluição atmosférica não ficam restritos

apenas a região emissora, podendo afetar desde municípios vizinhos até regiões em outros continentes.

Segundo estudos multidisciplinares atuais do projeto “Meteorologia e Poluição Atmosférica em São Paulo” desenvolvido em conjunto por pesquisadores da USP do IAG, IQ, IF e IPEN, a RMSP exporta poluentes num raio abrangente de até 400 km de distância. Casos mais drásticos, são de cidades situadas a cerca de 100 km da capital que podem ter sua carga de poluentes acrescida em até 30% proveniente da exportação emitida pela RMSP. Também, em regiões próximas como Cantareira, Jaraguá e Embu as concentrações de O₃ podem chegar a uma concentração 50% maior do que as encontradas no centro de São Paulo. Esse deslocamento de poluentes deve-se principalmente ao fato de que em 70% dos dias do ano os ventos que atingem a RMSP são provenientes da região sudeste (litoral) em direção ao interior de São Paulo (AmbienteSP b, 2002).

Em recentes pesquisas do departamento de Poluição Atmosférica da Faculdade de Medicina da USP, concluiu-se que o risco de morte por doenças respiratórias pode aumentar em até 12% em dias de pico de contaminação do ar e pode aumentar de 25% na procura de atendimento em prontos socorro infantis em dias subseqüentes a ocorrência de elevadas concentrações de poluentes atmosféricos. Também, uma exposição prolongada por meses ou anos, mesmo em níveis relativamente baixos de poluição, pode provocar doenças das vias respiratórias (Conceição, 2001, Pereira, 2001, AmbienteSP c, 2002). Pesquisas realizadas na FM-USP relacionam um maior número de mortes fetais tardias com dias do ano com altos índices de poluição.

Os efeitos da má qualidade do ar da RMSP sobre a saúde da população, acabam tendo reflexos também na produção e na economia da região, ao afastar temporariamente ou definitivamente moradores com problemas de saúde, ou mesmo abreviar a sua vida.

Apesar dos efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana serem alvo de preocupações e pesquisas em todos os grandes centros urbanos e industriais do mundo, as singularidades de cada região determinam a necessidade de estudos e soluções locais.

CAPÍTULO II - JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

2.1 JUSTIFICATIVA

O aumento da acidez na atmosfera, em regiões submetidas à interferência humana, deve-se principalmente aos teores dos ácidos sulfúrico, nítrico, carboxílicos e outros em menor concentração. Esses poluentes têm como principais precursores os óxidos de nitrogênio e de enxofre, hidrocarbonetos e compostos com grupo carbonila, podendo ser formados tanto em reações na fase gasosa quanto na fase heterogênea da atmosfera.

Estudos tem demonstrado que em muitas partes do mundo uma expressiva alteração da composição atmosférica ocorre devido às contribuições antrópicas, causando danos à saúde e ao meio ambiente (Forti *et al.*, 1990 e 1988; Campos *et al.*, 1998; Gatz, 1991; Losno *et al.*, 1991; Galloway *et al.*, 1982; Granat, 1972; Keene *et al.*, 1972).

Em decorrência dos efeitos causados pela deposição ácida, pesquisas são realizadas para melhor compreender os processos de formação dos ácidos na atmosfera, seus precursores, fontes de emissões, bem como as fontes e os processos que envolvam a participação de seus oxidantes.

Como a chuva contribui de forma significativa para a remoção de muitos poluentes da troposfera, sua composição depende diretamente das emissões antrópicas em regiões urbanizadas, das características naturais da região (vegetação, solo, etc) e das condições meteorológicas, tais como, direção do vento, fluxo da chuva, diferenças sazonais, massas de ar continentais e marítimas, etc. Os impactos ambientais ocasionados pela chuva poluída usualmente designada de chuva ácida, são significativos em diversas regiões do planeta, entre as quais, a Região Metropolitana de São Paulo. Comumente, nos estudos que visam a caracterização da precipitação atmosférica, são determinados os ânions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , formiato e acetato)

por cromatografia de íons (CI), os cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+) por CI ou espectrofotometria de absorção ou de emissão atômica, o pH e a condutividade. A eletroforese capilar (CE) vem surgindo como alternativa mais rápida e econômica para análises de cátions e ânions em água de chuva (Fukushi, 1999).

A oxidação dos óxidos de enxofre e nitrogênio ocorre por reações através de vários oxidantes, entre eles: H_2O_2 , O_3 , HO^\bullet , O_2 , etc. Dos vários processos de formação de ácidos atmosféricos, em fase aquosa, a oxidação do SO_2 dissolvido pelo H_2O_2 é considerado o mais significativo, ao menos para amostras ácidas. Desta forma, o peróxido de hidrogênio é um composto importante na acidificação da atmosfera, justificando nos últimos anos um crescente interesse pela sua análise na fase gasosa e líquida da atmosfera (Jackson, 1999; Sauer *et al.*, 1997).

Atualmente existem diversos métodos para determinação de H_2O_2 na fase gasosa da atmosfera, residindo as maiores deficiências na amostragem e no seu interfaceamento com a determinação, de modo a viabilizar análises rápidas, sensíveis, confiáveis e de baixo custo. Cabe ressaltar o método amperométrico em fluxo com eletrodo de platina desenvolvido por Gutz e Klockow (1989) por sua seletividade, rapidez e simplicidade, prescindindo do uso de solventes não aquosos e de rigoroso tamponamento requeridos na determinação de H_2O_2 por quimiluminescência. Porém, por utilizar eletrodo sólido apresenta a desvantagem de, com o decorrer do tempo e do número de análises, ocorrer a inativação parcial do eletrodo. Tal desvantagem foi superada com método em fluxo amperométrico com eletrodo de gota pendente de mercúrio, desenvolvido em dissertação de mestrado por Rocha (1999) e aplicado a amostras de água.

Entre os compostos carbonílicos, formaldeído e acetaldeído, são componentes importantes dentre as espécies químicas que fazem parte dos

poluentes atmosféricos através de emissões diretas e reações fotoquímicas (Carlier *et al.*, 1986, Anderson *et al.*, 1996).

O formaldeído é encontrado na fase líquida da atmosfera em concentrações significativas, podendo alterar a acidez da água de chuva por causar a inibição da oxidação de espécies de S(IV) a ácido sulfúrico, formando hidroximetanossulfonato na reação com HSO_3^- e também ser oxidado a ácido fórmico (Kieber *et al.*, 1999; Sakugawa, 1993). Sua fotólise pode ser uma fonte significativa de H_2O_2 , o qual é o principal oxidante do HSO_3^- (Kieber *et al.*, 1999).

Diversos métodos para análise de compostos carbonílicos no ar podem ser encontrados na literatura (Vairavamurthy *et al.*, 1992; Jianzhen *et al.*, 1995), sendo que a maioria utiliza amostradores nos quais se passa um fluxo de ar por coluna empacotada com um suporte sólido impregnado com um reagente seletivo para esta classe de compostos. Concluída a coleta, os produtos acumulados são eluídos e analisados por técnicas cromatográficas. Dentre estes métodos, o mais frequentemente utilizado na determinação de formaldeído na fase gasosa da atmosfera é o que combina a coleta em cartuchos contendo sílica gel modificada com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) ou sílica gel recoberta de C_{18} e DNPH, com a determinação por cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC) (Kiba *et al.*, 1999; Pires, 1998). Apesar de ser aceito e recomendado internacionalmente, este método não é livre de interferências e problemas operacionais. Na presença de O_3 , há possibilidade de formação de artefatos nos cartuchos impregnados com DNPH, sejam eles de sílica gel, sejam de sílica gel e C_{18} (Arents *et al.*, 1989; Pires, 1998). Além disso, a amostragem tem que ser interrompida em períodos de precipitação úmida ou quando a umidade relativa do ar se aproxima da saturação (ponto de orvalho), devido à condensação no interior do cartucho e alta solubilidade das hidrazonas. Outro problema é o da manipulação de

hidrazinas, uma vez que apresentam potencial carcinogênico, sem falar do uso de volume apreciável de solventes tóxicos como acetonitrila na HPLC.

Os compostos orgânicos também podem contribuir de forma significativa para o aumento de acidez na atmosfera. Dentre os inúmeros compostos orgânicos presentes na atmosfera, os ácidos carboxílicos podem representar aproximadamente 11% desses compostos presentes no aerossol atmosférico e entre 15 a 35% da acidez nas águas de chuva (Keene *et al.*, 1984; Souza, 1998). Dentre os ácidos carboxílicos, os ácidos fórmico e acético são os mais abundantes, tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa da atmosfera. Diversos métodos para análise de compostos carboxílicos na atmosfera encontram-se descritos na literatura que, em sua maioria, utilizam coletores como “impingers”, filtros de fibras ou denuders impregnados com soluções alcalinas e determinação por cromatografia de íons (CI), cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC) e cromatografia a gás (CG), após derivatização.

Um poluente gerado principalmente por emissões biogênicas é amônia, único gás alcalino presente na atmosfera em concentrações significativas e que pode conduzir à neutralização dos ácidos supra-citados formando sais de amônio como $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 e NH_4RCOO com formação de aerossóis (Perrino *et al.*, 1999). Assim, a presença de amônia na atmosfera contribui para diminuição da acidez e em regiões onde suas emissões são acentuadas, podem ocorrer precipitações alcalinas. Também, os métodos de coleta para amônia utilizam tubos de difusão, “impingers” ou filtros, impregnados com soluções ácidas e determinação por CI, colorimetria e eletrodo de íon seletivo.

Na região metropolitana de São Paulo, um número ainda pequeno de trabalhos tem focado esses aspectos, em combinação ou não com o desenvolvimento de instrumentação para coleta de amostras ambientais (Forti

et al., 1990; Fornaro, 1991; Massambani *et al.*, 1994; Martins, 1996; Gutz *et al.*, 1989; Galvão, 1996; Souza *et al.*, 1997; Rocha, 1999).

Devido à complexidade dos processos que promovem a acidificação, responsáveis por danos à saúde e ao meio ambiente, bem como aos materiais, e também à pressão exercida pela sociedade no combate a poluição, a química analítica tem papel decisivo na elaboração de métodos confiáveis para a determinação e a quantificação de espécies químicas poluidoras.

Assim, desenvolver métodos alternativos de amostragem e determinação analítica que possibilitem melhorar seletividade, a sensibilidade e a eficiência, simplificar a construção e manuseio, reduzir os custos permitir medições “on-line” de espécies químicas para as quais ainda não haja soluções ótimas na literatura ou em equipamentos comerciais, constitui importante contribuição para que se possa investigar de forma ampla as questões que envolvam a qualidade do ar e propor estratégias no controle da poluição.

2.2 OBJETIVOS

Como se verá nas revisões bibliográficas introdutórias de vários capítulos, ainda há deficiência de métodos de amostragem para a fase gasosa que possam ser aplicados a várias espécies e que permitam operações prolongadas com boas resoluções.

O primeiro objetivo foi desenvolver metodologias alternativas como coletores difusionais baseados em membranas microporosas (tubos capilares

de polipropileno) que possibilitem a coleta das espécies químicas citadas durante longos períodos e com resolução de uma amostra por hora ou melhor.

Outro objetivo foi investigar a potencialidade da técnica eletroforese capilar em solução livre com detecção condutométrica sem contato na determinação de espécies químicas relacionadas com a acidificação da atmosfera tais como formaldeído, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (ácidos fórmico e acético) e amônia na fase líquida e gasosa – em combinação com o primeiro objetivo, assim como de cátions e ânions majoritários na fase líquida em amostras de chuva recolhidas com coletor automático já operante no laboratório.

Em recente dissertação de mestrado (Rocha, 1999), desenvolveu-se novos métodos analíticos em fluxo para determinação de H_2O_2 , HSO_3^- e hidroximetanossulfonato (HMS) na fase líquida da atmosfera. A extensão da aplicação desses métodos à determinação de H_2O_2 na fase gasosa da atmosfera constituiu um terceiro objetivo, dependente do primeiro, implicando em desenvolver e comparar dispositivos simples e eficientes de amostragem, tais como coletores difusionais explorando as já citadas membranas microporosas e coletores criogênicos.

Como objetivo secundário, verificar a aplicabilidade das metodologias acima a outros tipos de amostras complexas, tais como:

- espécies de S(IV) em vinho a partir de metodologia desenvolvida para análise de HSO_3^- em água de chuva.
- peróxido de hidrogênio como subproduto no tratamento de efluentes por radiação ionizante.

**CAPÍTULO III – DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS
PARA COLETA DE ESPÉCIES QUÍMICAS DE
RELEVÂNCIA AMBIENTAL NA FASE GASOSA DA
ATMOSFERA**

A determinação analítica de espécies químicas que compõe a atmosfera enfrenta grandes desafios para alcançar seus objetivos. Entre eles, podemos citar os baixos níveis de concentração de algumas espécies, variações de concentração em função dos locais e horários de amostragem, sazonalidade e as diferenças de temperaturas e umidade.

Idealmente, as medições de espécies químicas na atmosfera deveriam dispensar o uso de amostradores ou pré-concentradores, possibilitando monitoramento contínuo, mas poucas técnicas e métodos o permitem. Porém, quando as técnicas analíticas não alcançam a sensibilidade requerida para a determinação direta de espécies gasosas de interesse na atmosfera, ou quando os equipamentos não são adequados à operação em campo, não podem prescindir de aparatos de coleta com pré-concentração.

As características e eficiência dos pré-concentradores estão diretamente ligadas às das técnicas analíticas empregadas na determinação da espécie química. De forma geral, um aparato de pré-concentração deve possibilitar uma amostragem que permita uma visão real das variações da concentração da espécie ao longo do tempo, ou seja, possuir curto tempo de amostragem, necessitar de pequeno volume de amostra de ar, ser de fácil manuseio, adaptável ao trabalho de campo, seletivo e de baixo custo operacional.

Usualmente, os amostradores se baseiam na sorção das espécies-traço em soluções absorventes contidas em borbulhadores (“impingers”) ou em sorventes sólidos, impregnados (“denuders”) ou não com reagentes derivatizantes. Ainda, utilizando-se amostradores mantidos em baixas temperaturas, a crioamostragem pode ser uma alternativa vantajosa na coleta de espécies gasosas da atmosfera.

Neste capítulo, serão descritas as metodologias desenvolvidas para coleta de algumas espécies gasosas que participam dos processos de acidificação da atmosfera. Para tanto, desenvolveu-se um coletor por difusão

empregando-se tubos capilares porosos de polipropileno para amostragem de formaldeído, ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácidos fórmico e acético), amônia e peróxido de hidrogênio e um coletor criogênico passivo, de simples construção, para coleta de peróxido de hidrogênio.

Nos capítulos seguintes serão apresentados os novos métodos desenvolvidos para a coleta e determinação analítica para cada uma das espécies químicas acima citadas.

3.1 DESENVOLVIMENTO DE COLETOR POR DIFUSÃO ATRAVÉS DE TUBOS CAPILARES POROSOS DE POLIPROPILENO

Os tubos capilares microporosos de polipropileno (também chamados de filamentos) foram utilizados pela primeira vez em 1990 como trocadores gasosos em pulmões artificiais utilizados durante cirurgias (MEMBRANA, 1990; Lund *et al.*, 2002). Os filamentos mais difundidos são os fabricados pela Akzo Nobel, sob a marca Oxyphan[®]. O Oxyphan[®] é um tubo de boa resistência mecânica, com diâmetro médio de 387 μm e que apresenta alta densidade de poros muito finos ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) distribuídos uniformemente em suas paredes o que lhe proporcionou excelente desempenho no propósito pretendido na área médica. Apesar de haver alusão ao uso de membranas de polipropileno ou de Teflon[®] para propósitos de amostragem gasosa em trabalhos da literatura (Liyuan e Dasgupta, 1992), não existe referência alguma ao uso do Oxyphan[®]. Dadas as características favoráveis deste material, receberá atenção nesta tese no desenvolvimento de um eficiente amostrador de espécies gasosas solúveis, constituído de um feixe de tubos

capilares com paredes microporosas, percolados por solução absorvente adequada à(s) espécie(s) em pauta, após sua difusão através dos poros da membrana hidrófoba (Oxyphan[®]). Como este dispositivo foi utilizado para várias espécies, será brevemente descrito a seguir, ficando os detalhes e particularidades para os capítulos respectivos.

O sistema de coleta de amostras desenvolvido consiste em um tubo de Teflon[®] de 1,5 m de comprimento e 5 mm de diâmetro, dentro do qual foi introduzido um feixe de 12 tubos capilares porosos de polipropileno, como mostra a Figura 3.1.1.

Para formar o feixe, os 12 tubos ocos de polipropileno são unidos com cola de silicone aplicada em pequena extensão nas suas extremidades. A extremidade de entrada do feixe de capilares é alimentada com água deionizada ou solução coletora, impulsionada por bomba peristáltica, sob vazão adequada para cada metodologia de coleta desenvolvida. O volume interno do feixe é da ordem de 0,9 mL.

O tubo externo de Teflon[®] é percorrido, em contra-fluxo, pelo ar a ser amostrado, possibilitando a difusão das espécies químicas da atmosfera para o fluxo coletor. O fluxo de ar foi mantido por aspiração com uma bomba de ar de membrana, do tipo usado para ventilar aquários, com conexão extra para aproveitar a entrada de ar aspirado.

Cabe ressaltar que os microporos do tubo de difusão gasosa filtram aproximadamente 50% do material particulado fino (diâmetro < 2 µm) e praticamente todo material particulado grosso (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986); reduzindo drasticamente a interferência do material particulado no processo de amostragem.

O coletor por difusão foi desenvolvido para amostragem das seguintes espécies gasosas: CH₂O, ácidos orgânicos (fórmico e acético), H₂O₂ e NH₃.

Todas as amostras consideradas ao longo da tese foram coletadas no Instituto de Química-USP Bloco 12 superior, em uma sala adaptada para amostragem de espécies químicas nas fases gasosa e líquida da atmosfera.

Dependendo da espécie química coletada, a amostra era tratada e analisada por técnica de eletroforese capilar ou sistema FIA amperométrico com eletrodo de gota pendente de mercúrio, através de metodologias desenvolvidas neste trabalho, as quais serão apresentadas nos capítulos seguintes.

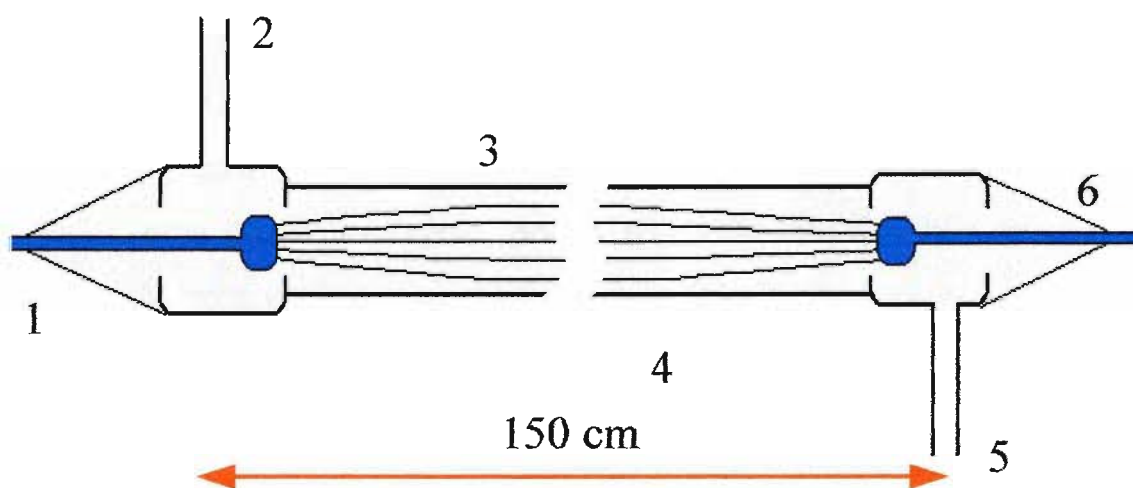


Figura 3.1.1 Coletor por difusão 1- Saída do fluxo coletor de amostras para conexão com o injetor; 2- Entrada do ar aspirado; 3- Tubo de Teflon® (150 cm, diâmetro de 5 mm); 4- Tubos porosos ocios de polipropileno (Oxyphan®) com 387 μm de diâmetro externo e poros de 0,2 μm ; 5- Saída de Ar; 6- Entrada do fluxo coletor de amostras.

3.2 DESENVOLVIMENTO DE CRIOAMOSTRADOR PARA H_2O_2

A coleta de peróxido de hidrogênio em fase aquosa pode ser susceptível à interferência de outras espécies presentes na atmosfera como SO_2 (levando ao consumo de parte do peróxido) ou do O_3 (que poderia aumentar sua concentração). Estudos comparativos entre diferentes métodos, como por exemplo, os efetuados por Staffelbach *et al.* (1995), que envolvem a coleta em fase líquida por difusão com a coleta criogênica, e estudos efetuados por Campos *et al.* (1996), que comparam a coleta criogênica em diferentes temperaturas, auxiliam na discriminação dos problemas de interferência.

A amostragem criogênica de H_2O_2 , na forma em que foi introduzida por Jacob *et al.* (1986) é tida como um dos métodos menos vulneráveis a interferências. O método se baseia no fato experimental de que a razão $H_2O:H_2O_2$ da fase gasosa se mantém praticamente inalterada na fase sólida (gelo coletado), uma grande vantagem, pois a coleta da umidade não precisa ser quantitativa, nem tampouco, conhecida a vazão do ar, bastando dispor da umidade relativa e da temperatura para efetuar os cálculos de concentração na fase gasosa a partir da análise da amostra criogênica descongelada. O equipamento proposto envolve unidade de refrigeração especial para baixas temperaturas com volumoso compressor e condensador alimentando o evaporador, bem como uma bomba de vácuo.

Uma versão simplificada do crioamostrador, utilizando unidade de refrigeração aproveitada de balcões frigoríficos comerciais e prescindindo de bomba de vácuo, substituída por ventilador, foi desenvolvida por Gutz *et al.* (1989).

Nesta tese, desenvolveu-se um dispositivo de crioamostragem ainda mais simples, de funcionamento "passivo", baixo custo, fácil manipulação e apropriado para coletas em campo, por não depender de energia elétrica.

O crioamostrador consiste de um tubo cilíndrico de alumínio revestido de um fino filme de resina epóxi, com 8,7 cm de diâmetro e 16,2 cm de altura, fechado num dos lados, montado com a abertura voltada para cima. O tubo é preenchido com gelo seco e fechado com uma tampa de espuma de poliuretano, provida de duto de escape de CO₂. Este dispositivo é apoiado sobre um tubo de PVC de diâmetro similar, com 30 cm de altura e montado concentricamente dentro de um segundo tubo de PVC com 15 cm de diâmetro e 60 cm de altura, apoiado em 3 pés de 10 cm de altura. Uma tampa com 27 cm de diâmetro, suspensa 3 cm acima do conjunto, evita a entrada de material particulado grosso (Figura 3.2.1).

A superfície externa do cilindro opera em temperatura próxima de -70°C, fazendo com que a umidade do ar congele em sua superfície. O esfriamento do ar provoca aumento da sua densidade, ocasionando um movimento de ar descendente. Desta forma, não há necessidade de dispositivos elétricos para promover a refrigeração ou a circulação de ar.

A amostra congelada é raspada periodicamente da superfície do cilindro de alumínio e acondicionada em frascos plásticos e preservada em "freezer" a -15°C, para serem analisadas em momento oportuno por sistema em fluxo com detecção amperométrica em eletrodo de gota pendente de mercúrio, que será descrito posteriormente.

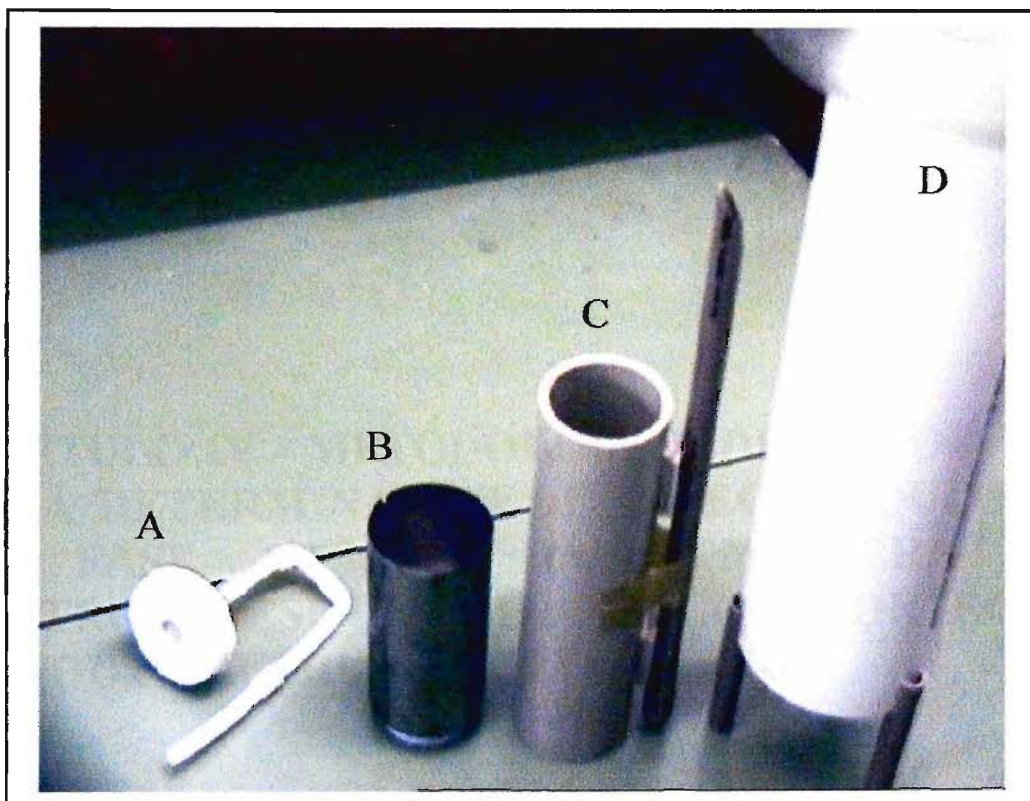


Figura 3.2.1 – Crioamostrador: A – Tampa de espuma de poliuretano provida de duto de escape de CO_2 ; B- Tubo cilíndrico de alumínio revestido de filme de resina epóxi; C- Tubo de PVC com 30 cm de altura; D- Tubo de PVC com 15 cm de diâmetro e 60 cm de altura.

**CAPÍTULO IV - METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS
PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS
NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA POR
ELETROFORESE CAPILAR COM DETECTOR
CONDUTOMÉTRICO SEM CONTATO**

4.1 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO E ÁCIDOS FÓRMICO E ACÉTICO POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECTOR CONDUTOMÉTRICO SEM CONTATO

Vários métodos para análise de compostos carbonílicos e carboxílicos no ar podem ser encontrados na literatura (Vairavamurthy *et al.*, 1992; Sollinger *et al.*, 1992; Jianzhen *et al.*, 1995; Chao-Jung *et al.*, 1998; Zervas *et al.*, 1999), sendo que a maioria utiliza amostradores impregnados com soluções reativas. Desta forma, os produtos gerados, a partir da reação dos compostos carbonílicos e carboxílicos com soluções reativas, são eluídos e analisados por técnicas cromatográficas.

4.1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE FORMALDEÍDO

Dentre os compostos com grupo carbonila, os mais abundantes na atmosfera são formaldeído, acetaldeído e acetona. O formaldeído participa de várias reações, tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa da atmosfera; na temperatura ambiente o formaldeído é um gás incolor, de alta volatilidade e reatividade, extremamente solúvel em água.

Compostos carbonílicos, particularmente aldeídos são tóxicos, provocando irritação nos olhos e nos pulmões (Zhang *et al.*, 1994). Formaldeído e acroleína são suspeitos de serem agentes carcinogênicos e alguns dos compostos secundários formados por aldeídos, especialmente nitratos de peroxiacetila (PAN) e ozônio, são muito nocivos (Carlier *et al.*, 1986; Dodge, 2000).

Entre os compostos carbonílicos, formaldeído e acetaldeído, são componentes importantes dentre as espécies químicas que fazem parte dos poluentes atmosféricos gerados fotoquimicamente. Na literatura, pode-se encontrar vários artigos de revisão sobre os mecanismos através dos quais o formaldeído e acetaldeído são formados na atmosfera (Anderson *et al.*, 1996; Altshuller, 1993; Atkinson, 2000).

Atribui-se a presença de compostos carbonílicos na atmosfera a duas formas de emissão: primária (emissão direta por atividade antrópica ou natural) e secundária (reações fotoquímicas). As fontes naturais de compostos carbonílicos de menor impacto são as emissões biogênicas de plantas e de alguns insetos, sendo a emissão feita por excremento de animais e queimadas as de maior importância. Como fontes antrópicas de compostos carbonílicos temos vários tipos de atividades industriais (petroquímica, plásticos, tintas e vernizes, etc.) e por veículos automotores (Larsen, *et al.*, 1998). De forma geral, todos os compostos orgânicos que são emitidos para a atmosfera podem ser fontes de compostos carbonílicos através de reações fotoquímicas.

A Lei de Henry é usada para descrever o equilíbrio de solubilidade de gases na fase aquosa:

$$[x] = K_x \cdot P_x$$

onde, $[x]$ é a concentração em equilíbrio de x na fase aquosa.

P_x é a pressão parcial de x na fase gasosa.

K_x é a constante da Lei de Henry em $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$

Gases com $K_x > 1000$ são muito solúveis e geralmente são concentrados em fase aquosa, alcançando concentrações relativas muito superiores às que teriam se permanecessem em fase gasosa.

Devido à sua alta solubilidade (Tabela 4.1.1.1) o formaldeído é encontrado na fase líquida da atmosfera em concentrações significativas, podendo alterar a acidez da água de chuva por causar a inibição da oxidação

de espécies de S(IV) a ácido sulfúrico, formando hidroximetanossulfonato na reação com HSO_3^- , em pH adequado, e também ser oxidado a ácido fórmico (Kieber *et al.*, 1999; Sakugawa, 1993). Por outro lado, sua fotólise pode ser uma fonte significativa de H_2O_2 , o qual é o principal oxidante do HSO_3^- (em pH 4 a 7) a ácido sulfúrico (Kieber *et al.*, 1999).

A deposição úmida do CH_2O (mesmo sem reagir) é um eficiente processo de remoção, podendo sua concentração na água de chuva ser aproximadamente três ordens de grandeza maior do que nas águas superficiais (Thompson, 1980; Kieber *et al.*, 1990).

Tabela 4.1.1.1 Valores das constantes de Henry, para alguns compostos, a 25°C.

Composto	Constante de Henry (mol. L ⁻¹ .atm ⁻¹)
Dióxido de Enxofre	1,24
Dióxido de Nitrogênio	1,2 x 10 ⁻²
Ozônio	1,1 x 10 ⁻²
Peróxido de Hidrogênio	7 x 10 ⁴
Peroxiacetilnitrato	3,6
Acetaldeído	15
Formaldeído	6 x 10 ³
Ácido Peracético	480
Metilhidroperóxido	220
Radical HO*	2,5
Radical HO ₂ *	2 x 10 ³
O ₂	1,3 x 10 ⁻³
Ácido Fórmico	5,53 x 10 ³
Ácido Acético	5,50 x 10 ³
Ácido Propiônico	5,71 x 10 ³
Ácido Butírico	4,72 x 10 ³
NH ₃	62
HCl	2,5 x 10 ³
HNO ₃	2,1 x 10 ⁵

Devido a sua toxicidade e ao papel de destaque que o formaldeído apresenta na química da atmosfera, uma grande variedade de métodos foi desenvolvida para sua determinação na fase gasosa, conforme retratam excelentes trabalhos de revisão (Vairavamurthy *et al.*, 1992; Parrish *et al.*, 2000).

Dentre as técnicas espectroscópicas, cabe destacar as que permitem medições “in situ”, tais como: espectroscopia de absorção por diodo laser de tunelamento (Harris *et al.*, 1989; Fried *et al.*, 1997), espectroscopia de fluorescência induzida por laser (Becker *et al.*, 1975; Möhlmann, 1985), entre outras. Essas técnicas são seletivas, não destrutivas e quantitativas. Porém, requerem longos caminhos ópticos e instrumentação complexa de alto custo.

Tradicionalmente, as técnicas colorimétricas são simples e populares e foram estabelecidas há muito tempo, como os métodos do ácido cromotrópico e da pararosanilina. O método de ácido cromotrópico baseia-se na formação de uma cor violeta por reação entre formaldeído e ácido 4,5 dihidroxinaftaleno-2,7 dissulfônico e a amostragem é feita por “impinger” contendo solução reagente, solução de bissulfito ou água (Altshuller *et al.*, 1961), residindo seu maior problema na sensibilidade, requerendo longo tempo de amostragem. Por outro lado, o método da pararosanilina apresenta interferentes como acetaldeído, acroleínas e outros capazes de reagir com HSO_3^- formando adutos, vez que este método utiliza reações entre pararosanilina, bissulfito e formaldeído (Ryles *et al.*, 1965). As condições podem ser adaptadas para permitir ou a determinação de formaldeído ou de SO_2 atmosférico, aceito como método oficial, apesar dos seus conhecidos problemas, que dão ensejo a novos aperfeiçoamentos Dasgupta *et al.* (1980).

Técnicas que utilizam detecção por fluorescência para formaldeído apresentam boa seletividade e se servem de reações bastante específicas como

é o caso do método que envolve a reação de Hantzsch, que ocorre entre acetilacetona, amônia e formaldeído, formando o produto 3,5 diacetyl – 1,4 dihidrolutidina. Essa reação foi introduzida por Nasch (1953), em um método colorimétrico para formaldeído (Zurek *et al.*, 1999; Reche *et al.*, 2000).

Atualmente, para determinação de CH_2O em amostras líquidas ou de ar, um monitor comercial foi desenvolvido utilizando a reação de Hantzsch, atingindo limites de detecção em torno de 2 nmol L^{-1} na fase gasosa (Aero Laser GmbH, 2002).

Também seletiva é a técnica com detecção por fluorescência com derivatização por reações catalisadas por enzimas. Na determinação de formaldeído a enzima formaldeído-dehydrogenase catalisa a reação entre formaldeído e adeninas nucleotídeo beta-nicotinamida (Heikes *et al.*, 1996). Todavia, a conservação das enzimas é, via de regra, um problema, especialmente em trabalhos de campo.

Segundo Parrish *et al.* (2000), várias intercomparações dessas técnicas tem sido relatadas, como por exemplo: Klenidienst *et al.* (1988) comparou algumas técnicas (fluorescência enzimática, espectroscopia de absorção com diodo-laser e técnicas utilizando DNPH como agente derivatizante), amostrando CH_2O em área rural, encontrando concentrações entre 1 a 10 ppbv (partes por bilhão em volume) e boa correlação entre as técnicas; Lawson *et al.* (1990) avaliou técnicas com detecção de fluorescência, fluorescência enzimática e com derivatização DNPH em área urbana, obtendo valores de concentrações entre 4 a 20 ppbv, onde diferenças de resultados entre algumas técnicas chegaram a 25%.

Na década de 70 as técnicas cromatográficas, em conjunto com métodos derivatizantes, passaram a ser largamente utilizadas na detecção de compostos carbonílicos no ar.

Dentre essas, a técnica mais popular é a cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC) com detecção por absorção no ultravioleta com pré-concentração através de reações de derivatização com 2,4 – dinitrofenilhidrazina (DNPH).

A coleta na fase gasosa da atmosfera é uma etapa crucial na determinação de espécies químicas, interferindo principalmente na sensibilidade, mas também na seletividade da metodologia utilizada.

Um método interessante para amostragem de ar é a coleta criogênica, baseada no princípio que espécies solúveis são solidificadas juntamente com o vapor de água. Segundo Vairavamurthy *et al.* (1992), a crioamostragem seguida de derivatização com DNPH para detecção de formaldeído foi usada por Neitzert *et al.* (1981), o qual utilizou um tubo de vidro resfriado com nitrogênio líquido sob vazão de ar de 1L min^{-1} com posterior análise por HPLC.

O uso de derivatização com DNPH para coleta de compostos carbonílicos estende-se a coletores como “impingers”, sorventes sólidos e tubos de difusão.

A primeira aplicação com “microimpinger” para determinação de compostos carbonílicos com DNPH e detecção por HPLC foi o método desenvolvido por Kuwata *et al.* (1979) (appud Vairavamurth *et al.* 1992).

Na coleta com “impinger” pode ocorrer evaporação da solução coletada submetida a fluxos altos de ar ou longos períodos de amostragem. Essa desvantagem pode ser contornada usando-se sorventes sólidos, além de apresentar maior sensibilidade do que os “impingers” (Vairavamurth *et al.* 1992; Schlitt, H., 1997).

Sorventes sólidos geralmente são impregnados com DNPH, encontrados comercialmente como filtros de fibra de vidro, sílica gel Sep-Pack, Florisil, Carbopack e C_{18} .

Cartuchos de sílica gel impregnados com DNPH foram inicialmente empregados por Beasley *et al.* (1980). Posteriormente, Arnts *et al.* (1989) demonstraram a interferência negativa causada por O₃ em coletas com cartuchos de sílica gel (Vairavamurth *et al.* 1992).

Cartuchos de C₁₈ (octadecilsilano-sílica) com características apolares e hidrofóbicas (sílica gel e Florisil são hidrófilos), foram introduzidos por Kuwata *et al.* (1983) para determinação de compostos carbonílicos com DNPH.

Lipari *et al.* (1985) utilizaram Cartuchos de Florisil (silicato de magnésio), produzido pela Floridian Company, para determinar formaldeído em ar e exaustão de veículos.

Esses métodos que utilizam sorção em sorventes sólidos necessitam do uso de filtros para retenção do material particulado. O uso de filtros pode acarretar reações ou evaporação de espécies presentes no material particulado retido, principalmente em dias com temperaturas elevadas.

Para contornar o problema, pode-se recorrer ao uso de tubos de difusão impregnados com soluções derivatizantes (“denuders”).

De forma resumida os tubos de difusão (“diffusion denuders”) consistem em tubos com paredes impregnadas por solução absorvente que são percorridos por fluxo de ar. Devido ao elevado coeficiente de difusão dos gases e tendo o material particulado um coeficiente de difusão de aproximadamente 10⁻⁴ em relação aos gases, o material particulado atravessa o tubo enquanto os gases alcançam as paredes do tubo, na qual são coletados posteriormente eluídos com solvente adequado. Atualmente, os “denuders” são amplamente empregados na determinação de formaldeído na fase gasosa.

Outra alternativa é uso de coletores que empregam membranas porosas em sistemas em fluxo (“diffusion scrubbers”). Dentre estes, Dasgupta *et al.* (1988, 1990) utilizaram a reação de Hantzsch para determinação de CH₂O na

fase gasosa com detecção por fluorescência e para coleta, desenvolveram um sistema em fluxo com membrana hidrofóbica microporosa. No sistema, a solução aquosa coletada fluía por dentro de um único tubo de membrana de Nylon® e o ar aspirado da atmosfera, em contra fluxo.

Liyuan e Dasgupta (1992), desenvolveram amostradores similares ao descrito resumidamente acima, porém utilizando membranas de polipropileno, silicone e acetato de celulose. Os sistemas de coleta foram utilizados para determinação de HNO₂, HNO₃, HCl e HCOOH na atmosfera e outras matrizes, utilizando eletroforese capilar (CE) com detector de UV-Vis.

Cabe ressaltar, que na década de 90 a CE começa a emergir como uma técnica de separação para multianálises em estudos que envolvem a química analítica ambiental.

Ainda, aparatos alternativos que não utilizam membranas foram desenvolvidos e aplicados com sucesso à determinação de formaldeído na fase gasosa.

Lazrus *et al.* (1988) desenvolveram um sistema de amostragem que baseia-se na alta solubilidade de formaldeído em água. Neste sistema, os fluxos de água (coletora) e de amostra de ar percorrem um tubo de vidro espiralado no mesmo sentido (“diffusion scrubber coil”). Posteriormente, a solução aquosa de formaldeído é misturada “*on-line*” com NAD⁺ e injetado em um fluorímetro. A eficiência da coleta foi determinada em aproximadamente 95%.

Outro método baseado na alta solubilidade do CH₂O em água foi desenvolvido por Fan e Dasgupta (1994). O método apresenta grande sensibilidade (ppt) e recorre a reação de 1,3 ciclohexanedone com formaldeído seguido de detecção por fluorescência. Após coleta com sistema que utiliza tubo de membrana hidrofílica de Nafion® 811 e água como líquido coletor.

Além dos trabalhos citados, na literatura encontra-se outros tipos de membranas porosas utilizadas para coletas por difusão, como: PTFE (Komazaki *et al.*, 1999), polipropileno (Uchiyama *et al.*, 1999), etc.

Dentre estes métodos, o mais utilizado na determinação de formaldeído na fase gasosa da atmosfera é o que utiliza a coleta em cartuchos contendo sílica gel modificada com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) ou sílica gel recoberta de C₁₈ e DNPH, com a determinação por cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC). Entretanto, este método não é livre de interferências e problemas operacionais, como já enfatizados no Capítulo II (páginas 36/37).

Justifica-se, pois, a investigação de métodos alternativos de coleta e de determinação destes compostos, especialmente o formaldeído. Neste projeto, considerou-se a coleta por absorção em fase líquida contida em tubo capilar poroso, seguida de determinação por CE.

4.1.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ÁCIDOS FÓRMICO E ACÉTICO

Dentre os ácidos carboxílicos, os ácidos fórmico e acético são, via de regra, os mais abundantes, tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa da atmosfera. De forma geral, os ácidos carboxílicos presentes na atmosfera são emitidos diretamente por fontes antrópicas e/ou naturais (biogênicas) (Calvert *et al.*, 1983; Puxbaum *et al.*, 1988), sendo que as fontes antrópicas tem sido associadas à emissão dos ácidos acético, fórmico, ceto-ácidos e dicarboxílicos, tais como oxálico, succínico e glutárico e as fontes biogênicas dos ácidos fórmico, acético e ácidos graxos (Talbot *et al.*, 1990; Chebbi *et al.*, 1996).

A presença destes ácidos na atmosfera pode ser prejudicial à saúde humana, podendo provocar problemas respiratórios e irritações nos olhos.

Desta forma, em regiões com atividades antrópicas acentuadas, torna-se necessário conhecer os níveis de concentração na atmosfera desses ácidos orgânicos, preferencialmente por métodos analíticos que sejam de fácil manejo, baixo custo e possibilitem monitoramento contínuo ou em intervalos curtos de tempo.

Na literatura, há diversos métodos descritos para a coleta, preservação e determinação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, discutidos em artigos de revisão (Suzuki, 1999; Dabek-Zlotorzynska *et al.*, 2000).

Por apresentar boa seletividade e sensibilidade a cromatografia de íons com detecção condutométrica tem sido a técnica mais utilizada para determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular presentes na atmosfera (Brocco *et al.*, 1986; Bachmann *et al.*, 1989; Morales *et al.*, 1994; Souza, 1997 e 1998).

Para determinação de ácidos carboxílicos de alto e baixo peso molecular em uma única análise, são utilizadas as técnicas da cromatografia a gás (CG) (Kawamura, 1985; Chao-Jung *et al.*, 1998) e a líquido de alto desempenho (Elbert *et al.*, 1985).

Nas análises efetuadas com CG recorre-se à derivatização dos ácidos carboxílicos para formação de espécies voláteis através de reagentes como: terc-butildimetilsilano, trimetilsilano, diazometano, etc. O mesmo procedimento de derivatização é exigido em análises de ácidos orgânicos por HPLC.

Recentemente a eletroforese capilar (CE) também vem surgindo como técnica alternativa na determinação de ácidos orgânicos na atmosfera. Alguns trabalhos comparativos entre CE e CI foram realizados nos últimos anos e encontravam-se disponíveis na literatura (Jackson, 1995; Souza *et al.*, 1998).

Da mesma forma que para os compostos carbonílicos, os processos comumente utilizados para amostragem dos ácidos carboxílicos presentes na atmosfera baseiam-se na sorção destes em solução absorvente ou sorvente sólidos.

Ainda, métodos de análises contínuas, como espectroscopia de infra vermelho por transformata de Fourier (FTIR), podem ser usadas para determinação de ácido fórmico (Grosjean *et al.*, 1990) se bem que a sensibilidade deixa a desejar.

Vários relatos na literatura envolvem coleta com “impingers”. Geralmente, são usadas soluções aquosas de Na₂CO₃, KOH ou simplesmente água deionizada como soluções absorventes nos “impingers” (Lopez *et al.*, 1987; Kawamura *et al.*, 1985; Grönberg *et al.*, 1993; Zervas *et al.*, 1999).

Também, os ácidos orgânicos podem ser coletados com sorventes sólidos do tipo Tenax, carvão ativo e Florisil ou substâncias básicas sólidas como Ba(OH)₂, Na₂B₄O₇, etc.

De forma geral, os sorventes sólidos requerem a extração de espécies de interesse em solventes adequados, acarretando aumento do tempo de análise.

Preferencialmente, são usados tubos de difusão (“denuders”) impregnados com soluções alcalinas, por não necessitarem de filtros para remoção do material particulado. Para que os “denuders” sejam eficientes na coleta, devem conter extensa superfície de contato e possuir quantidade suficiente de filme sorvente, distribuída de forma homogênea, o que leva a trabalhos longos, meticulosos e tediosos de preparação.

Trabalhos comparando vários sistemas de coletas com sorventes sólidos são descritos na literatura. Entre eles, Keene *et al.* (1989), compararam amostradores de cartuchos de resina, tubos de difusão impregnados com NaOH, filtros de fibra de vidro e filtros de Nylon[®] impregnados com NaOH e

filtro de celulose com NaOH e KOH, obtendo boa correlação entre eles para coleta de ácidos fórmico e acético com detecção por cromatografia de íons.

Zervas *et al.* (1999) compararam a eficiência de coleta entre diferentes métodos de amostragem dos ácidos fórmico e acético em sistema para exaustão de gases. Nesse trabalho, foram comparadas coletas de ácidos orgânicos por dois “impingers” contendo água pura e outro com solução aquosa de Na₂CO₃ e quatro sorventes sólidos do tipo: sílica, fluorisil, alumina B e alumina N. As análises foram feitas por CI e CG.

A eficiência de eluição nos cartuchos de sorventes sólido foi de 100% para ácido fórmico em sílica e florisil e de 80-85% para ácido acético, os outros sorventes não apresentaram boa eficiência de eluição. Já com os “impingers”, a eficiência de coleta obtida por Zervas *et al.* (1999) foi de 90% para ácidos fórmico e acético no que continha água deionizada e 95% no abastecido com solução de Na₂CO₃. Neste trabalho são citadas referências da literatura atribuindo coleta de até 99% dos ácidos orgânicos em “impingers” contendo água deionizada.

Alternativamente, a coleta com aparatos que usam membranas porosas foram desenvolvidas para determinação de várias espécies químicas inorgânicas e orgânicas presentes na fase gasosa. Segundo Suzuki (1997), os aparatos com membranas (“diffusion scrubber”) menores do que 1m de comprimento não apresentaram boa eficiência de coleta. Desta forma, Suzuki (1997) desenvolveu um coletor para ácidos orgânicos na atmosfera, no qual utiliza um tubo de politetrafluoroetileno (PTFE) de 220 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro externo, encapsulado em um tubo de PTFE de 4 mm de diâmetro externo, utilizando água deionizada como substância absorvente e detecção por CI. Na metodologia descrita em seu artigo, a eficiência de coleta foi de 97% para ácido fórmico e 94% para ácido acético.

4.1.3 COLETA DE FORMALDEÍDO E ÁCIDOS FÓRMICO E ACÉTICO NA FASE GASOSA UTILIZANDO-SE COLETOR POR DIFUSÃO COM TUBOS DE POLIPROPILENO

Na literatura encontram-se alguns métodos de coleta para aldeídos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular baseados em suas altas solubilidades em água, demonstrando excelente eficiência de coleta, já citados anteriormente (Altshuller *et al.*, 1961; Lazsus *et al.*, 1988; Fan e Dasgupta, 1994; Zervas *et al.*, 1999; Suzuki, 1997).

Nesta tese, o método desenvolvido de coleta para formaldeído e os ácidos fórmico e acético baseou-se no mesmo recurso, ou seja, na alta solubilidade dessas espécies (Tabela 4.1.1.1), que possibilitou a coleta em fluxo de água deionizada. O método foi desenvolvido com o uso de tubos porosos ocos de polipropileno (Oxyphan[®]), arranjos num feixe, conforme descrito no capítulo III, através dos quais o fluxo é bombeado, sendo que as espécies citadas acima permeiam por difusão através das paredes do tubo.

Os ácidos orgânicos, fórmico e acético, apresentam pKa em torno de 3,5 e 4,7 respectivamente, ou seja, condições favoráveis para coleta pelo método desenvolvido, pois se encontram predominantemente dissociados acima deste pH.

Cabe repetir que os microporos do tubo de difusão gasosa utilizado no coletor tem diâmetro de 0,2 μm , atuando como filtros para, pelo menos, 50% do material particulado fino (diâmetro $< 2 \mu\text{m}$) e praticamente de todo material particulado grosso (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986). Isso não prejudica a coleta de formaldeído vez que, segundo Andrade *et al.* (1995), mais de 99% da massa de aldeídos encontrado na atmosfera esta presente na fase gasosa e menos do que 1% no aerossol. Desta forma, a interferência do material

particulado na amostragem, utilizando o coletor por difusão, torna-se insignificante.

Para coleta dessas espécies na atmosfera o fluxo coletor de água deionizada foi mantido em $15 \mu\text{L min}^{-1}$, impulsionado por bomba peristáltica e a vazão do ar em 345 mL min^{-1} , aspirado por bomba comercial utilizada em aquários.

As amostras foram coletadas em frascos (tipo *vial*), os quais foram devidamente pesados, antes e depois da coleta, para que o volume da amostra pudesse ser determinado por diferença das massas. Posteriormente, as amostras foram tratadas e injetadas em eletroforese capilar. O tratamento da amostra e a nova metodologia desenvolvida para análise em Eletroforese Capilar de Zona (CE) serão descritos a seguir.

4.1.4 DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO E ÁCIDOS FÓRMICO E ACÉTICO POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECÇÃO CONDUTOMÉTRICA SEM CONTATO NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA

Dentre as técnicas utilizadas para a análise de amostras ambientais, a eletroforese capilar vem surgindo como alternativa mais rápida, simples e econômica (Fukushi *et al.*, 1999).

De forma simplificada, a eletroforese capilar (CE) é uma técnica de separação baseada na mobilidade diferenciada de espécies iônicas ou ionizáveis submetidas à ação de um campo elétrico (Figura 4.1.4.1). As características e os mecanismos da CE são encontrados em excelentes artigos publicados por Tavares (1996 e 1997); bem como, em recente revisão sobre detecção eletroquímica em CE (Fracassi, 2003).

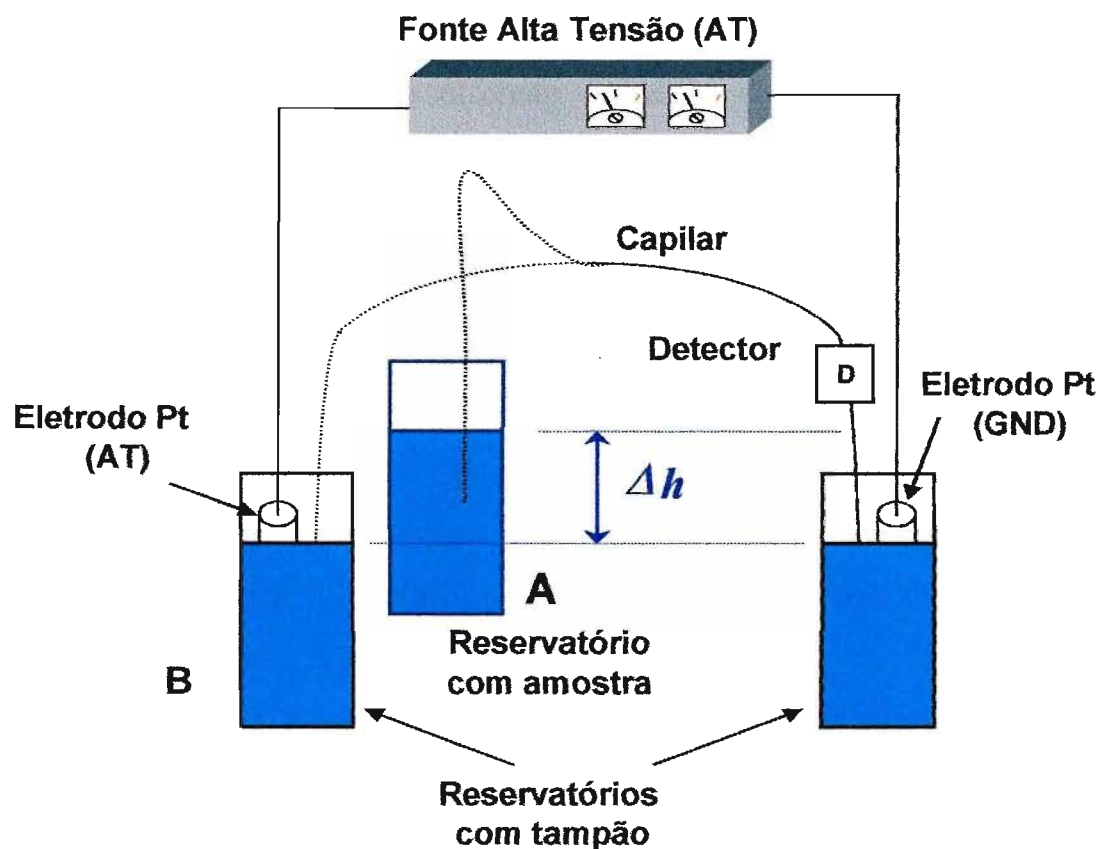
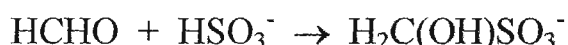


Figura 4.1.4.1 Esquema do sistema de eletroforese capilar. A posição A representa a etapa de introdução hidrodinâmica de amostra (frasco de amostra elevado, fonte desligada). A posição B corresponde à separação eletroforética (frasco de tampão no lugar da amostra, fonte ligada). D corresponde ao detector condutométrica sem contato com a solução.

Entretanto, o formaldeído hidratado não apresenta mobilidade eletroforética nem sinal condutométrico adequados à sua separação e determinação por CE. Todavia, a reação entre o formaldeído e o HSO_3^- levando à formação de ácido orgânico estável (Tabela 4.1.4.1) e fortemente ionizado, o hidroximetanossulfonato (HMS), constitui procedimento de derivatização apropriado:



Na literatura, como por exemplo, Dasgupta *et al.* (1980), encontram-se métodos descritos nos quais se utiliza a formação do aduto (HMS) para determinação analítica de formaldeído ou de SO_2 na fase gasosa da atmosfera. Em trabalho recente, a formação do aduto (HMS), conferindo-lhe mobilidade eletroforética, foi utilizada para determinação de aldeídos em emissões de gases provenientes de escapamento de veículos automotores através de coleta com solução absorvente contendo HSO_3^- e posterior análise em CE (Pereira *et al.*, 1999).

Porém, a coleta de aldeídos no ar com solução derivatizante de HSO_3^- torna-se ineficiente após certo tempo, vez que o excesso de oxigênio acaba oxidando o sulfito a sulfato, que não forma o aduto.

Tabela 4.1.4.1 - Constantes de Estabilidade de Hidroxialcanosulfonatos (Albuquerque, 1993)

Aldeído	Hidroxialquilsulfonato	Estrutura	^{ap} K, mol /L (25°C)
Formaldeído	Hidroximetanosulfonato	CH ₂ (OH)SO ₃ ⁻	3,6 x 10 ⁶
Acetaldeído	1-Hidroxi-1-etano sulfonato	CH ₃ CH(OH)SO ₃ ⁻	1,2 x 10 ⁵
Glioxal	1-Hidroxi—2,2-diol- 1- etanosulfonato	CH(OH) ₂ CH (OH)SO ₃ ⁻	2,8 x 10 ⁴
Hidroxiacetaldeído	1,2- Dihidroxieta nosulfonato	CH ₂ (OH)CH(OH)SO ₃ ⁻	2,0 x 10 ⁵
Ácido Glioxílico	Ácido 2-hidroxi-2- sulfoetanóico	HO ₂ CCH(OH)SO ₃	2,4 x 10 ⁵

Com o desenvolvimento do coletor por difusão, descrito anteriormente, no qual se utiliza água deionizada como substância coletora para amostragem das espécies gasosas em questão, alcançou-se uma eficiência de coleta entre 90 e 95% para formaldeído, conforme se verá nos capítulos seguintes. Desta forma, para o formaldeído, recorre-se a derivatização através da adição de HSO₃⁻ somente após a coleta quantitativa com o coletor por difusão, reduzindo a exposição ao oxigênio e, conseqüentemente, a necessidade usar grande excesso de sulfito.

Após a amostra ter sido coletada, sob as condições descritas, adicionou-se 0,5 mmol L⁻¹ de HSO₃⁻ para conversão de CH₂O em HMS. Para promover formação mais quantitativa do aduto, adicionou-se também às amostras, HCl suficiente para que o pH se mantivesse em torno de 5,0; pois ao redor deste

pH, o sulfito em excesso encontra-se, predominantemente, na forma monoprotonada, HSO_3^- .

Para determinação analítica de formaldeído e ácidos fórmico e acético na atmosfera e/ou ambientes fechados, desenvolveu-se novo método utilizando-se um equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (CE-CCD), desenvolvido dentro do mesmo grupo de pesquisa do IQ-USP (Fracassi *et al.*, 1998).

Assim, a coleta de formaldeído e dos ácidos fórmico e acético é feita simplificada em água deionizada (devido as altas constantes de Henry). Posteriormente, adiciona-se HSO_3^- à solução coletada para derivatização do formaldeído de forma que nem os picos do HSO_3^- , proveniente de seu excesso, nem o pico do SO_4^{2-} , resultante da oxidação de parte do HSO_3^- , interfiram nos picos das espécies coletadas.

Os eletroferogramas foram obtidos injetando a amostra por gravidade (10 cm por 40 s) em capilar de sílica fundida de 75 μm de diâmetro interno e 75 cm de comprimento total, promovendo a separação mediante aplicação de potencial 25 kV, ficando o pólo negativo conectado ao extremo do capilar em que se faz a injeção. A frequência aplicada ao detector de condutividade foi de 600 kHz.

Inicialmente, o capilar era devidamente condicionado: primeiro com fluxo constante durante 30 min de NaOH 0,1 mol L^{-1} , seguido de fluxo de água deionizada por 20 min e finalmente por fluxo de tampão de corrida por 40 min. Posteriormente, aplica-se potencial de trabalho por 40 min.

A determinação do ânion formado (HMS) foi feita em tampão de ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfônico (MES) 8 mmol L^{-1} , histidina (His) 8 mmol L^{-1} , acrescido de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 0,1 mmol L^{-1} como modificador de fluxo eletrosmótico, em pH de 6,2. A separação dos componentes encontrados foi excelente nestas condições.

Apesar de o pico do HSO_3^- em excesso ficar suficientemente afastado do pico do HMS, quando no mesmo eletroferograma se deseja determinar simultaneamente também o formiato e acetato, os picos destes podem sofrer interferência, dependendo das condições. Quando isto ocorre, a adição de $0,25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, resolve o problema por conversão de HSO_3^- a SO_4^{2-} .

A acetona, composto carbonílico que se encontra na atmosfera, não apresentou pico detectável neste método, mesmo com adição de concentrações superiores a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

O aduto formado entre o acetaldeído e HSO_3^- possui estabilidade e mobilidade suficientes para ser detectado, porém, o limite de detecção é desfavorável, insuficiente para possibilitar sua quantificação de baixos teores nas amostras coletadas. A coleta do acetaldeído em água deionizada também é muito menos favorecida que a do formaldeído, uma vez que o mesmo apresenta baixa constante de Henry (Tabela 4.1.1.1).

Os reagentes utilizados foram de grau PA e as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada pelo sistema Nanopure (Barnstead).

As soluções H_2O_2 e HSO_3^- foram padronizados por permanganometria, sendo a solução de permanganato padronizada contra solução de oxalato.

4.1.5 DISPOSITIVO PARA FORMAÇÃO DE ATMOSFERA PADRÃO DE FORMALDEÍDO

Para determinar o rendimento de coleta do sistema, produziu-se atmosfera padrão a partir da sublimação de paraformaldeído (pressão de vapor

de 1,45 mm Hg). Para tanto, construiu-se um dispositivo que foi conectado ao coletor por difusão.

O dispositivo consiste de um frasco de vidro de 100 mL, na tampa do qual foram feitos dois furos, um para entrada do fluxo de nitrogênio e outro para saída. Dentro do frasco, introduziu-se um frasco menor de vidro com capacidade de 1,5 mL, no qual foi colocada pequena quantidade de paraformaldeído antes do seu fechamento por um septo de silicone.

Para determinar a emissão de formaldeído por permeação através do septo de silicone, o frasco foi termostatizado a uma temperatura de 30°C por 48 h. A perda de massa do frasco era determinada diariamente e o valor médio encontrado foi de 2,0 $\mu\text{g min}^{-1}$ de formaldeído emitido. Uma vez calibrado, o padrão foi introduzido no sistema gerador de atmosfera padrão e mantido a 30°C. O sistema era alimentado com nitrogênio (375 mL min^{-1}) e o tubo de saída era conectado diretamente, ou após diluição adicional com N_2 , ao coletor por difusão com membrana de Oxyphan[®], como mostra a Figura 4.1.5.1.

A partir desse dispositivo, realizou-se várias medições com atmosfera padrão de formaldeído. Comparando-se a massa de formaldeído sublimada e massa coletada, após detecção por CE-CCD das várias medições, constatou-se uma eficiência de coleta em torno de 90 a 95%.

Para comprovar a eficiência da coleta, construiu-se outro coletor por difusão que foi conectado em série com primeiro. Desta forma, a solução gasosa de $\text{N}_2/\text{CH}_2\text{O}$ atravessa os dois coletores, verificando-se que a amostra proveniente do segundo coletor não apresentou sinal eletroforético em nenhuma das medições com atmosfera padrão.

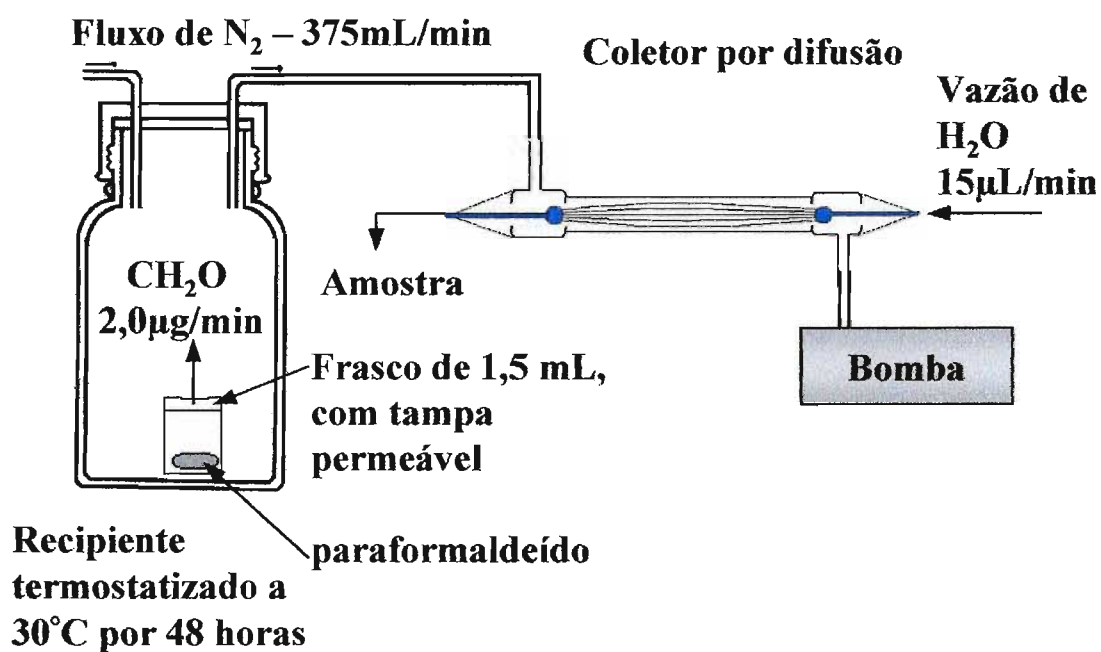


Figura 4.1.5.1 Dispositivo gerador de atmosfera padrão de formaldeído conectado a coletor por difusão (fora de escala).

4.1.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia desenvolvida mostrou-se efetiva para determinação de CH_2O e dos ácidos fórmico e acético na fase gasosa da atmosfera, apresentando boa resolução nos eletroferogramas como mostram as análises ambientais na Figura 4.1.6.1(A).

Na eletroforese capilar, pequenas alterações nos tempos de eletromigração foram observadas; para contornar possíveis dúvidas na identificação do pico nos eletroferogramas de HMS nas amostras, adicionou-se HMS ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$), como mostra a Figura 4.1.6.1(B).

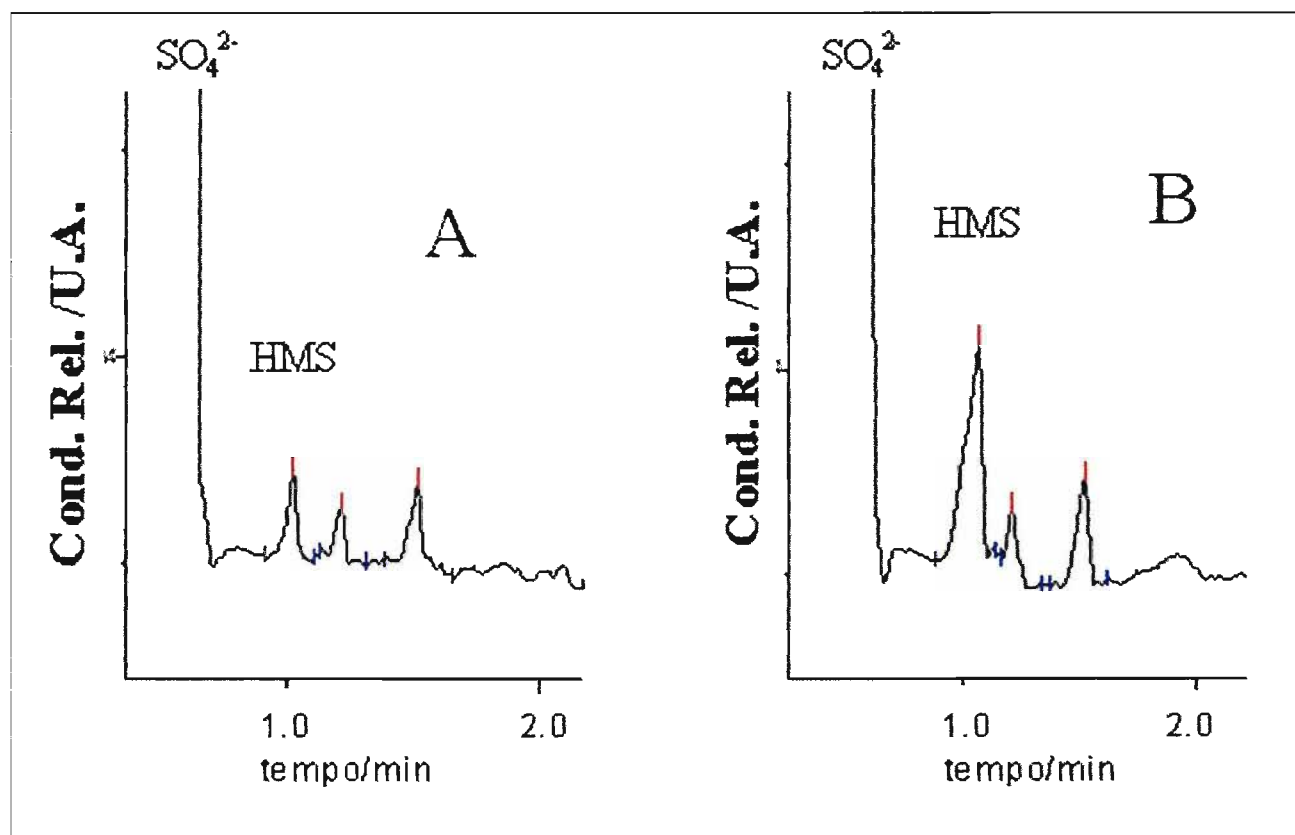


Figura 4.1.6.1 Eletroferograma de amostra de ar coletada em água e derivatizada para conversão do CH_2O em HMS. A- sem adição de padrão; B- com adição $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de padrão de HMS.

A metodologia desenvolvida mostrou-se também eficiente para determinação dos ácidos fórmico e acético, como demonstra o eletroferograma de padrões na Figura 4.1.6.2.

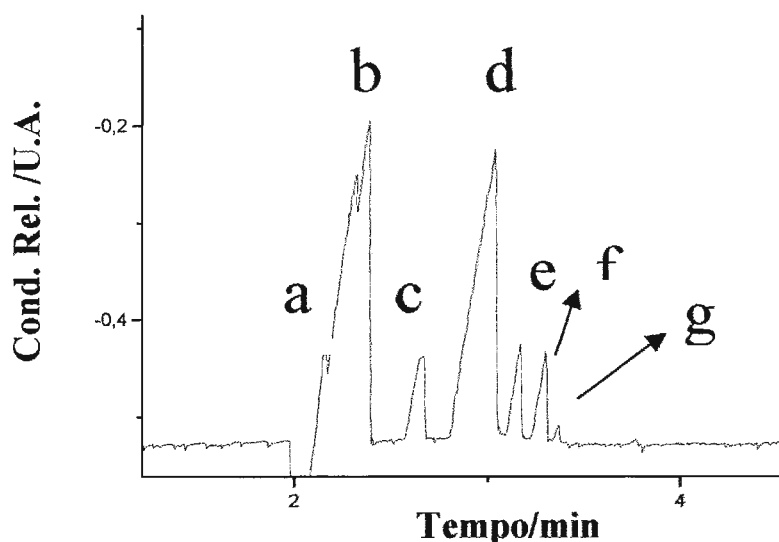


Figura 4.1.6.2 Eletroferograma de solução padrão contendo: a- HCl $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; b- SO_4^{2-} ; c- Formiato $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; d- HSO_3^- $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; e- formaldeído (HMS) $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; f- Acetato $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; e g- acetaldeído (HAS) $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$

Nestas condições de trabalho, curvas de referência para as espécies analisadas apresentaram excelente linearidade na faixa de concentração de interesse, como mostra a Figura 4.1.6.3.

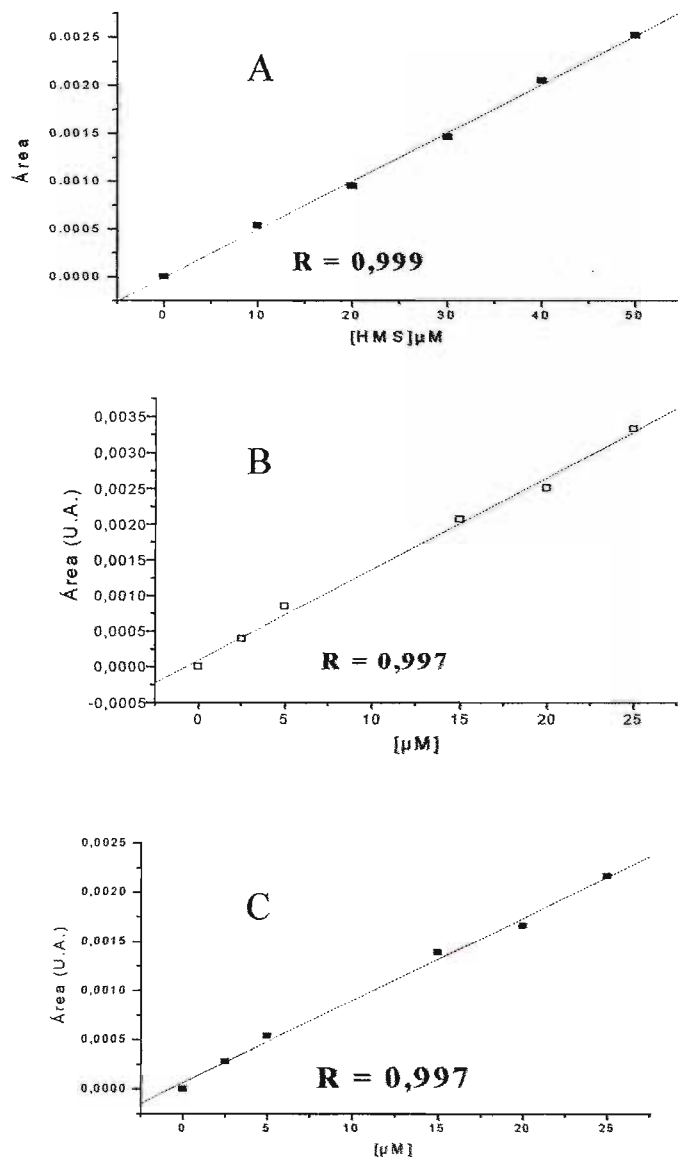


Figura 4.1.6.3 Curvas de referência para determinação de A- formaldeído; B- ácido fórmico; C- ácido acético na fase gasosa da atmosfera.

Para se determinar o desempenho da metodologia desenvolvida para análise de CH_2O e ácidos fórmico e acético, foram coletadas amostras de ar em intervalos de uma hora durante 36 horas consecutivas nos dias 27 e 28 de agosto de 2002 (Tabela 4.1.6.1), utilizando-se o sistema de coleta por difusão com tubos porosos de polipropileno.

Tabela 4.1.6.1 Análise de formaldeído e ácidos fórmico e acético em amostras de ar coletadas com tubos porosos de polipropileno e detecção por CE-CCD em intervalos de uma hora durante 36 horas consecutivas nos dias 27 e 28 de agosto de 2002; A – Horário da coleta; B- Temperatura; C- Umidade relativa; D- Volume de ar aspirado; E- Concentração encontrada de ácido fórmico na atmosfera (nmol L^{-1}); F- Concentração de ácido acético na atmosfera (nmol L^{-1}); G- Concentração de formaldeído na atmosfera (nmol L^{-1}); - = não determinado.

Horário Coleta (A)	Temp. °C (B)	Umidade Relativa % (C)	Volume Ar (L) (D)	[CHOOH] (E)	[CH ₃ COOH] (F)	[CH ₂ O] (G)
09:00 às 10:00	30	27	20,01	0,01	0,65	0,02
10:00 às 11:00	27	30	20,70	0,05	0,64	0,07
11:00 às 12:00	27	30	18,63	0,08	0,53	0,10
12:00 às 13:00	28	30	20,70	0,08	0,36	0,09
13:00 às 14:00	29	27	18,28	0,09	0,31	0,09
14:00 às 15:00	30	25	20,70	0,04	0,20	0,09
15:00 às 16:00	30	23	17,59	0,09	0,24	0,12
16:00 às 17:00	29	22	20,70	0,08	0,21	0,13
17:00 às 18:00	28	26	18,28	0,08	0,21	0,14
18:00 às 19:00	26	29	20,70	0,08	0,20	0,16
19:00 às 20:00	25	29	20,01	0,05	0,12	0,12
20:00 às 21:00	24	36	20,70	0,06	0,19	0,19
21:00 às 22:00	24	41	20,70	-	-	-
22:00 às 23:00	-	-	-	0,06	0,19	0,23
23:00 às 00:00	22	48	15,18	-	-	-
00:00 à	-	-	-	0,01	0,05	0,04

Capítulo IV - Metodologias Desenvolvidas para Determinação de Espécies Química na Fase Gasosa da Atmosfera por Eletroforese Capilar com Detector Condutimétrico sem Contato

01:00						
01:00 às 02:00	22	50	18,28	-	-	-
02:00 às 03:00	21	52	16,90	0,04	0,14	0,12
03:00 às 04:00	20	48	18,28	0,03	0,12	0,18
04:00 às 05:00	-	-	37,95	-	-	-
05:00 às 06:00	25	48	24,15	-	-	-
06:00 às 07:00	29	38	20,70	0,03	0,11	0,12
07:00 às 08:00	26	41	20,70	0,01	0,09	0,10
08:00 às 09:00	26	39	20,70	0,05	0,10	0,18
09:00 às 10:00	28	34	22,08	0,05	0,08	0,22
10:00 às 11:00	30	30	27,94	0,07	0,10	0,18
11:00 às 12:00	30	27	12,07	0,08	0,09	0,24
12:00 às 13:00	30	28	21,39	0,10	0,12	0,24
13:00 às 14:00	28	40	20,70	0,11	0,10	0,18
14:00 às 15:00	26	36	20,01	0,13	0,13	0,22
15:00 às 16:00	22	42	20,70	0,12	0,13	0,26
16:00 às 17:00	22	50	20,70	0,10	0,12	0,36
17:00 às 18:00	21	65	20,70	0,06	0,07	0,17
18:00 às 19:00	21	69	20,70	0,02	0,03	0,08
19:00 às 20:00	19	75	27,60	0,01	0,03	0,09
20:00 às 21:00	-	-	-	0	0,01	0,04
21:00 às 22:00	-	-	-	0	0,01	0,01

Após a coleta, as amostras foram injetadas na eletroforese capilar sem tratamento prévio. Como exemplo, no eletroferograma de uma das amostras deste ciclo pode-se observar a presença dos ânions formiato e acetato; porém o CH_2O , por não ter mobilidade eletroforética não é detectado (Figura 4.1.6.4).

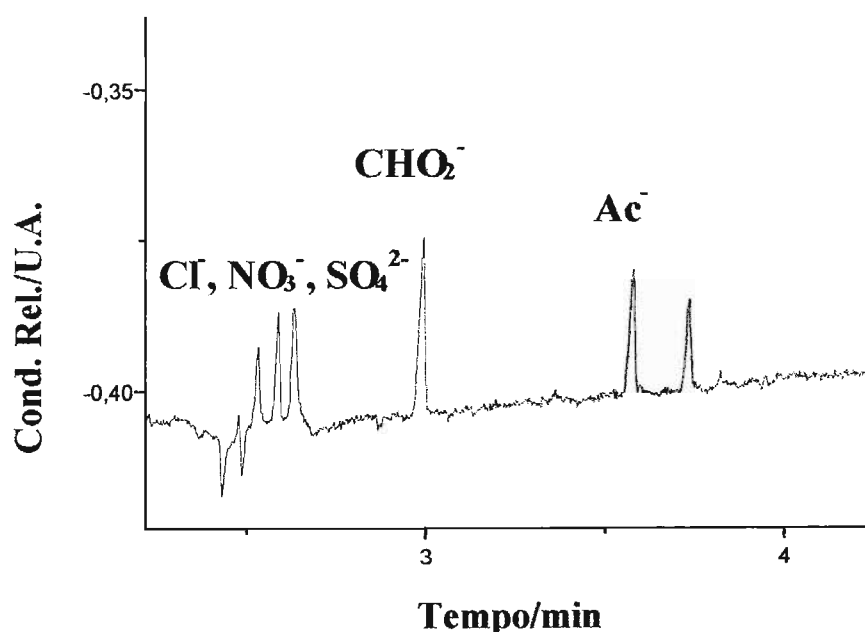


Figura 4.1.6.4 Eletroferograma de amostra coletada em 27 de agosto de 2002 para análise de formaldeído, ácidos fórmico e acético, sem adição de HSO_3^- .

Posteriormente, as amostras foram tratadas com HSO_3^- $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e novamente submetidas a eletroforese. Neste eletroferograma (Figura 4.1.6.5) observa-se a presença do aduto HMS e dos ânion formiato e acetato, bem como HSO_3^- e SO_4^{2-} . Devido à boa resolução encontrada entre os picos, neste caso, não houve necessidade da adição de H_2O_2 mencionada anteriormente.

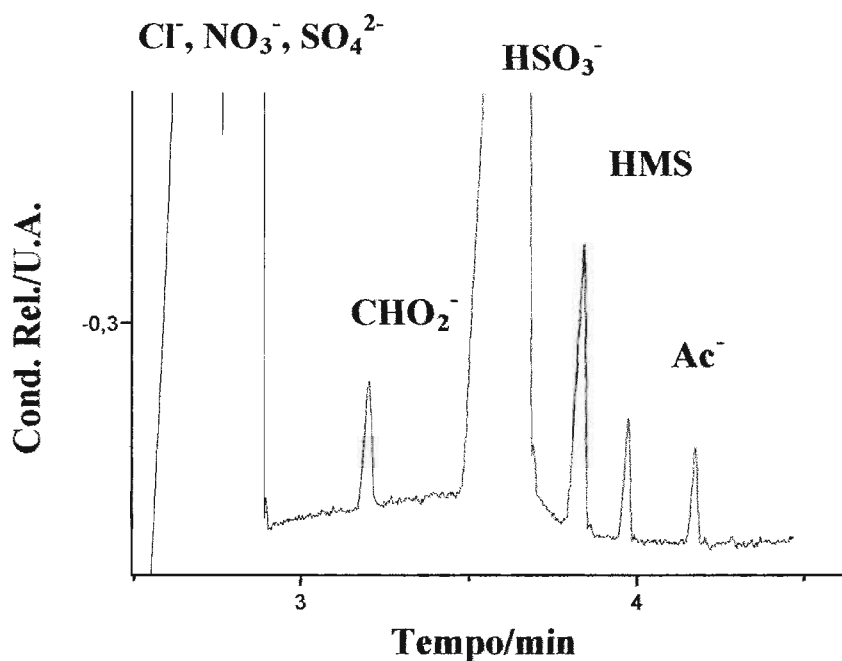


Figura 4.1.6.5 Eletroferograma de amostra coletada em 27 de agosto de 2002 para análise de formaldeído, ácidos fórmico e acético, após a adição de 0,5 mmol L⁻¹ de HSO₃⁻.

O cálculo do volume das amostras coletadas foi feito através da diferença das massas dos frascos, utilizados para coleta, antes e depois da amostragem com o coletor por difusão.

Posteriormente, as amostras foram tratadas e as concentrações de formaldeído e dos ácidos orgânicos, determinadas na solução coletora por CE-CCD, mediante curva de referência. Desta forma, calculou-se o número de mols das espécies nas soluções coletadas e conhecendo-se o volume de ar que foi aspirado através do coletor por difusão (medido com rotâmetro calibrado), definiu-se suas concentrações na atmosfera.

Durante a fase de desenvolvimento, as amostras foram injetadas na CE-CCD antes e depois da adição de HSO_3^- para demonstrar a presença dos picos dos ácidos orgânicos na ausência de sulfito e depois, com sulfito, a presença dos mesmos e também do HMS. Constatou-se, entretando, o método permite a quantificação das três espécies simultaneamente após a adição de HSO_3^- o que resulta em economia de tempos, pois só um eletroferograma precisa ser registrado.

Neste ciclo de amostragem, as concentrações de formaldeído, ácidos fórmico e acético na fase gasosa apresentaram variações de 0,01 a 0,37; 0,01 a 0,13 e 0,01 a 0,7 nmol L^{-1} , respectivamente (Figuras 4.1.6.6 e 4.1.6.7).

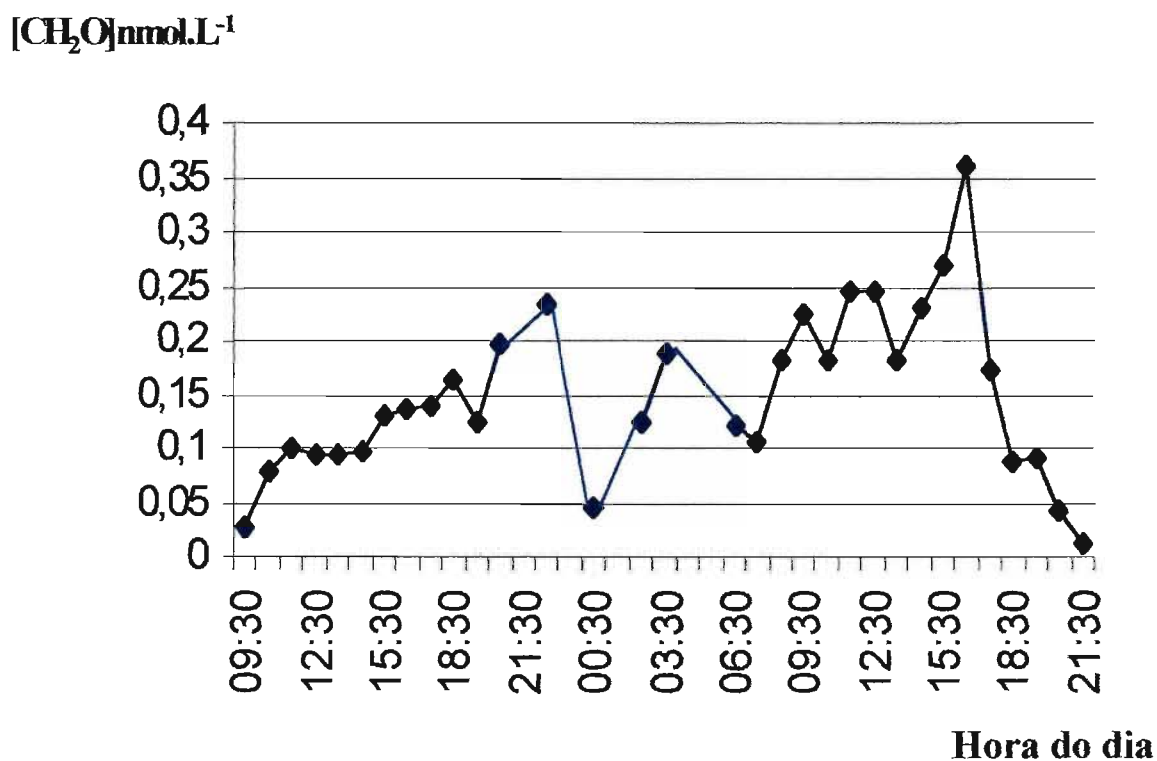


Figura 4.1.6.6 Variações nas concentrações de formaldeído na fase gasosa da atmosfera em amostragem consecutiva de 36 horas em 27/28 de agosto de 2002

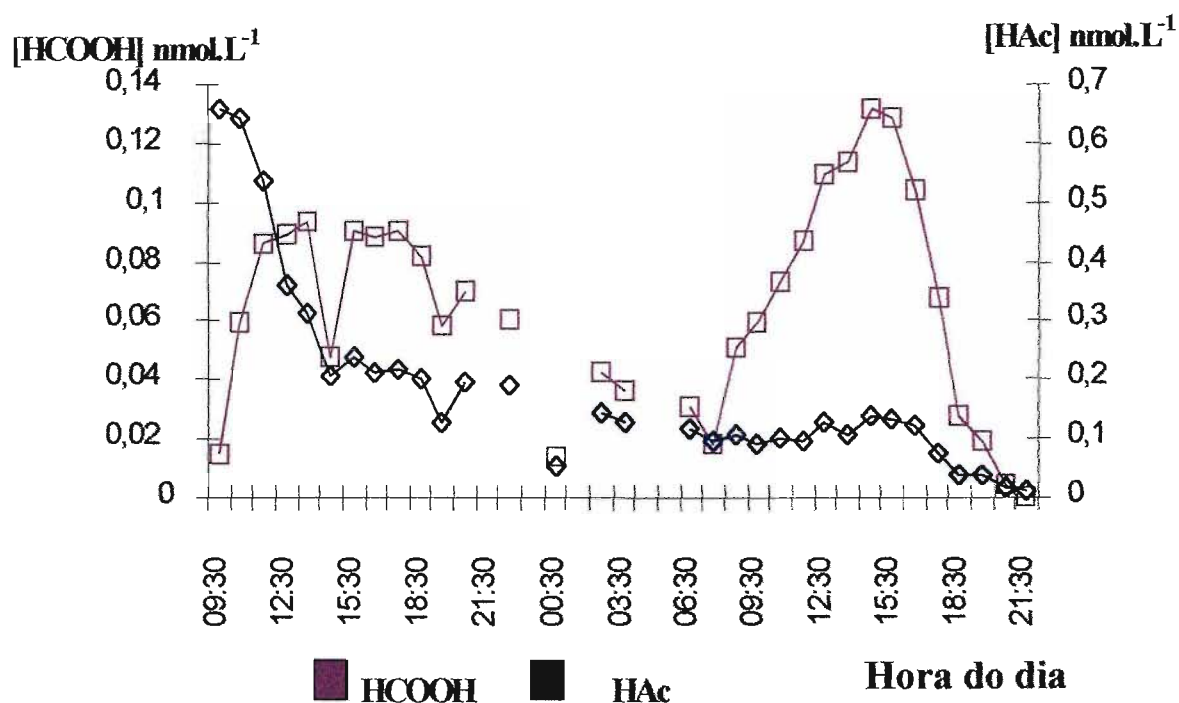


Figura 4.1.6.7 Variações nas concentrações de ácidos fórmico e acético na fase gasosa da atmosfera em amostragem consecutiva de 36 horas em 27/28 de agosto de 2002

Observando-se as concentrações de formaldeído e ácido fórmico presentes na atmosfera nas últimas 24 horas deste ciclo de amostragens, nota-se a relação de dependência de suas concentrações com a incidência de raios solares, ou seja, de reações fotoquímicas como fonte principal. Assim, boa correlação entre essas espécies foi observada, como mostra a Figura 4.1.6.8. De outra forma, as correlações entre formaldeído e ácido acético ($R=0,74$) e ácido fórmico com acético ($R=0,686$) não foram tão significativas.

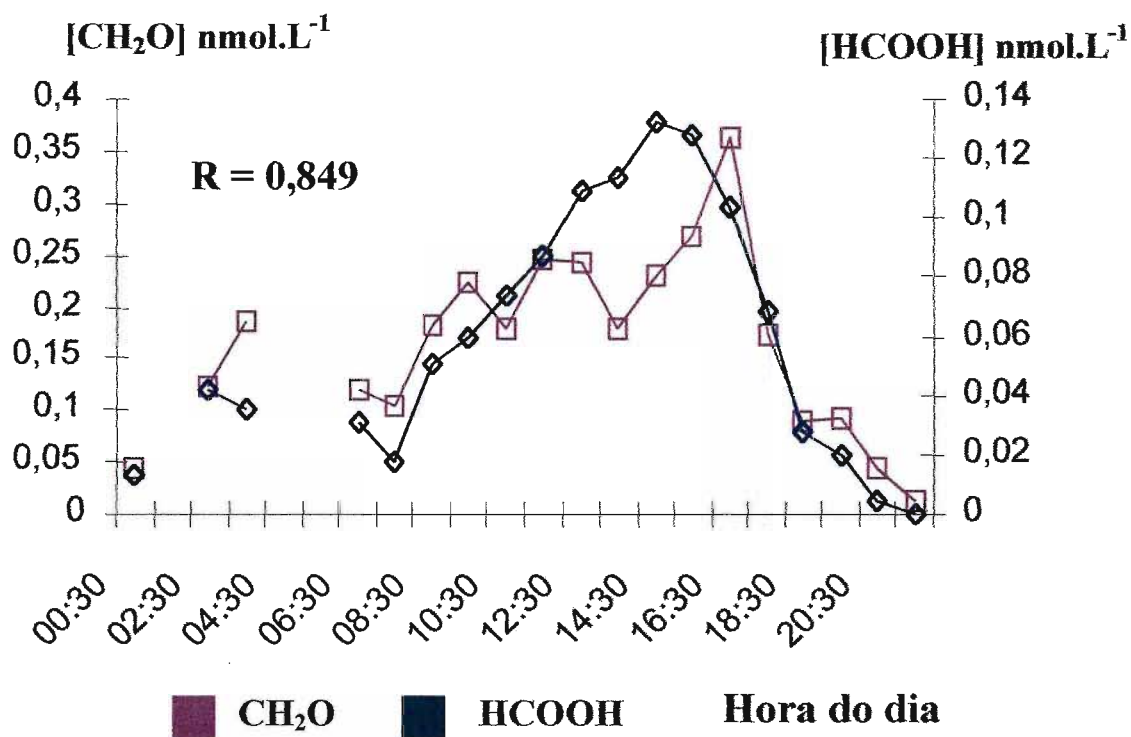


Figura 4.1.6.8 Variação nas concentrações de formaldeído e ácido fórmico por período consecutivo de 24 horas.

Outro ciclo de análises com o intuito de observar variações ao longo de um dia na concentração de CH_2O na fase gasosa da atmosfera, foi efetuado em novembro/2000. Amostras foram coletadas por período de 36 h consecutivas em intervalos de 2 h e posteriormente analisadas (Figura 4.1.6.9). O perfil da variação da concentração de CH_2O obtido mostrou-se semelhante ao descrito anteriormente.

A coleta iniciou-se em 20/11 às 10 h, por volta das 15 h ocorreu uma chuva de intensidade moderada que persistiu até aproximadamente as 18 h, removendo grande parte dos poluentes atmosféricos, como se verifica pela queda acentuada na concentração de CH_2O . Contudo, sua concentração volta a aumentar por volta das 23 h, tornando a diminuir as 3 h e chegando a um mínimo às 6 h do dia 21/11. Esta pequena elevação de concentração entre 23 h e 3 h já foi observada para H_2O_2 em outro período de amostragem, como se verá no próximo capítulo.

Cabe ressaltar, que mesmo sob precipitação atmosférica, situação em que a coleta por tubos de difusão impregnados com DNPH torna-se ineficiente, a coleta por tubos porosos de polipropileno mostrou-se muito satisfatória.

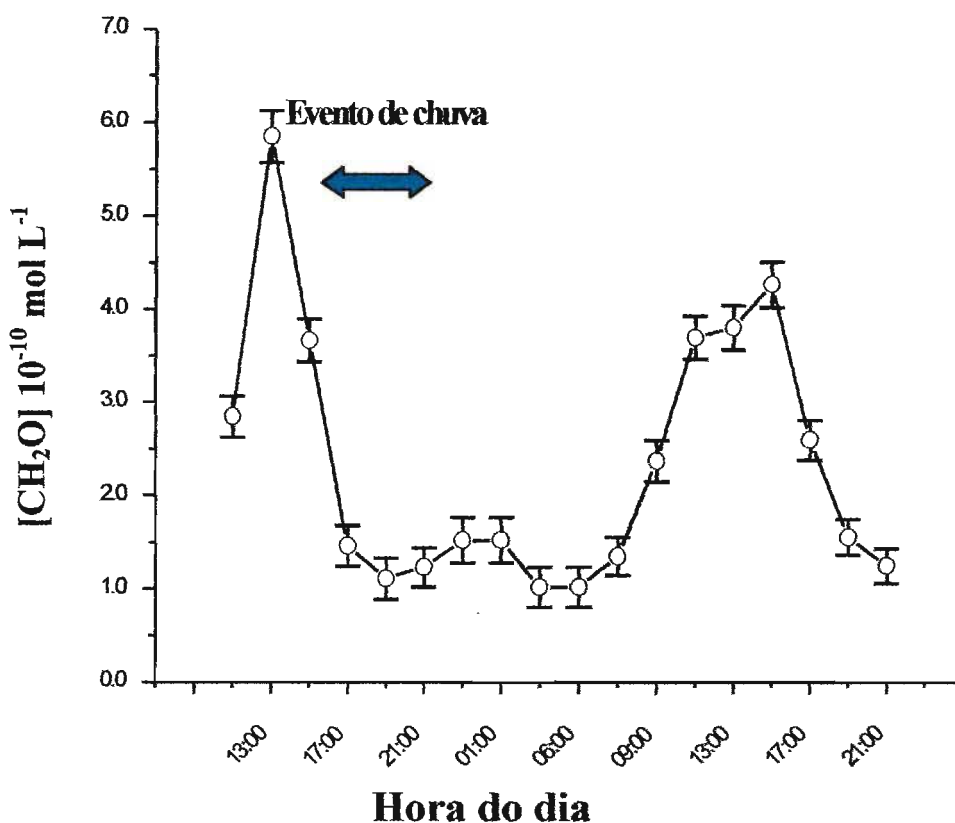


Figura 4.1.6.9 Variações nas concentrações de CH_2O na fase gasosa da atmosfera por período consecutivo de 36 horas em novembro de 2000.

O perfil das variações nas concentrações de CH_2O ao longo do dia, demonstrado nas análises dos ciclos de coleta desta tese, é muito semelhante aos encontrados na literatura, como por exemplo, Manahan (1999) (Figura 1.2.1) e Environmental Health Criteria (1989) (Figura 4.1.6.10). Também, as concentrações obtidas para formaldeído e ácidos fórmico e acético estão em concordância com outros trabalhos, como mostra a Tabela 4.1.6.1.

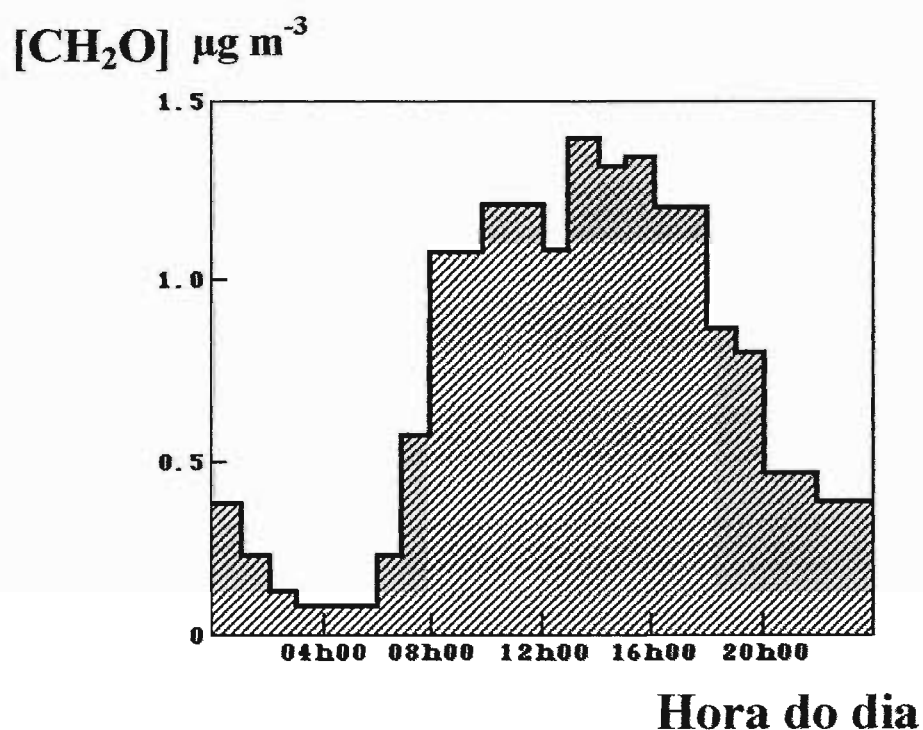


Figura 4.1.6.10 Variações na concentração de CH₂O por período consecutivo de 24 horas em julho de 1982 na Áustria (reproduzido de Environmental Health Criteria (1989)).

Tabela 4.1.6.1 Variações nas concentrações de CH₂O, ácidos fórmico e acético obtidas em diferentes trabalhos (ppbv). Com exceção do presente trabalho, nos demais a coleta de CH₂O foi feita em cartuchos com determinação da hidrazona por HPLC. Para os ácidos carboxílicos, a amostragem foi por tubo de difusão revestido com película básica e a determinação por cromatografia de íons.

Localização	CH ₂ O	HCOOH	CH ₃ COOH	Referências
São Paulo IQ- USP	0,3 a 8,1 média 3,3	0,1 a 2,9	0,3 a 3,2	Presente trabalho (2002)
IQ- USP (24h)	2,4 a 12,8 média 5,3	-	-	Presente trabalho (2000)
IQ-USP (inverno-1996) (média de 12 dias)	-	0,6 a 8,0	0,5 a 8,2	Souza <i>et al.</i> (1998)
USP-São Paulo (urbana)	2,3 a 12,7	-	-	Grosjean <i>et al.</i> (1990)
São Paulo (média de 5 sítios)	4,7 a 9,6	-	-	Miguel <i>et al.</i> (1995)
Dinamarca (rural) (24h)	1,2 a 1,9	-	-	Christensen <i>et al.</i> (2000)

O método desenvolvido apresentou sensibilidade suficiente para determinação de formaldeído e dos ácidos fórmico e acético presentes na atmosfera, sendo compatível com outros métodos descritos na literatura. Considerando que o limite de detecção alcançado por CE-CCD foi de 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e levando em conta a pré-concentração ocorrida na coleta quantitativa em fase aquosa, pode-se estimar um LD de aproximadamente 10 pmol L^{-1} de CH₂O e ácido fórmico e acético na atmosfera.

Assim, a união dos sistemas de coleta e determinação analítica desenvolvidos possibilitou a análise de formaldeído e ácidos fórmico e acético simultaneamente alcançando limite de detecção na atmosfera comparáveis as técnicas comumente utilizadas. Como aperfeiçoamento futuro, pode-se pensar

no interfaceamento direto entre o dispositivo de coleta e o equipamento de eletroforese, o que seria ideal para monitoramentos contínuos e prolongados.

A técnica de eletroforese capilar apresentou rapidez, simplicidade e versatilidade nas análises, consumindo pequena quantidade de amostras e reagentes, sendo de baixo custo operacional.

O sistema de coleta por difusão possibilita o uso de água deionizada como substância coletora para espécies com alta constante de Henry, sendo versátil para trabalhos em campo e dispensando processos de extração posterior da amostra (com agitadores mecânicos ou ultra-som) e possível formação de artefatos nesta etapa.

O fluxo de ar aspirado no sistema de coleta foi da ordem 345 mL min^{-1} , necessitando para tanto apenas uma pequena bomba de oxigenação para aquários, dispensando o uso de potentes bombas para altas vazões. Ainda, o sistema de coleta desenvolvido é de fácil confecção e rápida montagem, utilizando materiais flexíveis de fácil manuseio como Teflon[®], envolvendo baixo custo agregado.

Adicionalmente, o sistema permite a coleta de formaldeído mesmo em situações de precipitação ou umidade relativa próximas do ponto de saturação, diferentemente da coleta efetuada por “denuders” ou cartuchos impregnados com DNPH.

Diferentemente do DNPH, o derivatizante, uma solução de HSO_3^- , pode ser facilmente obtida, não necessitando de exaustivas purificações e não sendo tóxica.

Desta forma, os métodos de coleta e determinação analítica mostraram-se eficientes para o propósito aqui discutido e como consequência natural, foram aplicados á outras espécies de interesse ambiental, apresentadas nos capítulos seguintes.

4.2 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECTOR CONDUTOMÉTRICO SEM CONTATO

4.2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AMÔNIA

A determinação e o controle de gases tóxicos é de importância vital para várias aplicações na indústria e meio ambiente. Nos estudos efetuados nesta tese sobre deposição úmida em São Paulo, que serão relatados nos próximos capítulos, observou-se a presença sistemática de concentrações consideráveis de NH_4^+ , daí o interesse em estudar esta espécie diretamente na fase gasosa.

A amônia está presente na atmosfera como resultado de processos bioquímicos naturais, químicos e como resultado de atividades antrópicas, sendo o único gás alcalino presente na atmosfera em concentrações significantes. As principais fontes emissoras de NH_3 para a atmosfera são os microorganismos, decomposição de matéria orgânica, tratamento de esgoto, produção industrial de amônia e emissão por vazamento de sistemas refrigerados com gás amônia, uso de fertilizantes, veículos automotores, etc (Andersen *et al.*, 1999; Sutton *et al.*, 2000; Perrino *et al.*, 1999 e 2002). Em certas regiões, a produção agrícola é considerada responsável por aproximadamente 90% das emissões antrópicas de NH_3 . (Van der Hoek, 1998; Asman *et al.*, 1987; Buijsman *et al.*, 1987).

Em conseqüência, cerca de 10^8 toneladas de amônia são emitidas para a atmosfera por ano.

Em áreas urbanizadas estima-se que a concentração de amônia varie tipicamente de 5 a 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ e em áreas rurais de 2 a 6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (EHC 54, 1986).

A amônia é removida da atmosfera por sua afinidade com água e pelo seu carácter básico, que possibilita a formação de aerossóis em atmosfera poluída através de reações com ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico, formando sais de amônio como $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 e NH_4RCOO . Estes sais encontram-se entre os mais corrosivos encontrados no aerossol atmosférico (Manahan, 1999).

O “tempo de vida” da amônia na atmosfera é de poucos dias, enquanto o das espécies formadas por sais de amônia é de algumas semanas. Assim, a formação desses sais, geradores de aerossóis, contribui de forma significativa para o transporte a longas distâncias dessas espécies poluidoras (Aneja et al., 2000).

Tanto a amônia como seus sais são removidos mais eficientemente (mas não exclusivamente) por deposição úmida (chuva, neblina), podendo acarretar significativas mudanças no balanço de nutrientes, aumento da eutrofização ou também contribuir para acidificação do ecossistema através de sua oxidação microbiana no solo.

Em decorrência dos impactos causados pelo excesso de NH_3 na atmosfera e da necessidade de propor estratégias de controle, estudos são necessários sobre a concentração de NH_3 na atmosfera, bem como, melhor definição das fontes de emissão, mecanismo de transporte e fluxo das deposições seca e úmida.

Na Europa, dentre o conjunto de metas definido pelo protocolo de poluição do ar, propõe-se a redução de 17% nas emissões de NH_3 até 2010 (Perrino et al., 2002).

Atualmente a cromatografia de íons (CI) e a espectrofotometria com absorção no visível (após reação com azul de Indofenol) são as técnicas utilizadas e indicadas pelas organizações mundiais para determinação de amônia (NIOSH, OSHA, EPA), sendo que ambas necessitam de pré-concentração. Usualmente, utilizam-se tubos de difusão (“denuders”) contendo sílica gel ou pérolas de carbono impregnados com ácido sulfúrico, recomendando-se o uso de filtros para retenção do material particulado (Perrino *et al.*, 2002).

Medidas diretas de NH_3 podem ser obtidas por monitores com detecção por quimioluminescência, baseada na conversão de NH_3 em NO (Aneja *et al.*, 1978; Keuken, 1989). Porém, este método apresenta limite de detecção insuficiente para baixas concentrações de NH_3 na atmosfera.

Também, monitores espectroscópios com diodo-laser baseados na absorção da radiação de infra-vermelho são utilizados na determinação de amônia, residindo sua maior desvantagem no custo do equipamento (Schiff *et al.*, 1983).

Para pré-concentração de NH_3 pode-se utilizar filtros ou “impingers” com soluções ácidas. Os filtros geralmente utilizados são Teflon[®], Nylon[®], celulose ou outros substratos impregnados com ácido oxálico ou fosfórico e os “impingers” com soluções de ácido sulfúrico.

Nestes casos, há necessidade do uso de filtros antes de se efetuar a coleta nos amostradores para a retirada do material particulado contendo sais de amônio. Porém, estas formas de pré-concentração são passíveis da formação de artefatos, acarretando distorções nas medidas analíticas (Klockow *et al.*, 1979; Perrino *et al.*, 1999). Estas distorções ocorrem devido a perturbações no equilíbrio entre a amônia na fase gasosa e os componentes presentes no aerossol sob a forma de sais de amônio (NH_4NO_3 , NH_4Cl e $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$) (Allen *et al.*, 1989).

Resumidamente, tais amostradores são constituídos de dois filtros, sendo o primeiro, geralmente de Teflon[®], para reter o material particulado e posteriormente outro filtro impregnado com solução para coletora do gás. Esse método de coleta pode ocasionar reações químicas em ambos os filtros; absorção do gás no filtro para retenção do material particulado e perturbações no equilíbrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (Perrino *et al.*, 1999). Tais problemas, tornam-se mais críticos em regiões com temperatura e umidade relativa elevadas.

Com a introdução de coleta através de tubos de difusão (“denuders”), já comentados anteriormente, esses problemas foram contornados em grande parte (Ferm, 1979; Possanzini *et al.*, 1983). Neste caso, o equilíbrio da partição de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ não é perturbado, desde que o tempo de residência dentro dos tubos de difusão seja curto (poucos décimos de segundo).

Desta forma, desenvolver metodologia que possibilite monitoramento contínuo em intervalos de tempo próximos do real para NH_3 e que não necessite das longas e minuciosas preparações demandadas pelos “denuders”, vem ao encontro com as necessidades atuais.

4.2.2 COLETA DE AMÔNIA NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA UTILIZANDO-SE COLETOR POR DIFUSÃO DE POLIPROPILENO

Para amostragem de amônia utilizou-se o coletor por difusão descrito no Capítulo III, com capilares porosos de polipropileno (Oxyphan[®]). Todavia, por ter o NH_3 solubilidade relativamente baixa (Tabela 4.1.1.1) o uso de um fluxo de coleta contendo apenas água deionizada, viável para formaldeído (conforme demonstrado anteriormente), não é efetivo. Desta forma, optou-se por realizar a coleta em meio ácido, no qual o NH_3 é protonado a NH_4^+ .

Desta forma, uma solução de HCl $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ é impulsionada por bomba peristáltica através do feixe de filamentos (Oxyphan[®]) com um fluxo de $10 \mu\text{L min}^{-1}$. Em torno dos filamentos, ar atmosférico é aspirado com uma vazão de 375 mL min^{-1} (Figura 4.2.2.1). A amônia difunde através dos poros dos filamentos, vindo a dissolver-se na fase aquosa, onde sofre protonação, perdendo a volatilidade.

A característica anteriormente citada de que os tubos microporosos de Oxyphan[®] retêm praticamente todo o material particulado (MP) grosso e cerca de 50% do fino, é particularmente vantajosa na presente aplicação, se comparada aos filtros usados em vários métodos, pois não há impactação das partículas com a superfície da membrana, e sim passagem tangencial das mesmas, o que deve minimizar o efeito negativo da perturbação do equilíbrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e de possíveis reações químicas entre o gás e o material retido no filtro. Comparação futura entre dispositivos com filtro, “denuders” e o aqui proposto permitiria elucidar este aspecto.

Desenvolvida a metodologia, o sistema de coleta foi montado em uma sala especial para coletas (já descrita anteriormente) e amostras de ar foram aspiradas do exterior do laboratório através de um tubo de polietileno de aproximadamente 1,5 m.

As amostras foram coletadas em frascos (tipo *vial*) e determinados os volumes das soluções das amostras por diferença da massa do frasco coletor. Este procedimento de pesagem é relevante quando a umidade relativa do ar é baixa, podendo levar à evaporação parcial da solução que flui lentamente pelo feixe de capilares.

O novo método desenvolvido para determinação de amônia nas amostras por CE-CCD será descrita a seguir.

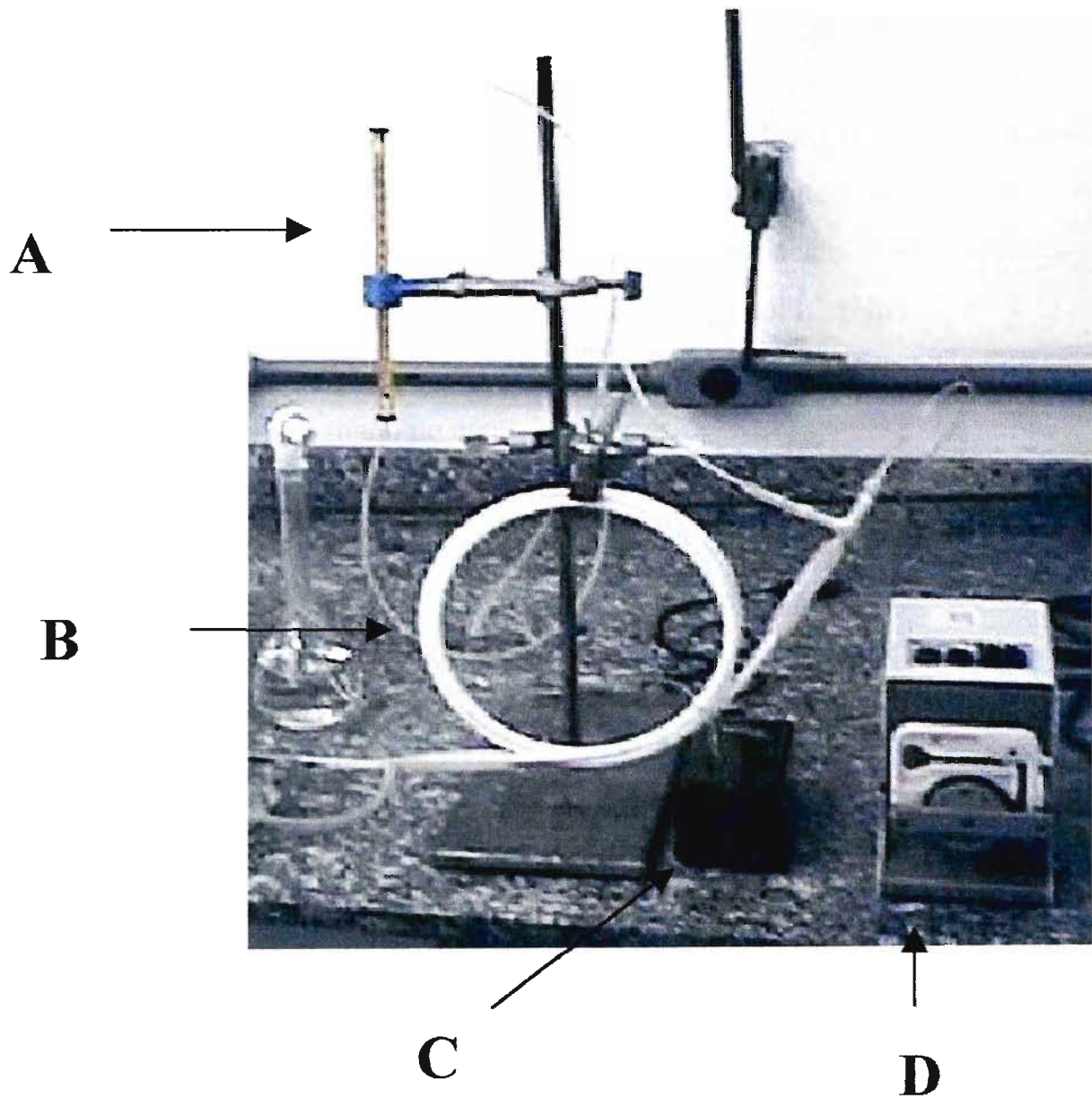


Figura 4.2.2.1 Foto do sistema de coleta por difusão para determinação de amônia na fase gasosa: A- Rotâmetro; B- Feixes de filamentos de Oxyphan[®]; C- Bomba de ar; D- Bomba peristáltica.

4.2.3 DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECTOR CONDUTOMÉTRICO SEM CONTATO NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA

Após a coleta, as amostras foram injetadas por gravidade (10 cm por 40 s) em capilar de sílica fundida (75 μm , 50 cm) e aplicando potencial 15 kV. A determinação do cátion foi feita em tampão de ácido 2-[N-morfolino]-etanosulfônico (MES) 10 mmol L^{-1} e histidina 10 mmol L^{-1} (His).

Antes das injeções das amostras, o capilar era devidamente condicionado, como citado no capítulo anterior.

Para resolver o pico interferente de K^+ , recorreu-se a um éter coroa, o 18-crown-6, adicionado na concentração 2,5 mmol L^{-1} . Porém, como as paredes dos tubos de Oxyphan[®] retém o material particulado do ar, este cuidado pode ser dispensado em aplicações de rotina, pois nas amostras, efetivamente, os eletroferogramas não revelaram a presença de potássio.

Nestas condições, aplicou-se a metodologia desenvolvida para amostragem e determinação analítica de amônia na atmosfera a amostras reais. Os eletroferogramas (Figura 4.2.3.1) foram obtidos utilizando-se equipamento de eletroforese capilar com detecção condutométrica, com instrumentação anteriormente desenvolvida por integrantes do mesmo grupo (Fracassi *et al.*, 1998).

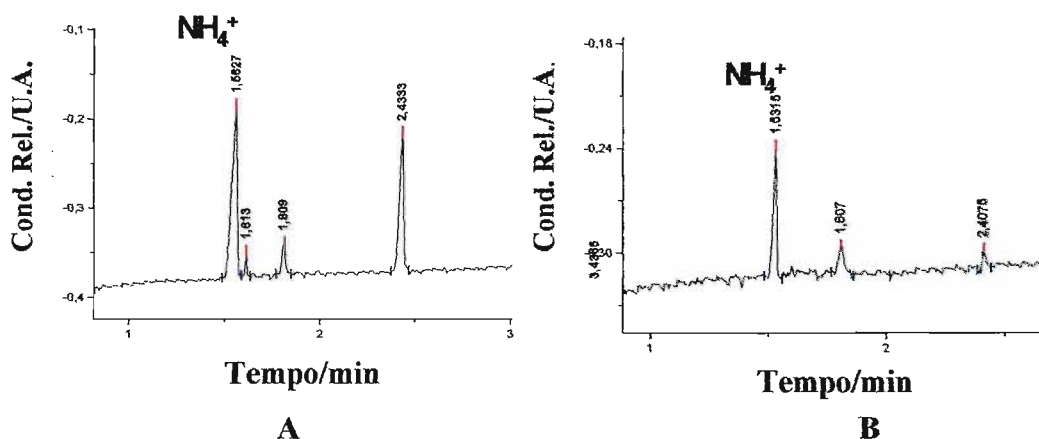


Figura 4.2.3.1 Eletroferograma de solução coletora com HCl 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para determinação de NH_3 na fase gasosa da atmosfera utilizando o sistema coletor por difusão de Oxyphan[®]. Amostras coletadas no Cidade Universitária, São Paulo. A) dia 15/06/01; B) dia 16/06/01.

4.2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As metodologias desenvolvidas mostraram-se satisfatórias para amostragem e determinação analítica de amônia na atmosfera.

Nas condições descritas anteriormente, curvas de calibração para NH_4^+ apresentaram excelente linearidade na faixa de interesse de 10 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, conforme ilustra a Figura 4.2.4.1, e as amostras coletadas puderam ser quantificadas adequadamente.

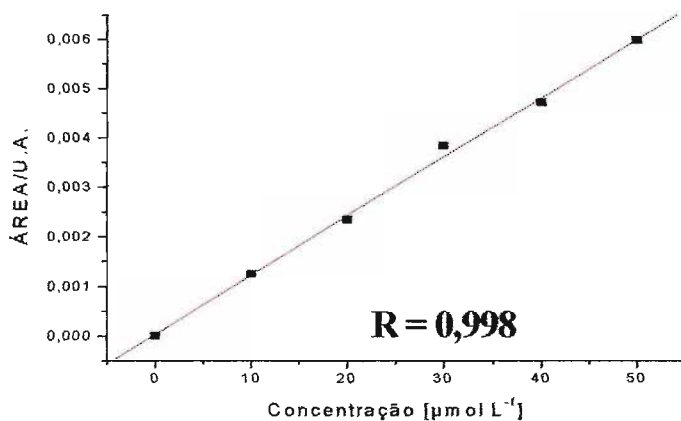


Figura 4.2.4.1 Curva de referência de NH_4^+ para determinação de NH_3 na fase gasosa da atmosfera em concentrações de 10 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Desta forma, amostras foram coletadas sucessivamente nos dias 15 e 16 de junho de 2001 e as medidas foram compiladas nas Tabelas 4.2.4.1 e 4.2.4.2.

Tabelas 4.2.4.1 Amostras coletadas por períodos consecutivos de 6 h no dia 15 de junho de 2001: A- Horário de coleta; B- Temperatura; C- Umidade relativa; D- Volume de ar aspirado (L); E- Concentração de amônia na solução de coleta ($\mu\text{mol L}^{-1}$); F- Concentração de amônia na atmosfera (nmol L^{-1}).

Horário Coleta (A)	Temp. °C (B)	Umidade Relativa (%) (C)	Vol. Ar (D)	[NH₃] (E)	[NH₃] (F)
12:00 às 14:00	23	44	45	50,3	1,10
14:00 às 16:00	25	37	45	37,9	0,67
16:00 às 18:00	22	45	45	22,5	0,50

Tabelas 4.2.4.2 Amostras coletadas por períodos consecutivos de 8h no dia 16 de junho de 2001: A- Horário de coleta; B- Temperatura; C- Umidade relativa; D- Volume de ar aspirado (L); E- Concentração de amônia na solução de coleta ($\mu\text{mol L}^{-1}$); F- Concentração de amônia na atmosfera (nmol L^{-1}).

Horário Coleta (A)	Temp. °C (B)	Umidade Relativa (%) (C)	Vol. Ar (D)	[NH₃] (E)	[NH₃] (F)
12:00 às 14:00	23	34	45	7,43	0,16
14:00 às 16:00	25	33	45	12,3	0,22
16:00 às 18:00	23	44	45	10,9	0,19
18:00 às 20:00	21	45	45	8,1	0,14

As Figuras 4.2.4.2 e 4.2.4.3 mostram as variações nas concentrações de amônia na atmosfera nos dias amostrados.

Cabe ressaltar, que para amostras reais efetuou-se testes para verificar a eficiência da coleta. Assim, dois coletores por difusão foram colados em série, de maneira que o ar aspirado atravessasse os dois coletores. Em seguida, as amostras foram analisadas por CE-CCD, constatando-se a ausência de sinal eletroforético no segundo coletor para NH_4^+ .

As variações de concentração de amônia na fase gasosa da atmosfera determinadas pela metodologia descrita nesta tese foram de 2,4 a 17,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, valores que estariam um pouco acima do “background” de amônia conhecido na literatura (1 a 10 $\mu\text{g m}^{-3}$), possivelmente por se tratar de um sítio de amostragem em zona urbana com alto índice de poluição. De qualquer modo, encontra-se dentro das expectativas para ambientes poluídos (5 a 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ - EHC 54, 1986).

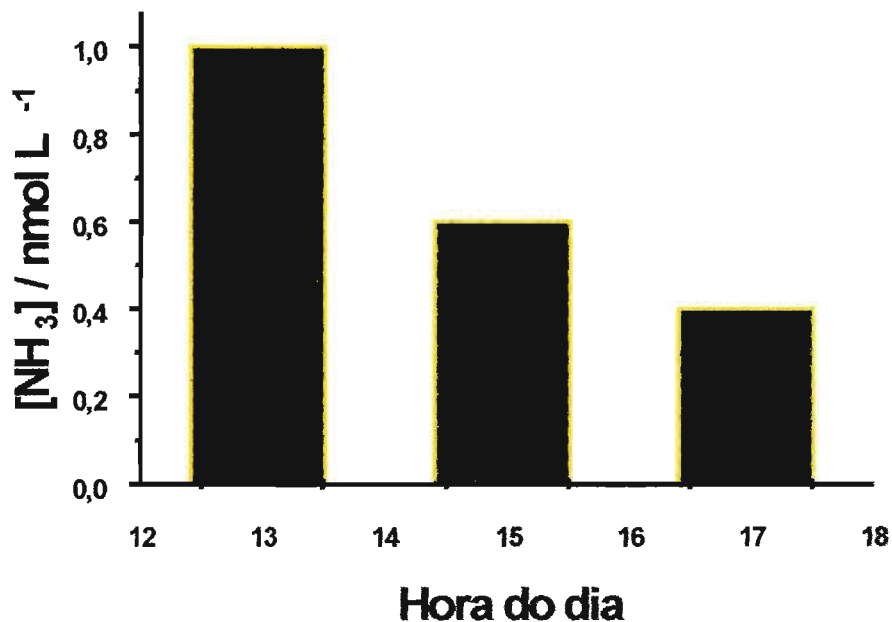


Figura 4.2.4.2 Determinação da concentração de NH₃ na fase gasosa por período consecutivo de 6h no dia 15 de junho de 2001

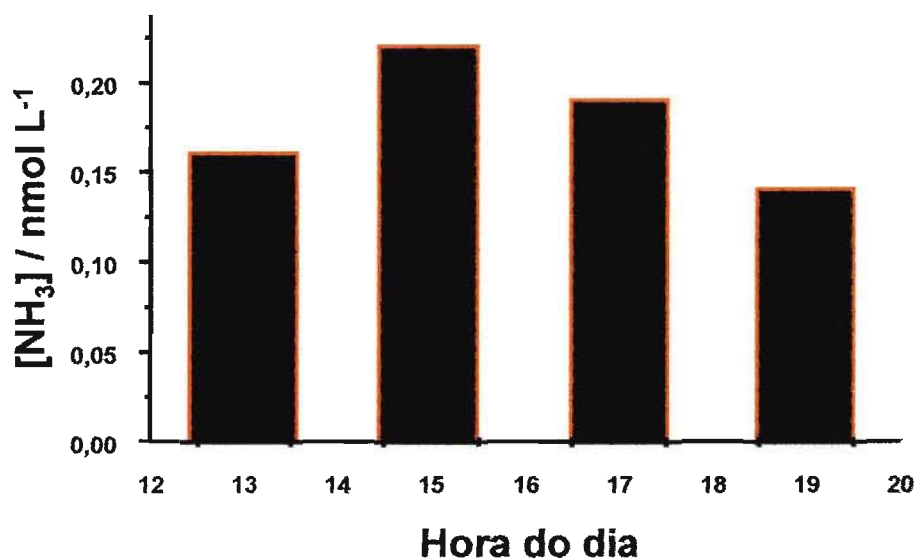


Figura 4.2.4.3 Determinação da concentração de NH₃ na fase gasosa por período consecutivo de 8h no dia 16 de junho de 2001

A Tabela 4.2.4.1, mostra alguns trabalhos com concentrações de amônia determinadas em sítios urbanos e rurais, mostrando que os valores apresentados nesta tese são comparáveis aos de outros centros urbanos.

Tabela 4.2.4.1. Variações nas concentrações de NH_3 em estudos realizados em algumas localidades ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Local	Técnica	$[\text{NH}_3]$ $\mu\text{g m}^{-3}$	Referência
São Paulo IQ-USP	Tubo de difusão (Oxyphan [®])	2,4 a 17,0	Presente trabalho (2002)
Roma (Itália)	Denuders anular	13,5 a 21,6	Perrino et al, 2002
Petten (Holanda)	Termo denuder	1,1 a 6,1	Keuken, 1989
Carolina do Norte (EUA)	Denuders anular	5,55	Robarge et al, 2002

O limite de detecção (3S/R) foi ao redor $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (11 ppb), correspondendo aproximadamente a $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ de amônia na atmosfera.

A metodologia descrita revelou-se apropriada para a coleta de baixas concentrações de NH_3 , como as encontradas na atmosfera, e sensível e seletiva para a sua determinação. Frente aos “denuders”, tem-se economia de

tempo, vez que não há necessidade de preparar um a um, maior autonomia, por não ser requerida a troca de “denuder” após cada período de amostragem, mas somente do recipiente de estocagem (vial). Adicionalmente, a incômoda tarefa de transporte e extração do analito de cada denuder é contornada. Comparado aos “impingers”, contorna-se os problemas com o material particulado nos filtros ou, quando estes não são usados, na coleta não seletiva de ambas as fases (gasosa e aerossol).

Quanto ao método de determinação, a CE-CCD compete com a CI principalmente em custo inicial e de manutenção do equipamento e das colunas e economia de reagentes. A combinação Oxyphan[®] + CE-CCD é mais favorável que a espectrofotometria após reação com indofenol por não necessitar períodos de coleta tão longos (24 h) e por ser mais seletiva.

**CAPÍTULO V - METODOLOGIA DESENVOLVIDA
PARA DETERMINAÇÃO DE H₂O₂ NA FASE
GASOSA DA ATMOSFERA POR INJEÇÃO EM
FLUXO COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA EM
ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO**

5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O H_2O_2 começou a ser pesquisado com maior intensidade a partir de 1980, por ter sido identificado como importante fotoxidante nas etapas de acidificação da atmosfera; além do que, possui importante papel nos processos fotoquímicos da atmosfera.

A importância do H_2O_2 , no estudo da chuva ácida reside no fato de ser o oxidante fotoquímico de maior participação na oxidação de SO_2 a H_2SO_4 na fase aquosa da atmosfera, após absorção do $\text{SO}_{2(g)}$ e oxidantes em gotas de nuvens, neblina ou filme líquido sobre partículas de aerossóis (Beilke *et al.*, 1978; Penket *et al.*, 1979; Gaffney *et al.*, 1987).

Emissões significativas de H_2O_2 por fontes diretas, naturais ou antrópicas, não são conhecidas. A principal fonte de H_2O_2 é a reação de radicais fotoquímicos hidroperoxila em fase gasosa, conforme mencionado no Capítulo I.

A elevada constante de Henry para o H_2O_2 (Tabela 4.1.1.1) justifica a sua presença em deposições úmidas como água de chuva em concentrações elevadas.

Vários métodos para determinação de H_2O_2 e de hidroperóxidos orgânicos em amostras ambientais foram desenvolvidos, com limites de detecção próximos a 50 pptv (Gunz *et al.*, 1990; Kok *et al.*, 1990; Hewitt *et al.*, 1991; Lee *et al.*, 1993; Campos *et al.*, 1996; Parrish *et al.*, 2000).

Segundo Parrish *et al.* (2000), quatro técnicas tem emergido recentemente para determinação de H_2O_2 : Derivatização Enzimática com Detecção Fluorimétrica (DEDF) (Lazrus *et al.*, 1986; Heikes, 1992),

Derivatização por Fenton com detecção Fluorimétrica (DFDF) (Lee *et al.*, 1993), HPLC (Lee *et al.*, 1995), Espectroscopia de Absorção por Tunelamento com Diodo Laser (EATDL) (Mackar *et al.*, 1996)

As três primeiras técnicas coletam H₂O₂ de fase gasosa através de amostradores que utilizam membranas por difusão ou simplesmente através de um fluxo de água deionizada passando dentro de um tubo de vidro espiralado seguido da derivatização e detecção por fluorescência. Em Lazrus *et al.* (1986), a reação de derivatização ocorre entre H₂O₂ e ácido hidroxifenilacético para formar compostos fluorescentes e para conferir seletividade ao método, utiliza a enzima catalase.

No método com derivatização através de oxidações de ácido benzóico com reagente Fenton (Fe²⁺ e H₂O₂), o produto (hidroxilato) é determinado por fluorimetria.

Na técnica HPLC são utilizados coletores por crioamostragem ou absorção em filme líquido fluindo sobre tubos espiralados (“scrubber coil”), sendo que o tempo de coleta para a crioamostragem é de tipicamente 45 min para o primeiro e 15 min com os tubos espiralados.

Stalfelbach *et al.* (1996) comparou as técnicas DEDF e EATDL, com derivatização enzimáticas e coletas por tubos espiralados, e a HPLC, com coleta por crioamostragem, porém com resultados não muito promissores. Em alguns períodos de coleta houve boa correlação entre as técnicas, observando uma variação de mais ou menos 20% entre as medidas. Porém, em outros períodos as variações nas medidas chegaram a 100%.

Segundo Meyer *et al.* (1999), em ambientes internos (indústria, laboratórios, comércio, etc.) e em procesos industriais, onde se usa H₂O₂ em concentrações mais elevadas que as encontradas em amostras atmosféricas, freqüentemente se utiliza técnicas baseadas na formação de reações de

complexação com metais (vanádio, titânio, etc.), com quantificação fotométrica dos peroxi-complexos coloridos formados.

Cabe ressaltar, os métodos eletroquímicos para determinação de H_2O_2 , por possuírem sensibilidade e seletividade compatíveis com a complexidade das amostras ambientais. Entre eles, destaca-se o método amperométrico desenvolvido por Gutz e Klockow (1989), por injeção em fluxo rápido e sensível, para determinação de H_2O_2 e HSO_3^- . Neste método, o H_2O_2 e HSO_3^- foram determinados diferencialmente por destruição seletiva a partir da utilização das enzimas catalase e sulfito oxidase, respectivamente. O H_2O_2 é determinado a 300 mV vs Ag/AgCl em meio alcalino (KOH 30 mmol L^{-1}) sem interferência de HSO_3^- .

Gutz e Tanimoto (1991), estabeleceram condições para a determinação tanto de HSO_3^- como H_2O_2 no mesmo meio, dispensando a duplicação do sistema FIA quando se quer fazer medições em água de chuva em “tempo real”.

Estudos de peróxidos orgânicos como oxidantes na atmosfera são mais escassos que os de peróxido de hidrogênio, por sua vez, menos investigados que o ozônio. Entre os poucos métodos satisfatórios para determinação de peróxidos orgânicos em deposição úmida, tem-se o amperométrico proposto por Cramer (1995), essencialmente uma sofisticação do método de Gutz e Klockow.

Dasgupta *et al.* (1996) desenvolveu um coletor para H_2O_2 no qual utiliza membrana de Nylon[®] para difusão de H_2O_2 , em um sistema em fluxo, com detecção amperométrica de processo oxidativo no eletrodo, alcançando o limite de detecção de 0,11 ppbv.

Na maioria dos métodos amperométricos, para determinação de H_2O_2 e HSO_3^- , foram utilizados eletrodos sólidos de ouro adquiridos comercialmente ou de platina (Gutz *et al.*, 1989).

No entanto, o uso dos eletrodos sólidos, com o decorrer do tempo e do número de análises, pode acarretar em inativação do eletrodo com diminuição do sinal de resposta, obrigando a calibrações periódicas e, quando a sensibilidade se torna insuficiente, a reativação da superfície do detector por via eletroquímica e/ou mecânica (polimento).

Uma possibilidade de contornar o inconveniente da gradativa inativação é o uso do eletrodo de gota pendente de mercúrio em sistemas FIA. Recentemente, em dissertação de mestrado (Rocha, 1999), desenvolveu-se um sistema FIA com eletrodo de gota pendente de mercúrio para determinação de H_2O_2 em água de chuva. Esse mesmo sistema, com algumas adaptações, foi utilizado nesta tese para determinação de H_2O_2 na fase gasosa, o qual será descrito nos capítulos seguintes.

De forma geral, as técnicas citadas para análise de H_2O_2 na fase gasosa não possuem sensibilidade suficiente para determinação direta, necessitando para tanto de sistemas de pré-concentração com transferência para a fase sólida ou líquida. Entre as alternativas citadas na literatura para a amostragem de H_2O_2 da fase gasosa tem-se: tubos coletores espiralados (“diffusion scrubbers coil”) (Kok *et al.*, 1978; Lazrus *et al.*, 1986; Lee *et al.*, 1990; Heikes, 1992); coletores por difusão com membrana (“diffusion scrubbers”) (Dasgupta *et al.*, 1990; Tanner *et al.*, 1990); borbulhadores (“impingers”) (Kok *et al.*, 1978; Tarnner *et al.*, 1986) ou por coleta criogênica (Sakugawa *et al.*, 1987; Hellpointner *et al.*, 1989; Jacob *et al.*, 1990; Hewitt *et al.*, 1991; Campos *et al.*, 1996).

Os maiores problemas com interferentes ou na formação de artefatos durante ou após a transferência de H_2O_2 da fase gasosa para a fase líquida nos amostradores estão associados à presença de O_3 , SO_2 e, em menor escala, alcenos. Estudos concluíram que a presença de O_3 pode acarretar um aumento na concentração de H_2O_2 através da reação de O_3 com H_2O . Por outro lado, a

presença de SO₂, produziria diminuição na concentração de H₂O₂. (Heikes, 1984; Lind *et al.*, 1987; Campos *et al.*, 1996).

Segundo Heikes (1984) e Sakugawa *et al.* (1987), a coleta de H₂O₂ em “impingers” acarreta aumento na sua concentração devido a reações entre O₃ e H₂O nas paredes do “impinger”.

Dentre os amostradores citados, os criogênicos são os que apresentam maior potencial de pré-concentração. Entre eles, o mais difundido é o Horibe trap (Horibe *et al.*, 1973) utilizado inicialmente para coleta de CO₂.

Jacob *et al.* (1986) desenvolveram um coletor criogênico para H₂O₂, operando em temperatura de -45°C, tempo de coleta de 1 hora e detecção por quimioluminescência. Sakugawa *et al.* (1987) desenvolveram coletores criogênicos operando em temperaturas entre -60 e -70°C com tempo de coleta de 1 a 2 horas. Após a coleta, a amostra (solidificada) foi extraída com solução de HgCl₂ para complexar SO₂, que possivelmente estivesse presente na atmosfera.

Vários estudos de avaliação de coletores criogênicos são encontrados na literatura (Staffelbach *et al.*, 1995; Campos *et al.*, 1996). Saffelbach *et al.* (1995) utilizaram três diferentes sistemas de coleta para H₂O₂ em seu estudo. Os sistemas envolvidos nesse estudo foram um monitor com reação enzimática para H₂O₂ e coleta por dispositivo que utilizava membrana de Nafion[®] com limite de detecção de 50 pptv, determinação por HPLC com coleta por tubo de difusão (Vecera *et al.*, 1991) e Horibe trap com coleta criogênica.

Nesse estudo, comparou-se a concentração de H₂O₂ determinada pelos três sistemas citados, sendo que a coleta criogênica (Horibe trap) foi praticada em três temperaturas (-79, -117 e -186°C). As comparações foram feitas em atmosfera contendo cerca de 50 ppv de O₃ e posterior adição de 1 ppbv de eteno e 1 ppm de isopreno.

Nestas condições, a coleta criogênica que obteve maior concordância com os outros sistemas foi a que operou em -79°C ; ou seja, em crioamostragem com temperaturas em torno de -70°C , existe uma relativa pequena produção de artefatos de H_2O_2 (Staffelbach *et al.*, 1995).

Cabe ressaltar, que a coleta criogênica desenvolvida nesta tese utilizou gelo seco (temperatura em torno de -70°C), como agente refrigerador, minimizando o efeito de formação de artefatos.

No intuito de testar a eficiência dos amostradores (criogênico e por difusão) desenvolvidos neste trabalho e gerar dados que, de alguma maneira, possam acrescentar informações sobre o papel do H_2O_2 na fase gasosa, amostras de ar analisadas pelo sistema coletor acoplado ao detector amperométrico, conforme descrição dada a seguir.

5.2 AMOSTRAGEM DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA COM COLETOR POR DIFUSÃO ATRAVÉS DE TUBO MICROPOROSO E COM COLETOR CRIOGÊNICO

Como já descrito anteriormente, na literatura encontram-se vários métodos de coletas para H_2O_2 baseados em sua alta solubilidade em água e no fato experimental de que a razão $H_2O:H_2O_2$ da fase gasosa se mantém praticamente inalterada na fase sólida (crioamostragem), demonstrando excelente eficiência de coleta nos dois sistemas.

Nesta tese, baseando-se nesses mesmos recursos, desenvolveu-se coletores para H_2O_2 , na fase gasosa da atmosfera, através de processo difusional com membranas de Oxyphan[®] e por crioamostragem (ambos descritos no Capítulo III).

No coletor com um feixe de tubos microporosos de polipropileno (Oxyphan[®]) utiliza-se água deionizada como substância coletora, impulsionada por bomba peristáltica sob uma vazão de $20 \mu\text{L min}^{-1}$. O tubo externo de Teflon[®] é percorrido, em contra-fluxo, pelo ar a ser amostrado, possibilitando a difusão do H_2O_2 atmosférico para o fluxo coletor. O fluxo de ar foi mantido por aspiração com uma bomba de ar do tipo usado para aquários tendo a vazão sido ajustada em 375 mL min^{-1} .

A saída do fluxo coletor do sistema de coleta por difusão é conectada diretamente na alça de amostragem do sistema FIA com detecção amperométrica em eletrodo de gota pendente de mercúrio, que será descrito a seguir, possibilitando sua injeção periódica (*on-line*).

As amostras coletadas com o crioamostrador foram acondicionadas em *freezer* para posterior análise pelo sistema FIA-Amperométrico, a ser descrito.

Para efetuar estudos de intercomparação de amostragem de H_2O_2 na atmosfera por estes dois métodos (crioamostragem e difusão através de membrana de Oxyphan[®]), coletou-se amostras de ar nos dias 03 e 04 de outubro de 2000 de hora em hora, por período de 24 horas; sendo que, as amostras criogênicas foram devidamente acondicionadas e analisadas posteriormente e as amostras por difusão, analisadas a cada hora (*on-line*).

As coletas foram feitas no IQ-USP no Bloco 12 a uma altura aproximadamente de 10 metros do solo, em laboratórios diferentes, porém próximos.

O conjunto de dados obtido das coletas efetuadas para intercomparação dos amostradores será discutido posteriormente à descrição do sistema FIA-Amperométrico desenvolvido.

5.3 DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE H_2O_2

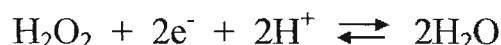
Em dissertação de mestrado anterior (Rocha, 1999) desenvolveu-se método para determinação de H_2O_2 na fase líquida da atmosfera (água de chuva).

A partir de estudos iniciais em células polarográficas estacionárias propôs-se um método que utiliza eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM), por ser facilmente renovável e mais reprodutível que os eletrodos sólidos.

O processo de redução do oxigênio se dá em duas etapas, no EGPM, sendo que a primeira etapa corresponde à redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio (Heyrovsky *et al.*, 1996):



à segunda, a redução do peróxido a água:



Em pH inferior a 9 ambas as ondas são irreversíveis. Todavia, em pH 11 ou superior, a primeira onda torna-se reversível. Assim sendo, após eliminação cuidadosa do O₂ dissolvido, pode-se considerar a determinação de H₂O₂ numa solução tanto pela sua redução a água como, em pH suficientemente elevado, pela sua oxidação a O₂. Desta forma, optou-se pelo processo de oxidação para a determinação analítica do peróxido, por ser pouco susceptível à presença de oxigênio dissolvido.

Resumidamente, em estudos iniciais desenvolvidos no mestrado citado, gerou-se um conjunto de polarogramas obtidos em eletrólito com pH próximo a 12 (Figura 5.3.1). A partir dos valores das correntes de difusão extraídas dos polarogramas construiu-se uma curva de referência que demonstrou boa linearidade (R=0,998). O potencial de meia onda manteve-se constante em -0,15 V, apontando para a reversibilidade do processo neste pH.

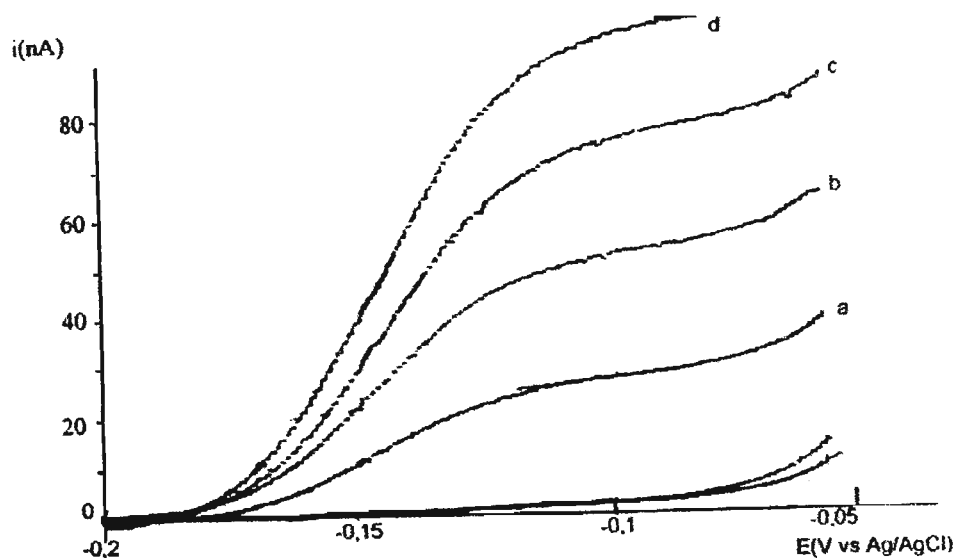


Figura 5.3.1 Polarogramas de soluções de H_2O_2 , nas concentrações: a – 10; b- 20; c- 30; d- 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tempo de gotejamento de 1s, velocidade de varredura de $1,08 \text{ mV s}^{-1}$, eletrólito suporte de NaOH, pH 12 (Rocha, 1999).

As medidas eletroanalíticas foram realizadas com o polarógrafo Polarecord, modelo E 506 da Metrohm Herisau, conectado a célula eletroquímica modelo 663 VA Stand da Metrohm. O eletrodo de trabalho usado foi o eletrodo de gota pendente de mercúrio, HMDE, renovável. O eletrodo de referência foi do tipo Ag/AgCl e como contra-eletrodo, um fio de platina.

As células eletroquímicas comerciais com EGPM, inclusive a da Metrohm, destinam-se a operações estacionárias (Figura 5.3.2). Para contornar o problema, foi desenvolvido um dispositivo simples que permite adaptar as células estacionárias a condição de fluxo.

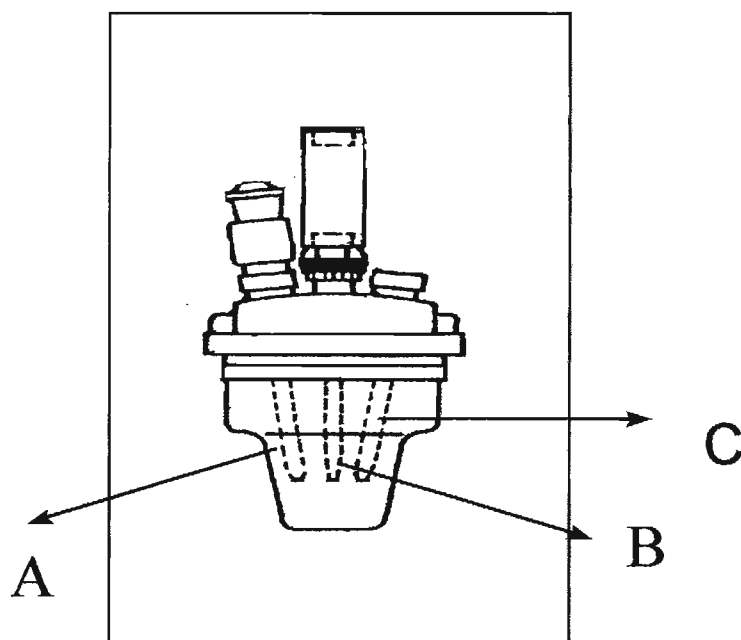


Figura 5.3.2 Representações da célula eletroquímica modelo 663VA Stand da Metrohm: A- Eletrodo de referência (Ag/AgCl); B- Eletrodo de trabalho (Hg); C- Eletrodo auxiliar (Pt).

5.4 DISPOSITIVO PARA VIABILIZAR ANÁLISE EM FLUXO EM CÉLULA ELETROQUÍMICA ESTACIONÁRIA

O novo dispositivo, desenvolvido para adaptação de célula eletroquímica estacionária a fluxo, consiste em uma ponteira descartável de

pipetador de 100 μL e um tubo de silicone, o qual é adaptado sob pressão ao EGPM e perfurado lateralmente.

A ponteira de pipeta é cortada de modo que a gota de mercúrio fique exposta ao fluxo analítico e introduzida no furo lateral do tubo de silicone, que serve de suporte, para ser conectada ao sistema FIA (Figuras 5.4.1 e 5.4.2). Este dispositivo para análise em fluxo em células estacionárias é o mesmo utilizado para análise de espécies de S(IV) em vinho, que será detalhado nos próximos capítulos.

Os testes foram feitos com o Polarógrafo Polarecord e célula eletroquímica VA Stand 663 da Metrohm, mantendo-se o potencial de trabalho em $-0,07\text{V vs Ag/AgCl}$ em eletrólito suporte de NaOH 10 mmol L^{-1} , condição em que a remoção de O_2 não é crucial. Porém, para minimizar a corrente residual utilizou-se um desoxigenador anteriormente desenvolvido (Pedrotti *et al.*, 1994) com pequenas adaptações, inovando-se em sua construção a inclusão de mais uma via de fluxo e um dispositivo que permite a convergência das duas vias de fluxo dentro do desoxigenador, o qual será descrito a seguir.

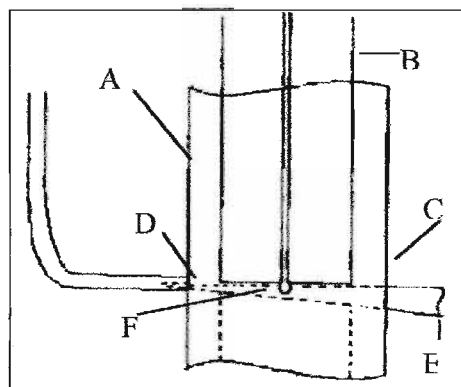


Figura 5.4.1 - Dispositivo que viabiliza a análise em fluxo em células eletroquímicas estacionárias comerciais com eletrodo de mercúrio: A - tubo de silicone; B - Eletrodo Gotejante de Mercúrio; C - perfuração do tubo de silicone; D - conexão com o comutador/injetor; E - saída do fluxo; F - corte da ponteira.

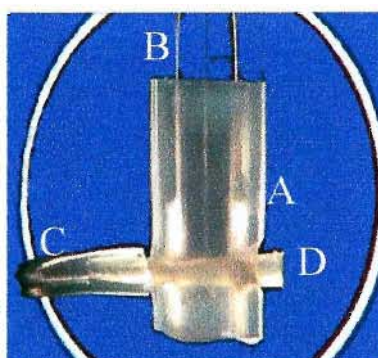


Figura 5.4.2 Foto do dispositivo que viabiliza a análise em fluxo em células eletroquímicas estacionárias comerciais com eletrodo de mercúrio: A - tubo de silicone; B - Eletrodo Gotejante de Mercúrio; C - conexão com o comutador/injetor; D - ponteira de pipetador (100 μ L).

5.5 DESOXIGENADOR PARA SISTEMA EM FLUXO

Além de pequenas adaptações, a partir de um eficiente dispositivo para desoxigenação em sistemas em fluxo para eletrodo de mercúrio desenvolvido por Pedrotti *et al.* (1994), inovou-se em sua construção ao incluir mais uma via de fluxo e um dispositivo para convergência das linhas de fluxo, dentro do desoxigenador.

O desoxigenador construído neste trabalho (Figura 5.5.1) consiste de frasco de vidro(A) com capacidade de 100 mL, com vedação hermética. Na tampa do frasco (B) foram feitos quatro furos: para as duas entradas das soluções (C e D), para a conexão com a bomba de vácuo (E) e para a saída das soluções (F). Ambas as vias consistem de tubos capilares de silicone (H) com 3m de comprimento, unidos na saída por conector em forma de y (G).

No sistema desenvolvido para determinação de H_2O_2 em fluxo, o qual será descrito a seguir, o desoxigenador é mantido sob pressão negativa por bomba de vácuo.

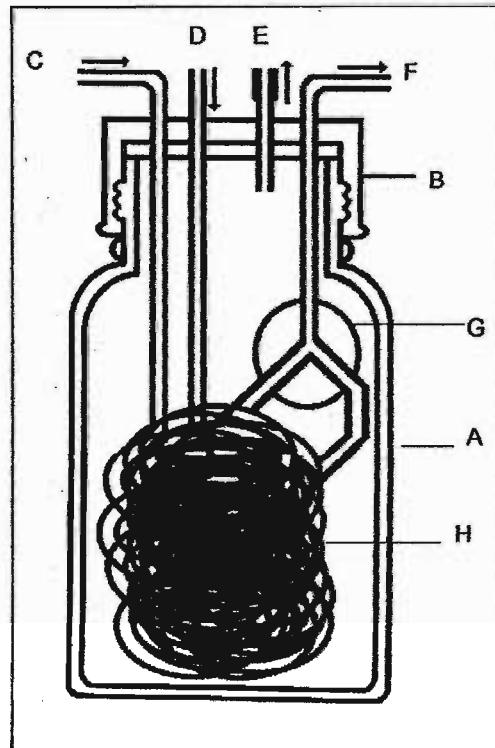


Figura 5.5.1 - Desoxigenador com duplo fluxo: A - frasco de vidro; B - tampa do frasco; C e D - entrada de soluções; E - conexão para bomba de vácuo; F - saída de soluções; G - dispositivo de acrílico para convergência das linhas e H - tubos de silicone.

5.6 SISTEMA FIA PARA DETECÇÃO DE H₂O₂ NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA UTILIZANDO COLETOR POR DIFUSÃO

O sistema FIA para determinação de peróxido apresenta duas vias de fluxo, sendo uma para o eletrólito suporte e outra para o transportador. O eletrólito suporte utilizado é NaOH (11 mmol L⁻¹), obtido por mistura de NaOH (90 mmol L⁻¹) sob vazão de 0,15 mL min⁻¹ com água deionizada a uma vazão de 1,1 mL min⁻¹, ficando o pH em torno de 12 após a junção das duas vias (Figura 5.6.1).

O potencial de trabalho escolhido foi -0,07 V vs Ag/AgCl, potencial em que a interferência do oxigênio é mínima, permitindo a detecção amperométrica da oxidação do H₂O₂. Por o sistema operar em meio alcalino, ocorre antecipação da oxidação do mercúrio para próximo de -0,02 V. Por outro lado, a corrente de redução do oxigênio atinge o valor limite a -0,1 V; portanto, a faixa de potencial de trabalho é bem estreita nestas condições. Para proporcionar maior estabilidade e aumento da faixa de trabalho o oxigênio foi retirado do sistema utilizando o desoxigenador, descrito anteriormente.

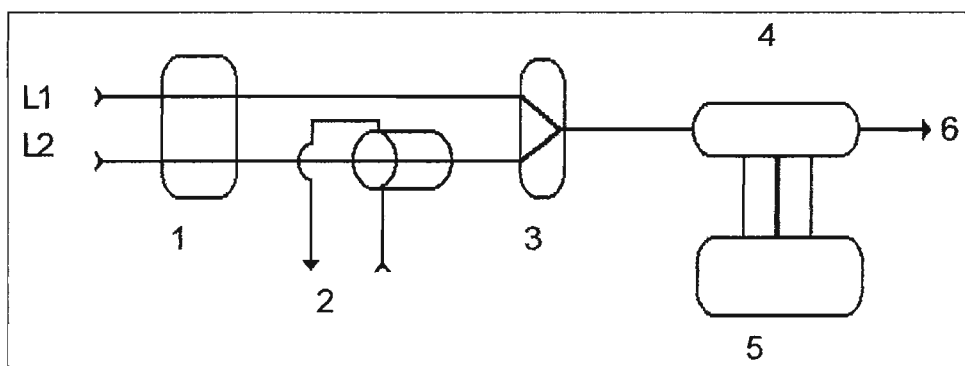


Figura 5.6.1 Esquema de sistema FIA para análise de H_2O_2 1- Bomba peristáltica; 2- Injetor/Comutador; 3- Desoxigenador; 4- Célula eletroquímica; 5- Potenciostato/Registrador; 6- Descarte L1- Linha para fluxo de eletrólito suporte L2- Linha de fluxo para transportador.

O novo sistema de coleta desenvolvido para H_2O_2 no ar, descrito no item 5.2 deste Capítulo, foi interligado diretamente ao sistema FIA, acima descrito, mediante alimentação da alça de amostragem de $300 \mu L$, como mostra a Figura 5.6.2. Esse arranjo é susceptível de automação, possibilitando o monitoramento com resolução de 1 ou 2 horas. A Figura 5.6.3 mostra a dimensão real de todo o sistema em operação.

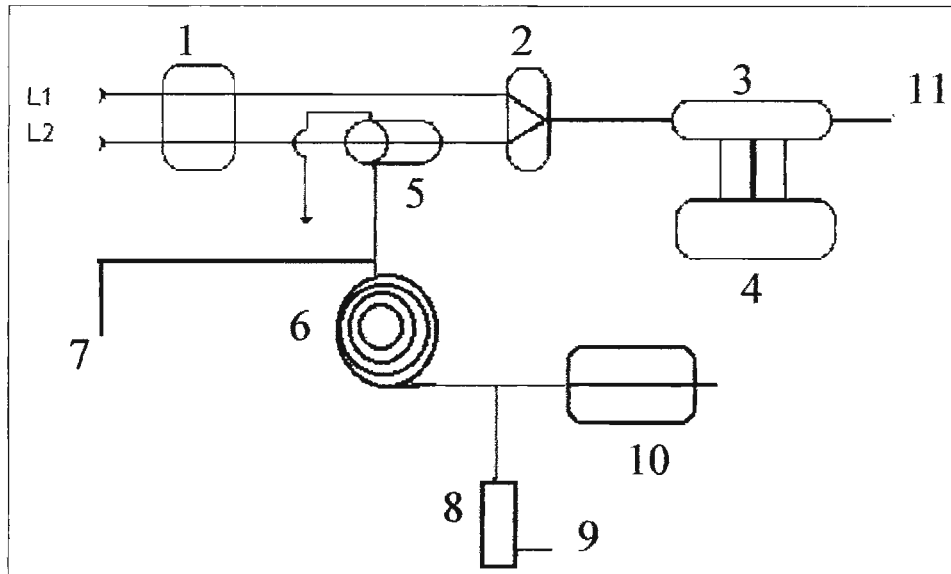


Figura 5.6.2 Sistema FIA para detecção de H_2O_2 conectado a coletor por difusão (Oxyphan[®]): 1- Bomba peristáltica; 2- Desoxigenador; 3- Célula eletroquímica; 4- Potenciostato; 5- Injetor; 6- Coletor por difusão; 7- Entrada de ar; 8- Bomba de aquário; 9- Saída de ar; 10- Bomba peristáltica; 11- Descarte.

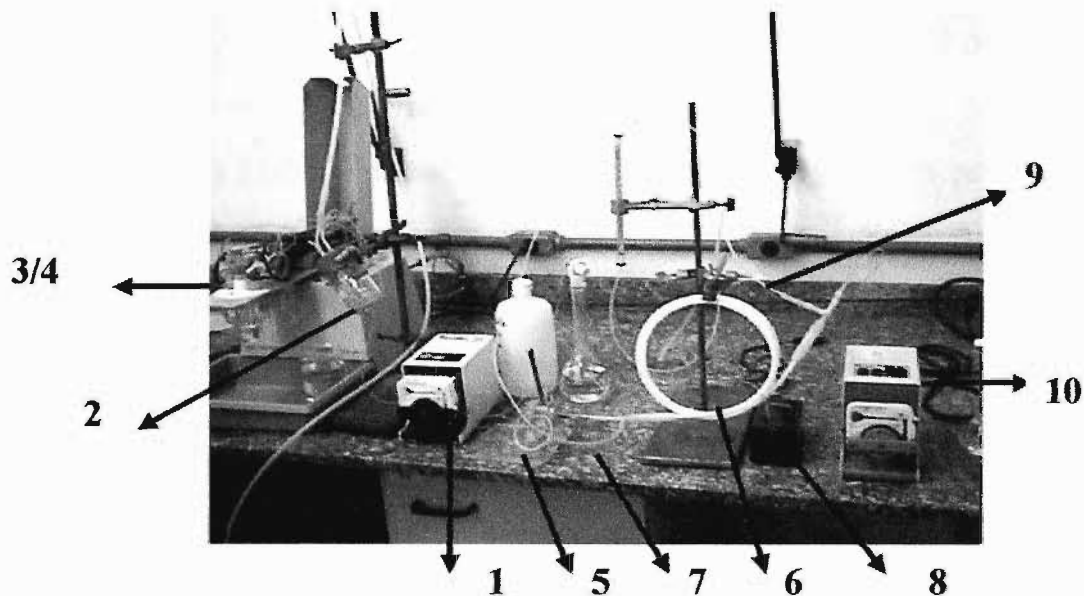


Figura 5.6.3 Foto do sistema FIA para análise de H_2O_2 coletado por difusão

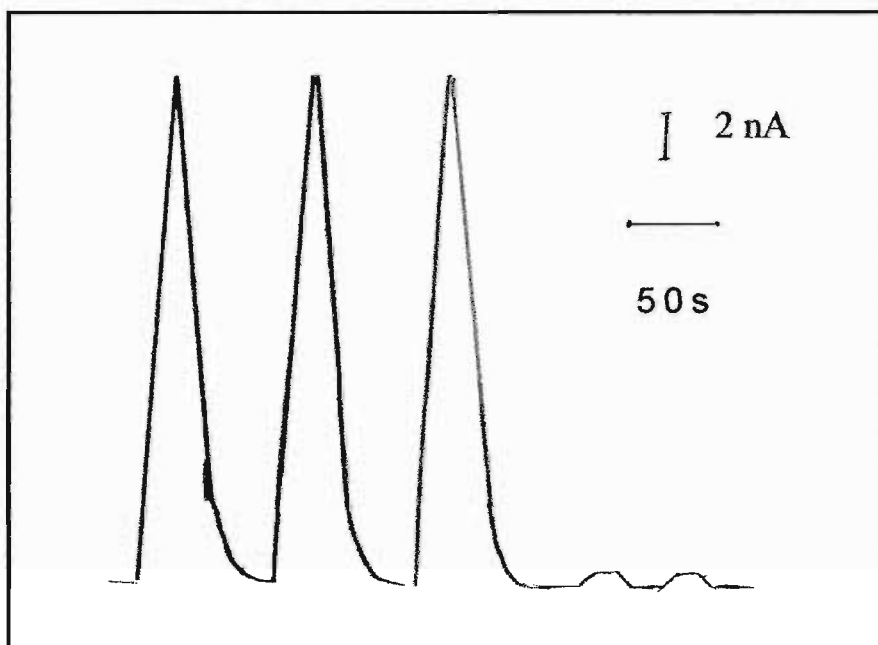
5.7 USO DA CATALASE PARA CONFERIR SELETIVIDADE AO SINAL AMPEROMÉTRICO

Para determinar seletivamente H_2O_2 , recorreu-se a medidas diferenciais envolvendo exposição alternada à enzima catalase; ou seja, injeta-se uma alíquota de amostra coletada no sistema em fluxo; em seguida, injeta-se outra alíquota acrescida de catalase. A diferença entre os sinais amperométricos será proporcional à concentração de H_2O_2 na amostra, conforme anteriormente praticado na amperometria com eletrodo de platina (Gutz *et al.*, 1989).

Inicialmente, uma alíquota da amostra é injetada no sistema, onde será registrado o sinal amperométrico. Uma segunda alíquota da amostra de chuva é exposta à enzima catalase antes de ser alcalinizada, uma vez que a atividade catalítica da enzima catalase é mais intensa na região próxima a neutralidade. Posteriormente, a alíquota é injetada na célula eletroquímica. O pequeno sinal amperométrico obtido corresponde a processos de oxidação, porém sem a participação do H_2O_2 . Portanto, a concentração de H_2O_2 será proporcional à diferença da altura dos picos nas amostras, com e sem catalase. A Figura 5.7.1 exemplifica o uso da catalase como medidas diferenciais

Foi observado que a quantidade necessária de catalase para a destruição do H_2O_2 e sem provocar interferências nos sinais amperométricos obtidos foi de 10 μ L de uma solução diluída 1:200, da enzima comercial catalase para 2 mL de amostra.

(i)



(t)

Figura 5.7.1 Sinais amperométricos de H_2O_2 de concentração $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, 3 picos antes e 2 após a exposição à enzima catalase.

5.8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar a eficiência do método FIA-Amperométrico proposto foram feitas medições comparativas em colaboração com pesquisadores do mesmo grupo, os quais desenvolveram método FIA amperométrico com micro eletrodo de Au/Pt. Assim, efetuou-se intercomparação de 3 métodos, a saber, o sistema FIA desenvolvido nesta tese com eletrodo de gota pendente de mercúrio, o método espectrofotométrico (Bergmeyer, 1974) e outro amperométrico com micro eletrodo de Au/Pt (Matos *et al.* 2001).

Para esta intercomparação foram utilizadas amostras de água de chuva e determinadas as concentrações de H₂O₂. Na Tabela 5.8.1 é apresentada uma compilação dos dados obtidos pelos três métodos, publicada em artigo de Matos *et al.* (2001). A Figura 5.8.1 mostra a boa correlação entre o método analítico aqui exposto e os citados.

Tabela 5.8.1 Determinação de H₂O₂ em água de chuva por método FLA-Amperométrico com HMDE, espectrofotométrico e amperométrico com eletrodo de Au/Pt. (Mattos *et al.*, 2001).

Amostra De Água De Chuva	HMDE (Presente Trabalho) [H ₂ O ₂]μmol L ⁻¹	Método Espectrofotométrico [H ₂ O ₂]μmol L ⁻¹	Au/Pt Micro-Eletrodo [H ₂ O ₂]μmol L ⁻¹
1	1,87 ± 0,02	1,73 ± 0,04	1,68 ± 0,04
2	1,80 ± 0,01	1,79 ± 0,04	1,77 ± 0,03
3	4,78 ± 0,04	4,79 ± 0,03	4,78 ± 0,04
4	3,59 ± 0,07	4,15 ± 0,05	4,23 ± 0,08
5	3,53 ± 0,07	3,68 ± 0,03	3,86 ± 0,04
6	3,95 ± 0,06	3,99 ± 0,02	4,05 ± 0,05
7	3,17 ± 0,09	2,96 ± 0,02	2,83 ± 0,05
8	31,6 ± 0,3	30,5 ± 0,2	29,5 ± 0,4
9	16,4 ± 0,2	15,9 ± 0,2	16,9 ± 0,4
10	21,2 ± 0,5	22,0 ± 0,5	22,4 ± 0,1

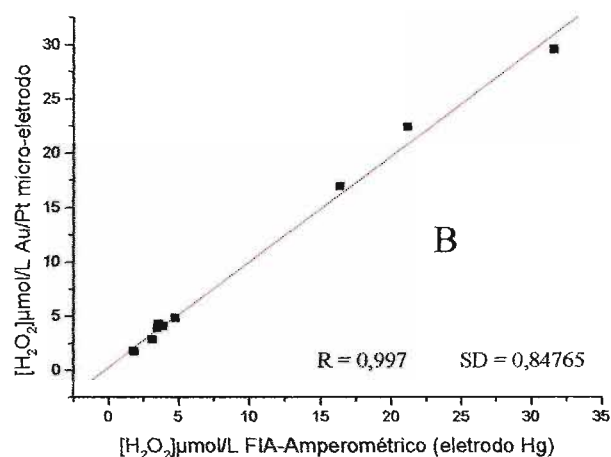
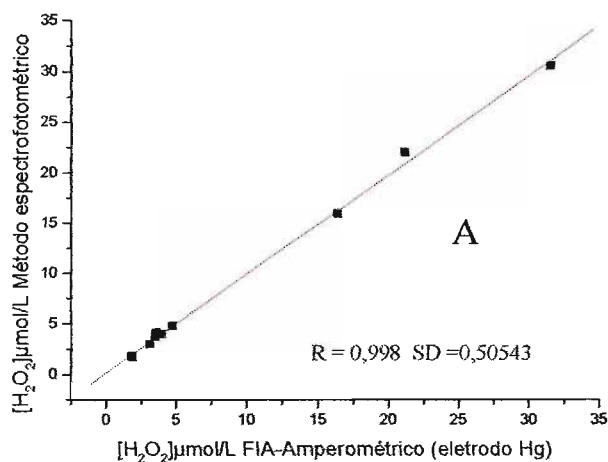


Figura 5.8.1 Correlação entre o método analítico FIA-Amperométrico com e (A) espectrofotométrico e (B) amperométrico com eletrodo de Au/Pt.

Como pode ser observado na Figura 5.8.1. o método FIA-Amperométrico apresentou boa concordância com os métodos espectrofotométrico e amperométrico com eletrodo de Au/Pt.

Uma vez desenvolvidos os métodos de coleta (por difusão e crioamostragem) e de determinação analítica (FIA-Amperométrico), amostras de ar foram coletadas utilizando-se os dois coletores simultaneamente e determinadas as concentrações de H_2O_2 para posterior comparação dos resultados. Coletas de H_2O_2 na fase gasosa da atmosfera foram efetuadas pelos dois sistemas de amostragem desenvolvidos nos dias 03 e 04 de outubro de 2000, sem interrupção, a cada hora, e os resultados são reproduzidos nas Tabelas 5.8.2 e 5.8.3.

O método da crioamostragem baseia-se no fato experimental de que a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ da fase gasosa se mantém praticamente inalterada na fase sólida (gelo coletado) (Jacob *et al.*, 1986). Desta forma, a coleta da umidade não precisa ser quantitativa, nem a vazão do ar precisa ser conhecida, necessitando-se apenas conhecer a umidade relativa e a temperatura para efetuar os cálculos de concentração na fase gasosa. Assim, efetuou-se as medições de temperatura (B) e umidade relativa (C) durante a amostragem criogênica, como mostra a Tabela 5.8.2. A partir da massa de vapor de água em ar saturado (valor tabelado em função da temperatura, em g m^{-3}) (D) e do valor da umidade relativa medida obtém-se a concentração de vapor de água (g m^{-3}) (E) para cada amostra.

Resumidamente, o amostrador criogênico coleta uma fração indeterminada do teor total de vapor de água contido no volume de ar também indeterminado que circulou pelo crioamostrador em uma hora. A concentração de H_2O_2 (F) é determinada pelo método FIA-Amperométrico descrito. Em seguida, a concentração de H_2O_2 em mol m^{-3} é calculada multiplicando o valor de (F) em mol L^{-1} por 10^6 e por (E) em g m^{-3} , pois $\text{g m}^{-3} \cong 10^{-6} \text{L}_{(l)}/\text{L}_{(g)}$. Os valores encontrados encontram-se na coluna (G) da Tabela 5.8.2.

Tabela 5.8.2 Crioamostragem de H₂O₂ na atmosfera nos dias 03 e 04 de outubro de 2000. A- Horário de coleta, B- temperatura, C- umidade relativa, D- massa de vapor de água em ar saturado (g m⁻³), E- massa relativa de vapor de água (g m⁻³ ≅ μL_(l)/L_(g)), F- concentração de H₂O₂ na solução de coleta (μmol L⁻¹), G- concentração de H₂O₂ na atmosfera (pmol L⁻¹).

Horário Coleta (A)	Temp. (°C) (B)	Umidade Relativa (C)	H ₂ O _(g) (D)	H ₂ O _(g) (E)	[H ₂ O ₂] (F)	[H ₂ O ₂] (G)
10:00h	22	55	16,69	10,8	1,0	11,0
11:00h	25	57	23,78	13,5	1,8	24,0
12:00h	25	55	23,78	13,1	3,6	47,0
13:00h	25	50	22,34	11,9	3,4	40,0
14:00h	24	50	23,78	11,2	3,7	41,0
15:00h	25	50	23,78	11,9	3,7	44,0
16:00h	24	46	22,34	10,3	3,9	40,0
17:00h	24	46	22,34	10,3	4,2	43,0
18:00h	24	46	22,34	10,3	3,9	40,0
19:00h	24	46	22,34	10,3	3,5	36,0
20:00h	23	50	20,98	10,5	1,8	19,0
21:00h	23	50	20,98	10,5	1,1	11,0
22:00h	21	55	18,45	10,1	1,1	11,0
23:00h	22	59	19,69	11,6	1,2	14,0
24:00h	21	60	18,45	11,1	1,5	17,0
01:00h	21	63	18,45	11,6	1,9	22,0
02:00h	21	64	18,45	11,8	1,8	21,0
03:00h	20	68	17,3	11,8	1,2	14,0
04:00h	19	75	16,2	12,1	0,8	9,7
05:00h	18	80	15,17	12,1	0,9	11,0
06:00h	13	85	11,59	9,8	0,6	5,9
07:00h	19	84	16,2	13,6	0,7	9,5
08:00h	19	84	16,2	13,6	0,7	9,5

Tabela 5.8.3 Coleta por difusão com membranas micro porosas para H₂O₂ na atmosfera nos dias 03 e 04 de outubro de 2000. A- Horário de coleta, B- temperatura, C- umidade relativa, D- volume de ar aspirado (L), E- concentração (μmol L⁻¹) de H₂O₂ em 1,2 mL de solução de coleta, F- concentração de H₂O₂ na atmosfera (pmol L⁻¹).

Horário Coleta (A)	Temp. (°C) (B)	Umidade Relativa (C)	Vol. Ar (D)	[H ₂ O ₂] (E)	[H ₂ O ₂] (F)
10:00h	22	55	22,5	0,4	21
11:00h	25	57	22,5	1,0	53
12:00h	25	55	22,5	1,1	58
13:00h	25	50	22,5	1,1	58
14:00h	24	50	22,5	1,0	53
15:00h	25	50	22,5	0,9	48
16:00h	24	46	22,5	1,1	58
17:00h	24	46	22,5	1,0	53
18:00h	24	46	22,5	0,8	42
19:00h	24	46	22,5	0,6	32
20:00h	23	50	22,5	0,4	21
21:00h	23	50	22,5	0,3	16
22:00h	21	55	22,5	0,3	16
23:00h	22	59	22,5	0,3	16
24:00h	21	60	22,5	0,5	26
01:00h	21	63	22,5	0,4	21
02:00h	21	64	22,5	0,5	26
03:00h	20	68	22,5	0,4	21
04:00h	19	75	22,5	0,4	21
05:00h	18	80	22,5	0,3	16
06:00h	13	85	22,5	0,3	16
07:00h	19	84	22,5	0,3	16
08:00h	19	84	22,5	0,4	21

Na coleta por difusão o fluxo de água deionizada (utilizada como líquido coletor) dentro do feixe foi mantido sob vazão de $20 \mu\text{L min}^{-1}$, obtendo-se um volume de 1,2 mL de amostra por hora (desprezadas perdas por evaporação). O volume de ar aspirado pelo tubo de difusão gasosa foi de $22,5 \text{ L h}^{-1}$ (D), aproximadamente um mol de ar por hora (depende da temperatura e da pressão atmosférica) (Tabela 5.8.2). As amostras foram injetadas “on-line” no sistema FIA e determinadas as concentrações de H_2O_2 na solução coletora (E). Admitindo 100% de eficiência na coleta, tem-se que o produto da concentração de H_2O_2 encontrada pelo volume coletado, $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$, corresponde ao número de mols de H_2O_2 em $22,5 \text{ L}$.

A concentração média de H_2O_2 com a crioamostragem foi de 24 pmol L^{-1} e por amostragem com membrana foi de 32 pmol L^{-1} . Por motivos operacionais as coletas não foram feitas no mesmo laboratório do IQ-USP, mas laboratórios próximos no Bloco 12, aspirando ar diretamente pela janela numa altura aproximada de 10 metros do solo. Este pode ter sido um fator a contribuir para a diferença observada, de 25% entre as concentrações de H_2O_2 encontradas pelas duas técnicas de coleta. Outro fator, talvez mais importante, foi o de não se ter levado em conta as perdas de água por evaporação na superfície externa dos filamentos durante a amostragem. No estudo da amostragem de CH_2O , feito num período muito seco (ver tabela 4.1.6.1), tomou-se este cuidado e as diferenças entre o volume introduzido e retirado dos capilares chegava a cair à metade nos piores casos. Não há dificuldades em introduzir este refinamento em futuras aplicações do método pois o líquido efluente pode ser coletado na saída da alça de amostragem e pesado ou medido com uma pipeta a cada hora.

A Figura 5.8.2 mostra o mesmo andamento da variação da concentração de H_2O_2 no ar pelos dois métodos de coleta, indicando boa

correlação, comprovada na Figura 5.8.3 que poderia apresentar similaridade ainda melhor nos resultados obtidos se tivesse sido levada em conta a evaporação. Isto porque, quando a mesma quantidade de H_2O_2 é coletada num volume maior, a concentração determinada é maior, tal como se observa na Figura 5.8.2.

O perfil das variações nas concentrações de H_2O_2 ao longo do dia mostrou-se semelhante aos encontrados na literatura, como por exemplo, Manahan (1999) (Figura 1.2.1). O peróxido de hidrogênio, por ser uma espécie formada fotoquimicamente, apresenta concentrações maiores no período de 12:00 h às 16:00 h, quando a incidência solar é maior, decrescendo durante a noite, quando o seu consumo prevalece sobre a formação.

Todavia, por volta das 24:00 h do período de amostragem, a concentração de H_2O_2 voltou a elevar-se de modo perceptível, para decair novamente entre as 02:00 h e o amanhecer (06:00 h), quando volta a crescer.

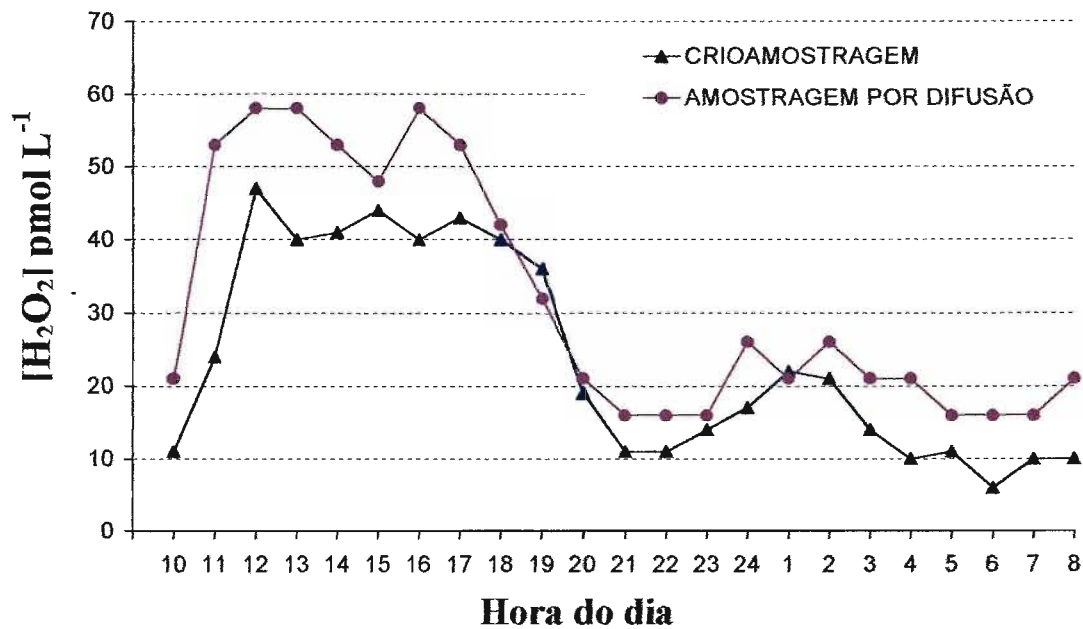


Figura 5.8.2 Comparação das análises de H_2O_2 obtidas por amostragem criogênica e por difusão em amostras ambientais por período consecutivo de 24 h.

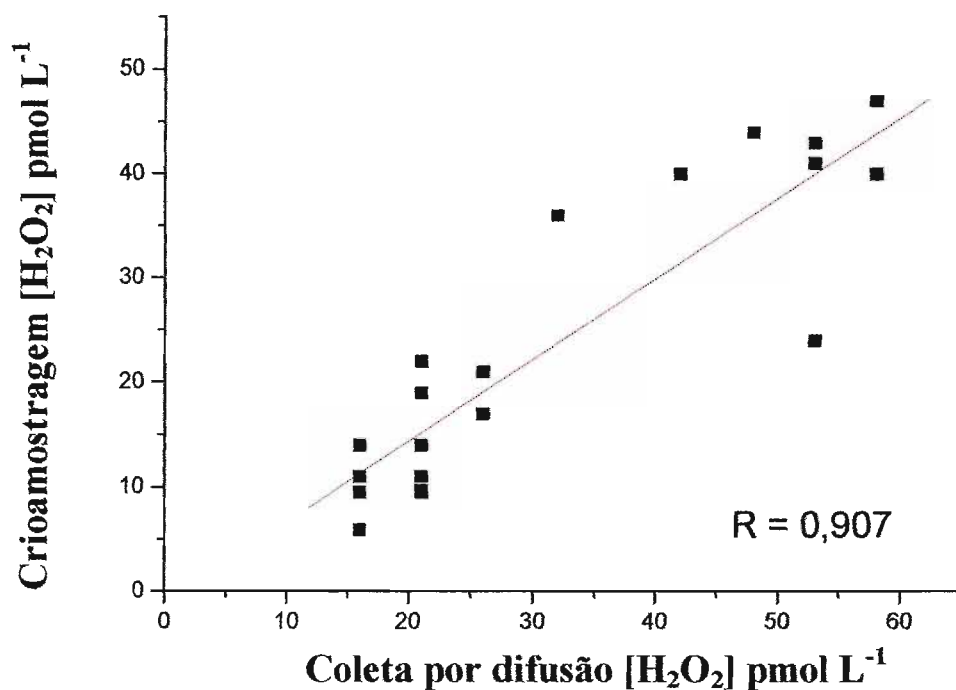


Figura 5.8.3 Correlação entre amostragem por difusão e criogênica de H₂O₂ em amostras ambientais por 24h consecutivas

Tabela 5.8.4, comparam-se as a faixa de concentrações das amostras de H₂O₂ registradas em São Paulo no curto período relatado com as obtidas em várias localidades do mundo (Lee *et al.*, 2000). Como se verifica, os valores encontrados não destoam dos observados em outras regiões urbanas ou remotas.

Cabe ressaltar que para amostras reais efetuou-se testes para verificar a eficiência da coleta. Assim, dois coletores por difusão foram colocados em série, de maneira que o ar aspirado atravessasse os dois coletores. Em seguida, as amostras foram analisadas pelo sistema FIA-Amperométrico, descrito acima, constatando-se a ausência de sinal amperométrico no segundo coletor.

O sistema FIA amperométrico desenvolvido mostrou-se eficaz para análise de H_2O_2 em amostras ambientais nas fases gasosa e líquida da atmosfera, alcançando o limite de detecção de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, após pré-concentração. Além da boa correlação frente a outros métodos de determinação, já comprovada na Tabela 5.8.1, o método apresenta grande vantagem frente aos eletrodos sólidos, qual seja, basta apertar um botão para renovar a gota de mercúrio quando esta ficar contaminada; já os eletrodos sólidos necessitam de polimento ou reativação eletroquímica periódica quando se trabalha com amostras muito poluídas.

O crioamostrador passivo desenvolvido mostrou-se de fácil manejo, baixo custo e apropriado para coletas em campo, por não depender de energia elétrica (requerendo, contudo, um estoque de gelo seco). Ainda, como o coletor criogênico desenvolvido opera em temperaturas próxima a -70°C , minimiza o efeito de interferentes, como discutido no item 5.1

O acoplamento do dispositivo de coleta de H_2O_2 por difusão através de tubos capilares ocos de polipropileno (Oxyphan[®]) com o detetor em fluxo permite a injeção periódica de amostras (*on-line*) sem que haja necessidade de manipulações laboriosas, possibilitando a automação do sistema e evitando armazenamento com risco de decomposição do analito.

Tabela 5.8.4 Medidas de H₂O₂ na fase gasosa da atmosfera em várias localidades utilizando-se diversos métodos de amostragem e análise (Lee *et al.*, 2000).

Autor	Data	Local	Método De Coleta	Método Analítico	[H₂O₂]ppbv
Esta Tese	2003	São Paulo USP	Tubo de difusão	FIA-Amperométrico com HMDE	0,38-1,39
Esta Tese	2003	São Paulo USP	Crioamostragem - 70°C	FIA-Amperométrico com HMDE	0,14-1,13
Heikes <i>et al.</i> (1988)	1986	Atlântico Oeste	Tubo coletor espiralado	Fluorescência enzimática	0,05-1,24
Slemr <i>et al.</i> (1986)	1984, 1985	Ontario		TDLAS	0,3-2,1
Tanner <i>et al.</i> (1986)	1985	Brookhaven National	“impinger” e difusional	Fluorescência	0,1-2,0
Dollard <i>et al.</i> (1989)	1987	Inglaterra	Tubo coletor espiralado	Quimioluminescência	0,03-1,65
Sakugawa e Kaplan (1989)	1985-1988	Los Angeles	Crioamostragem - 60°C	Fluorescência enzimática	0,03-2,04
Dasgupta <i>et al.</i> (1990)	1986	Califórnia	Tubo coletor espiralado	Fluorescência enzimática	0,1-3,1
Jacob <i>et al.</i> (1990)	1988	Brasil	Crioamostragem - 45°C	Quimioluminescência (TCPO)	0,2-3,9
Dommen <i>et al.</i> (1995)	1990-1991	Suíça	Tubo coletor espiralado	Fluorescência enzimática	0,3-4,7
Tanner e Schorran (1995)	1992	Meadview, AZ	Tubo coletor espiralado	Fluorescência enzimática	1-4
Jacob e Klockow (1992)	1988	Oceano Atlântico	Crioamostragem - 45°C	Quimioluminescência (TCPO)	3-5
Weller e Schrems (1993)	1991-1992	Oceano Atlântico	Tubo coletor espiralado	Fluorescência enzimática	0,05-1,80
Slemr e Tremmel (1994)	1990	Oceano Atlântico	Tubo coletor espiralado	Fluorescência enzimática	0,12-3,89
Martin <i>et al.</i> (1997)	1992	Atlântico Norte	AEROLASER	Fluorescência enzimática	0,65-1,5

**CAPÍTULO VI - AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO
IÔNICA DE ÁGUA DE CHUVA POR ELETROFO-
RESE CAPILAR COM DETECÇÃO CONDUTOMÉ-
TRICA SEM CONTATO**

6.1 ASPECTOS GERAIS

A deposição úmida é uma rota muito importante na remoção dos poluentes da atmosfera. Nas últimas décadas, a extensão e os impactos da chamada “chuva ácida” foram investigados completamente, especialmente no hemisfério norte. Estudos revelaram as conseqüências prejudiciais atribuídas ao impacto da deposição ácida nos ecossistemas terrestre e aquático e na corrosão e degradação dos edifícios e dos monumentos, os quais foram relatados de forma mais abrangente no Capítulo I desta tese.

Entretanto, cabe recordar que, considerando exclusivamente o equilíbrio com CO₂ gasoso, a água de chuva deve apresentar um valor de pH em torno de 5,6. Valores mais baixos são causados principalmente pela presença dos ácidos sulfúrico, nítrico e carboxílicos; sendo seus principais precursores os óxidos do enxofre e do nitrogênio, hidrocarbonetos e compostos carbonílicos, envolvidos em reações complexas nas fases homogênea e heterogênea da atmosfera (Cowling, 1982; Gatz, 1991; Losno *et al.*, 1991; Mage *et al.*, 1996).

Para subsidiar pesquisas sobre a química da atmosfera e para a composição de bancos de dados, controle e avaliação da correlação com o impacto da deposição de poluentes pela fase líquida, redes de monitoramento foram estabelecidas, principalmente (mas não exclusivamente) em países desenvolvidos do hemisfério do norte. Estas redes confirmaram, como exemplo, as melhorias alcançadas com os programas de redução para emissões dos óxidos do enxofre, como conduzidos nos EUA e em parte da Europa, mostrando o declínio das concentrações de ácido sulfúrico na chuva, não acompanhado, contudo, ácido nítrico e de outros componentes ácidos (e básicos).

No Brasil, o principal centro econômico é a região metropolitana de São Paulo, um dos maiores conglomerados humanos do mundo (17,8 milhões de habitantes, aproximadamente 10% da população nacional). Estima-se que 90% das emissões antrópicas decorram da enorme frota de aproximadamente 6,0 milhões veículos automotores. A fração restante é emitida pela propagação de fontes estacionárias sobre a região, a mais densamente industrializada da América Latina, causando problemas severos de poluição do ar, tais como a formação de concentrações elevadas do “smog” fotoquímico de ozônio e NO_x , bem como o excesso de matéria particulada (CETESB, 2000; Mage *et al.*, 1996).

Embora os principais poluentes do ar sejam monitorados regularmente desde 1973, somente em 1983 instalou-se uma rede automática de monitoramento. Porém, nenhum sistema similar foi desenvolvido para a deposição úmida. Dentre as possíveis razões pode-se citar: a caracterização química da água de chuva é mais laboriosa e dispendiosa, pois muitos analitos não podem ser determinados automaticamente nas estações da rede, os eventos da precipitação não põem em perigo a saúde humana diretamente e, de fato, as chuvas promovem benfeitoria “limpeza” do ar atmosférico.

Assim, poucos estudos que tratam da composição química da água de chuva em São Paulo podem ser encontrados na literatura internacional (Forti *et al.*, 1990; Fornaro *et al.*, 1993; Paiva *et al.*, 1997; Rocha *et al.*, 2003; Fornaro *et al.*, 2003).

A conversão das emissões veiculares no smog fotoquímico e/ou na fase líquida é, provavelmente, responsável pela maioria do ácido sulfúrico e nítrico encontrado na água de chuva, porém, necessita-se de uma investigação mais detalhada da deposição úmida local e da química da atmosfera.

Usualmente, o método padrão de análise para íons em amostras de água de chuva é a cromatografia de íons (CI) (Valsecchi *et al.*, 1997). Nos últimos

anos, a atenção foi estendida para a eletroforese capilar (CE) como uma ferramenta poderosa para a análise dos íons (Kaniansky *et al.*, 1999; Pacáková *et al.*, 1999; Fukushi *et al.*, 1999). Em CE, as separações rápidas podem ser executadas com sensibilidade, boa seletividade, alta eficiência e baixo consumo de amostra e de reagentes.

Conseqüentemente, CE é uma potencial alternativa a CI para a análise de água de chuva e demonstrou-se que mesmo gotas de chuva ou o aerossol das nuvens podem ser analisados usando-se esta técnica (Bächmann e Tenberken, 1997 e 1996; Bächmann *et al.*, 1997). A maioria dos compostos iônicos da deposição úmida não absorve a radiação na região UV ou visível do espectro. O esquema usual para análise destes íons é a detecção indireta UV ou do Vis, necessitando da adição de um cromóforo à solução tampão para originar picos negativos (diminuição da absorbância) durante a passagem da espécie não absorvente (Deng, 1998; Fung *et al.*, 1998). Embora eficaz, este esquema resulta em limites de detecção menos favoráveis do que a detecção direta.

Entretanto, algumas vezes, torna-se vantajosa a derivatização dos analitos, como por exemplo, as hidrazonas de compostos carbonílicos que absorvem na região de UV-Visível (Bächmann *et al.*, 1997). Quando aplicáveis, limites de detecção muito baixos podem ser alcançados com detecção de fluorescência induzida por laser (Bächmann *et al.*, 1996).

A detecção eletroquímica ainda não foi investigada extensivamente em combinação com CE em amostras ambientais. Para alguns ânions, por exemplo, nitrito e sulfito, elevada sensibilidade e seletividade foram relatadas para detecção amperométrica (Bächmann *et al.*, 1996). A detecção por condutividade (usada universalmente em combinação com CI) foi considerado para CE em análises de água de chuva pelo menos uma vez (Valsecchi *et al.*, 1997).

Em estudo comparativo de separação de ânions em água de chuva por CI e por CE usando a detecção condutométrica para ambas as técnicas, CE mostrou-se apropriada para esta finalidade e os resultados foram validados com materiais de referência padrão NIST 2694 I e II (Valsecchi *et al.*, 1997).

A construção de detectores para CE, seu acoplamento com o capilar e sua manutenção são, entretanto, mais trabalhosos do que para o CI, devido às dimensões reduzidas. Por outro lado, a interferência do elevado campo elétrico para separação dos analitos e os danos causados aos pequenos eletrodos expostos às amostras podem gerar problemas adicionais. Felizmente, aumentando-se a frequência do sinal durante as medidas de condutividade (oscilometria), os eletrodos podem ser instalados fora do capilar, superando todos estes problemas. Fracassi *et al.* (1998) e Zemmann *et al.* (1998), independentemente, propuseram e demonstraram esta modalidade de detecção condutométrica sem contato (CCD) (os primeiros autores com melhor relação de sinal/ruído) através do acoplamento dos dois eletrodos, em forma de anel, em torno do revestimento externo de poliimida do capilar fundido de sílica usado em CE.

A resposta deste detector condutométrico sem contato é essencialmente devido às diferenças da condutividade do eletrólito e do analito; conseqüentemente, é muito apropriado para as análises iônicas.

Neste trabalho, mostrar-se-á que CE-CCD pode ser vantajosamente aplicada à análise dos principais cátions como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+ , dos ânions inorgânicos como SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- e dos ânions orgânicos como CH_3O^- e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ em água de chuva, acelerando, simplificando e reduzindo o custo de estudos sistemáticos de deposição úmida, como provado durante a pesquisa empreendida na metrópole São Paulo.

Desta forma, desenvolveu-se novo método para a determinação mais fácil e menos dispendiosa dos constituintes químicos da fase líquida,

objetivando avaliar a extensão e melhorar a compreensão da deposição úmida e da química da atmosfera na cidade de São Paulo.

6.2 LOCAL DA AMOSTRAGEM DE ÁGUA DE CHUVA

O local está aproximadamente a $46^{\circ}43'$ W e $23^{\circ}34'$ S, a 750 m de altitude e aproximadamente 45 km da costa, bem dentro da cidade de São Paulo (10,5 milhões de habitantes), parte principal da região metropolitana (17,8 milhões de habitantes).

O clima da RMSP pode ser classificado como tropical de altitude, com inverno seco e frio, e verão quente e úmido. A precipitação é em torno de 1500 mm, sendo que a maior parte ocorre nos meses de outubro a março. Nos meses de setembro a abril (verão quente e úmido) as condições meteorológicas são mais favoráveis à dispersão dos poluentes, por encontrar-se a região sob grande instabilidade atmosférica que se forma em toda região Sudeste, e estão associadas a sistemas frontais vindo do sul do continente, da umidade proveniente da Região Amazônica e da brisa marítima.

Nos meses mais frios (maio a agosto) a região permanece com maior estabilidade devido à formação de altas pressões (anticiclone), ocasionando inversões térmicas nos baixos níveis da atmosfera, dificultando a dispersão dos poluentes.

6.3 AMOSTRAGEM DE ÁGUA DE CHUVA

As amostras de água de chuva foram coletadas no campus da Universidade de São Paulo, entre os períodos de maio/1997 e março/1998.

Para tanto, utilizou-se um coletor automático exclusivamente para deposição úmida, desenvolvido anteriormente dentro do mesmo grupo do orientador (Figura 6.3.1) (Fornaro *et al.*, 1993).

O dispositivo de amostragem foi instalado num mastro cerca de 1,5 m acima do telhado do edifício do laboratório, aproximadamente 10 m acima do nível do solo. Um tubo de PTFE conduziu as amostras do coletor até o laboratório.

As amostras coletadas durante o período de maio/1997 a março/1998 foram compartilhadas com um estudo simultâneo de peróxido de hidrogênio, bissulfito e de hidroximetanossulfonato (HMS) por um novo método em fluxo amperométrico (Rocha, F.R., 1999). Devido à instabilidade mais elevada do H_2O_2 e do HSO_3^- , as amostras foram congeladas pela exposição dos frascos plásticos ao gelo seco, posteriormente, foram armazenados a $-15^\circ C$. Assim, estes analitos foram determinados, imediatamente após o descongelamento de cada amostra. A parte restante foi mantida sob refrigeração a $4^\circ C$ durante períodos de até 2 meses até todos os eletroferogramas (cátions e ânions) terem sido determinados e a condutividade e o pH, medidos.

As 25 amostras analisadas representaram cerca de 484 mm (31%) de um total pluviométrico de 1563 mm durante o período de coleta, ou seja, utilizou-se uma amostra bastante representativa para estimar o fluxo dos íons majoritários em água de chuva.

Os frascos de polietileno usados para as amostras e medições do “branco” foram lavados previamente com uma solução detergente não iônico e lavados abundante e repetidamente com água deionizada (Fornaro *et al.*, 1993), sendo guardados preenchidos com água.

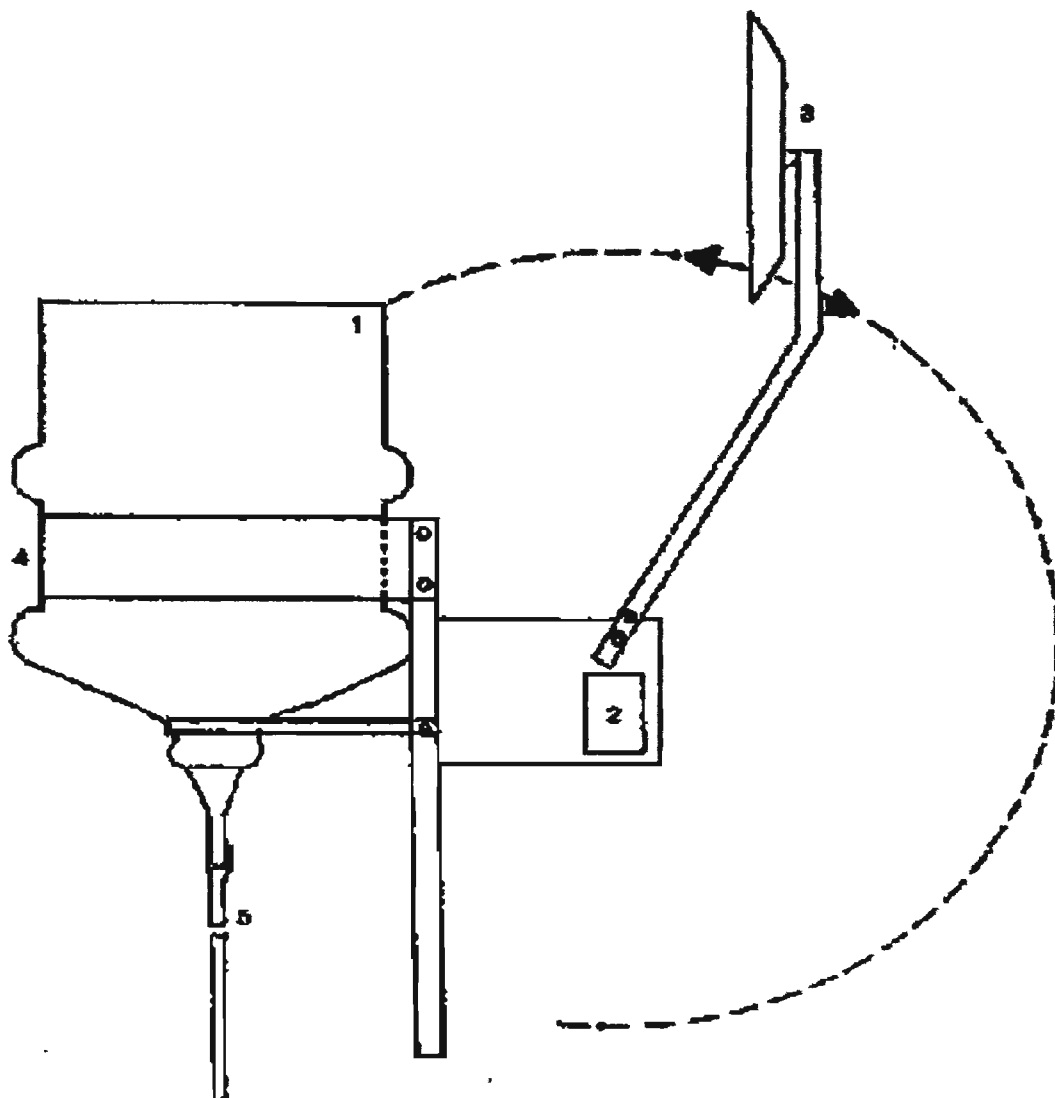


Figura 6.3.1 Coletor automático para deposição úmida: 1- Funil de policarboneto; 2- Motor; 3- Tampa articulada; 4- Cinto de fixação; 5- Tubo de escoamento das amostras.

6.4 DETERMINAÇÃO DE ÍONS EM ÁGUA DE CHUVA POR ELETROFORESE CAPILAR COM DETECÇÃO CONDUTOMÉTRICA SEM CONTATO

Neste trabalho, as determinações por CE-CCD foram dirigidas aos principais cátions (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+) e aos ânions inorgânicos (SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^-).

O equipamento de CE foi construído no laboratório, os detalhes da construção e do instrumento podem ser encontrados na literatura (Fracassi *et al.*, 1998). Um desenho esquemático simplificado encontra-se na Figura 4.1.4.1, no Capítulo IV).

Os eletroferogramas foram obtidos utilizando-se capilar de sílica fundida com 70 cm de comprimento e diâmetro interno de 75 μm . Durante a introdução da amostra, a extremidade esquerda do capilar é introduzida temporariamente no *vial* da amostra e a injeção é promovida por ação da gravidade, mediante desnivelamento de 10 cm por 40 s. Todas as separações foram feitas sob uma diferença de potencial de 20 kV nas extremidades do capilar. Para cátions, o potencial mais negativo foi aplicado na extremidade (direita) perto do detector; para ânions, a polaridade foi invertida.

Os dois anéis paralelos do detector tem uma separação de 1 mm e envolvem o capilar 60 cm após o ponto da injeção; um anel foi excitado com onda senoidal de 2,0 V pico a pico e frequência de 1,1 MHz. O outro anel foi conectado ao circuito amplificador/retificador, terminando em um conversor analógico/digital de um cartão de PCL 711 (Advantech), conectado a um micro computador. Os eletroferogramas são exibidos no monitor do micro computador em tempo real e armazenados para a integração dos picos. A integração melhora a precisão em comparação com a alturas dos picos, e foi feita com o *software* do Origin 5.0 (Microcal).

Os tampões de corrida foram preparados diariamente e consistiram em uma solução que contem ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfônico (MES) 20 mmol L⁻¹ e histidina (His) 20 mmol L⁻¹. Nas análises de cátions, adicionou-se éter 18-crown-6 2,5 mmol L⁻¹ ao tampão de corrida com a finalidade de complexar o K⁺, modificando sua mobilidade efetiva, para que não houvesse sobreposição com o pico do NH₄⁺. Para a análise dos ânions, adicionou-se brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 0,2 mmol L⁻¹ ao tampão de corrida para promover a inversão do sentido do fluxo eletrosmótico.

O capilar foi condicionado antes de cada sessão de análises com fluxo constante de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 15 minutos e, para o mesmo período, com solução de tampão; posteriormente, aplicou-se alta tensão até a estabilização da linha base e do sinal de condutância.

A equivalência de análises de água de chuva por CI e CE, ambas com detecção condutométrica, foi demonstrada para ânions por Valsecchi *et al.* (1997). Para tanto, utilizou água de chuva padrão SRM 2694-I e 2694-II do NIST. O fornecimento destes materiais de referência padrão foi interrompido pelo NIST, mas misturas de concentrações conhecidas dos íons de interesse foram preparadas no laboratório para avaliar os tempos da eletromigração, estabelecer as curvas de calibração baseadas nas áreas dos picos e avaliar os limites de detecção.

Para identificar os picos dos íons de interesse e para testes de recuperação efetuaram-se adições de padrão às amostras reais de água de chuva.

Durante o período trabalhado, o procedimento da adição de padrão gerou resultados de exatidão similar ao do uso direto da curva de calibração para alguns dos íons estudados (observou-se o mesmo coeficiente angular para as retas ajustadas por regressão). Isto favoreceu o uso direto das curvas de calibração preparadas no começo de cada sessão (verificada às vezes no

fim de um período trabalhado) em vez do método da adição de padrão, mais trabalhoso.

Como padrão interno para cátions, adicionou-se íons de lítio às amostras durante o estágio do desenvolvimento do método CE-CCD.

A condutividade e o pH das amostras foram medidos com equipamentos da Digimed (Brasil), modelo DM31 e DM20, respectivamente, após calibração apropriada.

Nenhuma medida direta do bicarbonato foi feita, porém, a concentração deste ânion foi estimada aproximadamente a partir das medidas de pH, usando as constantes de dissociação do ácido carbônico e da constante de Henry de CO₂, considerando o equilíbrio existente entre a fase líquida e a fase gasosa ($P_{CO_2} = 0,00035 \text{ atm}$).

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Ácido 2-[N-morfolino] etanosulfônico (MES), L-histidina (His), 18-crown-6 e N-cetil-N,N,N-trimetilamônio brometo (CTAB) foram comprados da Merck (Alemanha). O tampão de corrida e as misturas padrão foram preparados diluindo-se soluções estoque de 100 mmol L⁻¹, preparadas com água ultra pura (NANOPure, Barnstead, EUA) e filtradas com um filtro de 0,2 µm em uma seringa.

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sendo a condutividade o método de detecção universal para a cromatografia de íons, considerou-se que também para CE esta forma de detecção poderia ser vantajosa. Esta união da CE (técnica de separação de alta resolução) com a condutometria (sensível detector universal para íons)

resultou em um modo de detecção por condutividade sem contato, particularmente eficaz (oscilométrico, sem nenhum contato direto dos eletrodos com a solução) (Fracassi *et al.*, 1998). Como demonstrado aqui, a CE-CCD é muito apropriada por simplificar e reduzir custos na determinação dos principais compostos poluentes iônicos em água de chuva.

Eletroferogramas típicos de amostras reais de água de chuva podem ser vistos na Figura 6.5.1 para os cátions (Figura A) e os ânions (Figura B). O mesmo tampão de MES/His (que difere somente no modificador do fluxo eletrosmótico) produziu excelente definição dos picos, tanto para os cátions como para os ânions, em curto espaço de tempo (3-4 min). Não mais do que 30 minutos são necessários para modificar o sistema da separação do cátion à do ânion (inversão da polaridade da alta tensão, troca do eletrólito e estabilização da linha base), uma definitiva vantagem perante a CI, especialmente para os laboratórios que não têm equipamentos em duplicata, um para cátions e outro para ânions.

O método da adição de um padrão interno foi avaliado para a determinação CE-CCD dos cátions, o lítio foi selecionado porque não aparece nas amostras de água de chuva. Entretanto, devido à boa estabilidade do equipamento e da repetibilidade dos eletroferogramas, torna-se desnecessário o uso do padrão interno em análises rotineiras, embora seja uma prática recomendável (Haber *et al.*, 1998). Além dos ânions inorgânicos determinados, pequenos picos de ânions de ácidos carboxílicos (formiato e acetato) foram detectados em vários eletroferogramas, mas não foram quantificados neste ciclo inicial de amostragens. Isto porque a literatura sobre amostras de água de chuva, afirmar que, se não forem mantidas congeladas adequadamente, podem apresentar perdas consideráveis nas concentrações de formiato e acetato, com aumento eventual no pH, devido ao ataque bacteriológico (Herlihy *et al.*, 1987; Guiang *et al.*, 1984; Lacaux *et al.*, 1992;

Schwarzenbach *et al.*, 1993). Como mencionado anteriormente, devido à prioridade dada à determinação amperométrica de espécies mais instáveis (como o H_2O_2 e o HSO_3^- , relatados em Rocha, F.R., 1999), os eletroferogramas foram determinados mais tarde (às vezes após dias ou semanas do armazenamento a 4°C); desta forma, as informações sobre formiato e acetato, nesta etapa, não mereciam confiança.

A Tabela 6.5.1 reproduz os limites de detecção (LD) para a espécie de interesse, correspondentes a concentração de analito que proporciona sinal 3 vezes superior ao nível de ruído médio da linha base. Estes limites de detecção são suficientemente baixos para a determinação de pelo menos sete íons inorgânicos majoritários (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Ca^{2+}), salvo, talvez, para amostras de água de chuva de algumas das regiões mais remotas e muito limpas. O magnésio apresenta um pico bem separado (Figura 6.5.1 A, pico 5) mas um limite de detecção um tanto mais elevado (Tabela 6.5.1) e sua menor abundância nas amostras podem impedir uma determinação precisa. Somente para algumas amostras, as concentrações do magnésio superaram o limite de determinação ($3,3 \times \text{LD}$). Assim, os escassos resultados não foram incluídos na tabela.

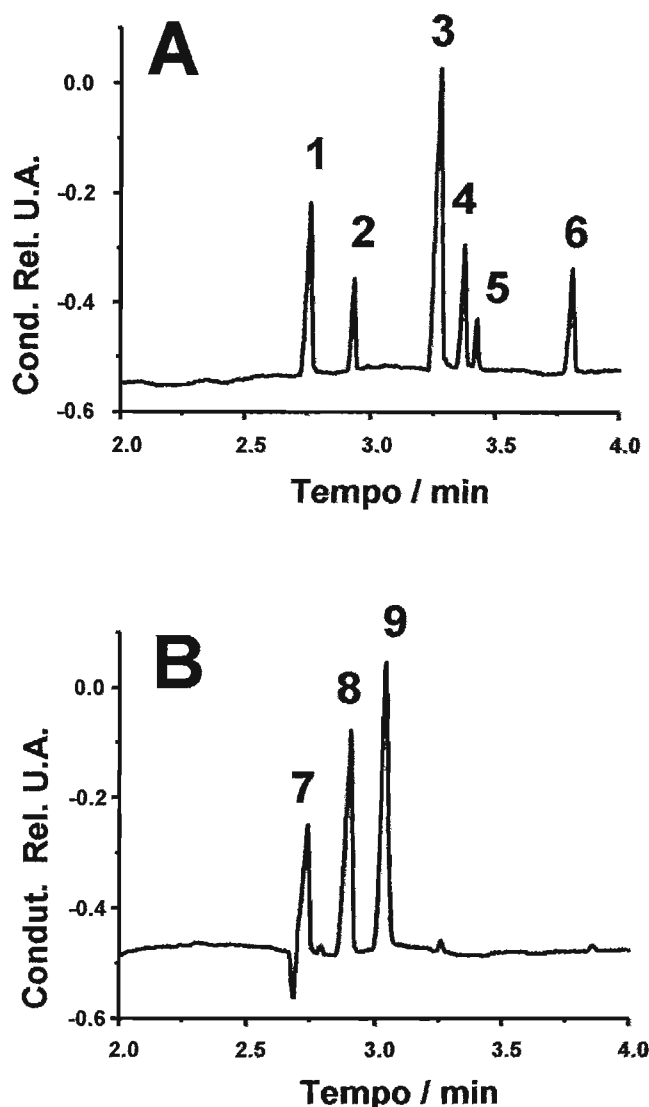


Figura 6.5.1 Eletroferogramas de amostras de água de chuva: (A) análise de cátions – tampão de corrida MES/His 20 mmol L^{-1} (pH 6,2) e 18-crown-6 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (B) análise de ânions – tampão de corrida MES/His 20 mmol L^{-1} (pH 6,2) e CTAB $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Circunstâncias comuns: capilar de sílica fundida $75 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro e 70 cm do comprimento; tensão da separação 20 kV ; injeção por gravidade (10 cm , 40 s); detecção por condutividade sem contato em $1,1 \text{ MHz}$. Picos identificados (concentrações em $\mu\text{mol/L}$ nos parênteses): 1- NH_4^+ (20,2); 2- K^+ (4,6); 3- Ca^{2+} (31, 1); 4- Na^+ (8,1); 5- Mg^{2+} (não determinado); 6- Li^+ (20,0 padrão interno); 7- Cl^- (50,6); 8- NO_3^- (43,6); e 9- SO_4^{2-} (33,8).

Tabela 6.5.1 Limites de detecção (relação sinal-ruído 3) obtidos pela eletroforese capilar de zona com detecção condutométrica sem contato, CE-CCD, de cátions e de ânions

Íon	Limites de Detecção	
	$\mu\text{mol L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)
NH_4^+	0.58	10
K^+	0.43	17
Ca^{2+}	0.38	15
Na^+	0.41	9.4
Mg^{2+}	1.1	24
Cl^-	1.4	48
NO_3^-	1.6	96
SO_4^{2-}	1.2	115

Os limites de detecção correspondem a 3,3 vezes os valores de LD.

Resumidamente, os LDs obtidos com CE-CCD (Tabela 6.5.1) não podem ainda competir com a CI, mas atendem às necessidades da aplicação pretendida aqui e se mostram favoráveis (similar para ânions e 3 vezes melhor para cátions) quando comparados com os valores da literatura para CE com a popular detecção UV indireta (Krivácsy *et al.*, 1997).

O balanço iônico para cada uma das amostras analisadas estava dentro de $12 \pm 10\%$ na média, diferindo em 25% somente para uma amostra. As médias aritméticas de todos os valores foram $\sum_{\text{cátions}} = 115 \pm 67 \mu\text{eq L}^{-1}$ e $\sum_{\text{ânions}} = 105 \pm 53 \mu\text{eq L}^{-1}$. A concentração de bicarbonato, calculada como

mencionado anteriormente, só foi relevante ($> 10\%$ da concentração total dos ânions) para as quatro amostras mais “limpas” e menos ácidas de água de chuva. Adicionou-se à determinação dos íons em água de chuva por CE-CCD a concentração do íon H^+ (obtida através das medidas de pH), utilizado para obter a condutância calculada para cada amostra. Excluindo as quatro amostras mais diluídas, as diferenças relativas de valores calculados e medidos variaram de 2% a 20% ($N = 21$). A média das condutâncias calculadas foi de $17 \pm 9 \mu S cm^{-1}$, favoravelmente comparáveis com as medidas, de $15 \pm 11 \mu S cm^{-1}$. Estas verificações de consistência internas indicam a qualidade dos dados na determinação dos íons majoritários por CE-CCD, e mostram que outras espécies iônicas, desprezadas aqui, como o magnésio e os ânions dos ácidos orgânicos (possivelmente decompostos) teve uma importância secundária nas amostras disponíveis.

Durante o período estudado, a variabilidade das concentrações de todos os íons foi muito elevada e apresentou uma distribuição não normal, como mostrado na Figura 6.5.2.

Os íons predominantes foram amônio e cloreto, seguido pelo cálcio, pelo nitrato e pelo sulfato. Os resultados obtidos para NH_4^+ , K^+ , Na^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , ficaram notavelmente próximos daqueles publicados por Paiva *et al.* (1997) para amostras somente de precipitação úmida coletadas em São Paulo durante o período de setembro 1993 a maio 1994 (análises dos íons foram feitas por CI). As concentrações médias ponderadas pelo volume (VWM) de amostra coletado, para o cloreto e o cálcio, aparentemente aumentaram, enquanto que a concentração de H^+ diminuiu. O aumento da presença do cálcio, possivelmente como carbonato, pode ser um fator relevante para a diminuição da acidez livre.

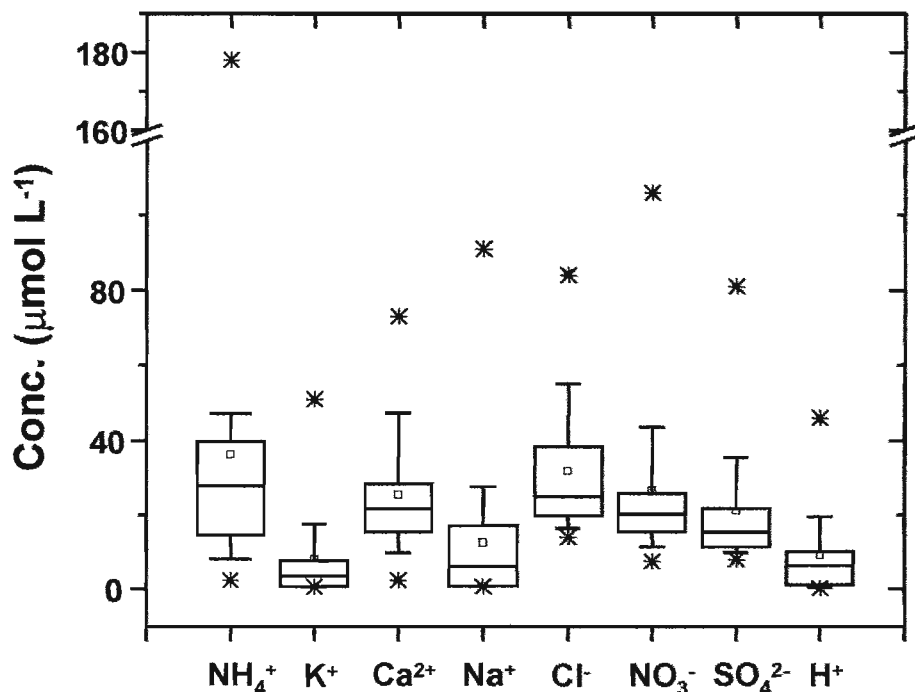


Figura 6.5.2 Variações das concentrações de espécies químicas presentes na água de chuva, durante o período de maio 1997 a março 1998 na cidade de São Paulo. Representação *box and whisker*: linhas horizontais das caixas: 25%, 50% (linha do meio) e 75% dos resultados; barras de erros: 5% e 95% dos valores; (*) = valores mínimos e máximos; (□ na caixa) = média aritmética.

As concentrações médias mensais dos íons estudados são mostradas na Figura 6.5.3 (A) para os cátions e ânions, respectivamente. Os picos referentes às concentrações de nitrato, sulfato e amônio foram determinados em agosto/1997, com $\sum_{\text{cátions}} = 271 \mu\text{eq L}^{-1}$ e $\sum_{\text{ânions}} = 289 \mu\text{eq L}^{-1}$, logo após

um mês inteiro sem deposição úmida coletável, como mostrado pela curva mensal de precipitação (Figura 6.5.3 (C)). Em São Paulo, diferentemente de regiões de latitude mais elevadas, este aumento nas concentrações não pode ser atribuído ao aumento nas emissões por queima de combustíveis fósseis visando o aquecimento das edificações durante a estação de inverno (junho a setembro). Isto porque a temperatura é amena e, além do mais, a fonte predominante de energia é a eletricidade gerada por hidroelétricas, ao invés do óleo ou gás.

Entretanto, os ventos e as chuvas escassas e os fenômenos de inversão térmica são freqüentes em tempo de inverno em São Paulo, favorecendo o acúmulo de poluentes na atmosfera. A chegada de massas de ar mais frio que vêm da região antártica conduz à formação de nuvens e eventuais precipitações. A combinação do efeito de “limpeza” pelas nuvens e abaixo delas (durante o evento de chuva) dos aerossóis acumulados e dos poluentes solúveis confere determinada poluição a água da chuva, como demonstram os picos de concentrações altas dos poluentes na Figura 6.5.3 (A) e (B). Durante o verão, o continente estava sob a influência de um intenso El Niño (1997/98); a precipitação (Figura 6.5.3 (C)) foi ligeiramente acima da média, devido aos processos convectivos e as massas de ar úmidas que chegavam a São Paulo. Porém, nenhuma mudança importante foi observada nas concentrações de NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e NO_3^- durante o verão (Figura 6.5.3 (C)), mas em termos do fluxo dos íons, a precipitação elevada aumentou a importância relativa dos processos de remoção pela água de chuva em comparação com a estação seca.

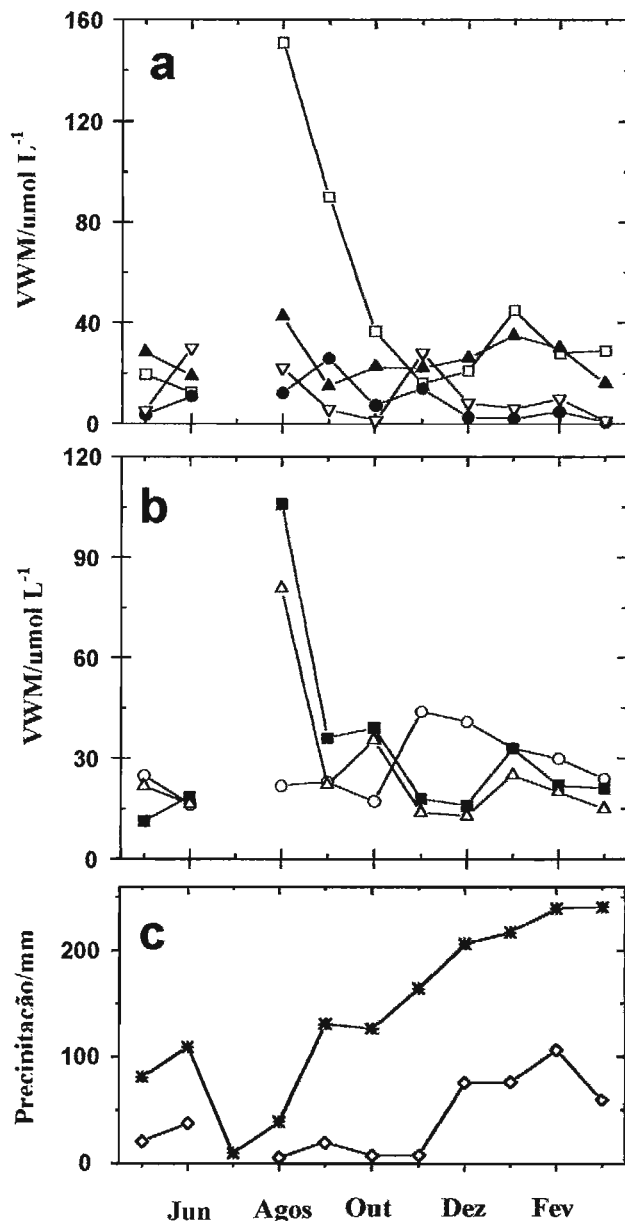


Figura 6.5.3 Precipitação mensal e concentração iônica (VWM) da deposição úmida, amostradas em São Paulo durante o período de Maio 1997 a Março de 1998: (a) (\square) NH_4^+ , (\bullet) K^+ , (\blacktriangle) Ca^{2+} e (∇) Na^+ ; (b) (O) Cl^- , (\blacksquare) NO_3^- , (\triangle) SO_4^{2-} e (c) (*) precipitação total, (\diamond) precipitação coletada – não houve coleta de chuva no mês de julho.

Em novembro, os íons do sódio e de cloreto mostraram certo aumento na concentração (Figura 6.5.3 (A) e (B)). Atribui-se a esse fato, a

predominância de ventos provenientes do litoral (S-SE ou L). Por situar-se a cidade de São Paulo a pequena distância litoral (o sítio de amostragem dista aproximadamente 45 km da costa) e recebe freqüentemente os ventos de sudeste que vem do oceano.

Em regiões, que podem ser influenciadas pela brisa marítima, é comum distinguir as frações marinhas (“sea salt”) e as adicionais (“non-sea salt”) (fontes continentais e/ou antrópicas) dos íons majoritários em água de chuva (Keene *et al.*, 1986). As equações e as razões entre os íons presentes na água do mar, encontrados na literatura (Keene *et al.*, 1986), foram usadas para estimar as contribuições do sal marinho (sea-salt) na água de chuva coletada, com base na suposição de que todo o sódio encontrado na chuva seja de origem marinha.

Cabe ressaltar que esta aproximação extensamente usada é susceptível de erro porque negligencia as contribuições possíveis de sódio que vem da poeira da crosta terrestre e das emissões antrópicas. O magnésio foi proposto como uma espécie “traçadora” alternativa, porque é menos sujeito a tais interferências (Keene *et al.*, 1986). Porém, raramente tem sido usado, talvez porque sua concentração é 4,4 vezes inferior à do sódio no sal marinho, aumentando as incertezas analíticas relativas, como era o caso neste estudo, onde a concentração de Mg^{2+} (não relatado) estava próxima ao limite de detecção em muitas amostras.

Devido às baixas concentrações do íon de hidrogênio e das espécies reduzidas e oxidadas de nitrogênio na água do mar, as contribuições marinhas para as espécies medidas de H^+ , NH_4^+ e NO_3^- foram desprezadas.

Como pode ser visto na Tabela 6.5.2, a qual inclui as concentrações das VWM dos íons, há um predominância das contribuições do “non-sea salt” (> 95%) para quase todos os íons; entretanto, o cloreto foi fornecido igualmente por ambas as fontes. Um retrato similar foi observado durante o período de

outubro de 1983 a 1985, onde Forti *et al.* (1990) atribuíram o enriquecimento de Ca^{2+} , K^+ e de Mg^{2+} à ressuspensão de poeira do solo e da superfície urbana.

Diferentemente de São Paulo, o Rio de Janeiro, a segunda maior região metropolitana do Brasil, espalha-se ao longo da costa. Conseqüentemente, para o período de setembro 1988 a agosto 1989 (Mello, 2001), a concentração média ponderada pelo volume (VWM) encontrada para o sódio era 5 vezes mais elevada do que no estudo atual e todo o cloreto e 70% do magnésio foram atribuídos à origem marinha. Todos os íons restantes foram atribuídos predominantemente (> 80%) de origem continental/antrópica (non-sea salt).

Para avaliar a importância relativa da influência continental na metrópole de São Paulo, um estudo da deposição úmida em quatro locais no interior do continente (Lara *et al.*, 2001) durante o período de agosto 1997 a julho 1998 foi relatado na literatura, sendo muito similar em alguns aspectos a este trabalho. Os dados de Santa Maria foram escolhidos para a comparação, por ser o mais distante dos locais, localizado 180 km a noroeste de São Paulo, e pertencente a uma região essencialmente agrícola (embora não seja suficientemente distante para excluir as influências provenientes do transporte a longa distância de poluentes originados em São Paulo). O íon H^+ foi a única espécie com uma concentração VWM maior do que em São Paulo; Ca^{2+} apresentou apenas 16% do valor dado na Tabela 6.5.2 (coluna 2) e os íons restantes variaram relativamente de 30% a 60% ($\text{Cl}^- \approx \text{Na}^+ \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{NH}_4^+ < \text{NO}_3^- \approx \text{K}^+$). Isto indica que a chuva estudada aqui demonstra ser influenciada de forma mais significativa pelo material emitido/convertido pelas próprias atividades (naturais e antrópicas) da metrópole de São Paulo. Por outro lado, em concordância com estudos atuais relatados na introdução desta tese, sugere a influência do transporte à longa distância dos poluentes emitidos pela grande São Paulo para o interior do estado.

Além das concentrações VWM, os fluxos anuais para as espécies medidas foram incluídos na Tabela 6.5.2, assim como os fluxos avaliados anteriormente por Forti *et al.* (1990) e por Fornaro (1991). Esta comparação não denota significativas alterações, após 13 anos, na deposição úmida dos cátions K^+ , Ca^{2+} e Na^+ , nem para o ânion NO_3^- . Para o sulfato, a deposição avaliada durante o período de 1989/1990 foi maior ($3,8 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), embora o valor de 1983/1985 possa ter sido subestimado, como relatado pelos autores do estudo (Forti *et al.*, 1990) devido às incertezas em suas medidas turbidimétricas.

Um programa de redução na emissão de SO_2 para a metrópole de São Paulo (redução do enxôfre no óleo e na gasolina) resultou em uma diminuição quase linear da concentração média do SO_2 na fase gasosa da atmosfera, de $140 \mu\text{g m}^{-3}$ em 1979 para $50 \mu\text{g m}^{-3}$ em 1985 (CETESB, 2000). Desde então, a redução de SO_2 tornou-se mais lenta mas teve continuidade, possivelmente por causa de redução adicional do índice de enxôfre nos combustíveis e de introdução compulsória de catalisadores na exaustão e/ou da injeção direta do combustível, fatores estes que acabaram por compensar o acentuado crescimento do número de veículos de combustão interna. Neste cenário, poder-se-ia esperar uma tendência de diminuição do fluxo anual de sulfato; porém, devido a escassez e as incertezas dos valores na Tabela 6.5.2, estudos adicionais são necessários.

Tabela 6.5.2 Concentrações médias ponderadas pelo volume, frações do “non-sea-salt” e comparações do fluxo de espécies iônicas presentes em água de chuva em diferentes períodos na região de São Paulo

Íon	05/1997 - 03/1998 ^a		07/1989 - 11/1990 ^b		10/1983 - 10/1985 ^c
	VWM ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Non-sea-salt (%)	Fluxo Iônico na Deposição Úmida ($\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$)		
NO_3^-	22	100	2,2	2,1	2,6
SO_4^{2-}	17	97	2,5	3,8	(2,4)*
Cl^-	29	41	1,6	0,53	0,85
K^+	5,8	97	0,35	-	0,29
Ca^{2+}	23	99	1,4	-	1,15
Na^+	12	0	0,43	-	0,33
NH_4^+	28	100	0,78	-	-

^a Este trabalho, durante o período de Maio 1997 a Março 1998.

^b Fornaro (1991) durante o período de Julho 1989 a Novembro 1990.

^c Forti *et al.* (1990) durante o período de Outubro 1983 – 1985.

* Forti *et al.* (1990) sulfato subestimado

Cabe ressaltar, que nenhuma amostra apresentou sinal eletroforético para HSO_3^- . Em estudos recentes de medidas amperométricas em (Rocha, 1999), não foi detectada a presença de HSO_3^- (LD de $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), mas sim, a presença persistente de H_2O_2 , capaz de oxidar sulfito a sulfato em todas as amostras. Desta forma, presume-se que a razão da ausência de HSO_3^- nas amostras de água de chuva, não tenha sido a sua oxidação durante os longos períodos de armazenamento das amostras.

O fluxo de cloreto na deposição úmida, não explicado pela contribuição do sea-salt, foi maior em comparação com os períodos precedentes disponíveis na Tabela 6.5.2. Pode resultar do aumento da emissão de gases provenientes da incineração de rejeitos. Certamente, a combustão e a decomposição de compostos organoclorados, tais como polímeros de cloreto de polivinila, emitem HCl na fase gasosa (Sanusi et al., 1996).

O fluxo para amônio não foi avaliado em estudos precedentes na metrópole de São Paulo, mas Paiva *et al.* (1997) apresentaram uma concentração de VWM, de $26 \mu\text{mol L}^{-1}$, similar ao valor da Tabela 6.5.2. Em regiões do interior, como a de Santa Maria (acima mencionada), metade dessa concentração foi encontrada (Lara *et al.*, 2001) e pode ser atribuída principalmente às práticas agrícolas, como o uso intensivo de fertilizantes. As fontes em São Paulo incluem certamente as emissões da própria população humana e do esgoto, vez que só uma fração é apropriadamente coletada e tratada.

Envolvendo a interação de fatores que influenciam a composição da água de chuva, os coeficientes de correlação entre os componentes principais foram avaliados para a série de dados de disponível. O método "bootstrap" (Efron e Tibshirani, 1991) foi utilizado para calcular os coeficientes de correlação. Embora mais complexo, este método fornece estimativas numéricas dos limites de confiança sem nenhuma necessidade de suposições sobre a distribuição da probabilidade específica do conjunto de dados.

Na Tabela 6.5.3, os valores dos limites do intervalo de confiança de 95% são dados para os pares dos íons que apresentam um coeficiente de correlação médio $> 0,5$. Nenhum par com correlação inversa comparavelmente elevada foi apurado do conjunto de dados. Na tabela, o Cl^- x Ca^{2+} e o Cl^- x K^+ apresentaram um longo intervalo, sugerindo a diversidade das fontes destas espécies (continental/antrópica e fontes marinhas).

As diferentes combinações dos íons NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ aparecem na Tabela 6.5.3, com elevadas correlações e estreitos limites. Com uma escala um tanto mais larga, os mesmos dois ânions correlacionam-se bem com o Ca^{2+} . Na análise de componentes principais, PCA, os mesmos íons altamente correlacionados (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) apresentam os fatores mais elevados da componente principal, que explica 42% da variância total (Tabela 6.5.4).

Tabela 6.5.3 Coeficientes de correlação entre alguns íons encontrados em água de chuva em São Paulo, Maio 1997 a Março 1998

Pares de íons	Coeficientes de correlação		
	2,5%	50%	97,5%
NO_3^- vs. SO_4^{2-}	0,98	0,94	0,77
NH_4^+ vs. NO_3^-	0,98	0,89	0,73
NH_4^+ vs. SO_4^{2-}	0,96	0,73	0,47
Ca^{2+} vs. SO_4^{2-}	0,89	0,61	0,47
Ca^{2+} vs. NO_3^-	0,79	0,50	0,29
K^+ vs. Cl^-	0,80	0,47	- 0,17
Ca^{2+} vs. Cl^-	0,70	0,42	0,13

O método “bootstrap”(Efron and Tibshirani, 1991) foi usado para computar 95% de intervalo de confiança (2,5% and 97,5%) dos coeficientes de correlação. Somente pares que obtiveram média acima de 0,4 foram incluídos.

Tabela 6.5.4 Resultados da PCA de água de chuva em São Paulo durante o período de Maio 1997 a Março 1998. Somente componentes principais com autovalores maiores do que 1 e fator com valores absolutos maior do que 0,3 foram incluídos.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Cl ⁻		0,50	
NO ₃ ⁻	0,44		
SO ₄ ²⁻	0,35	0,31	
NH ₄ ⁺	0,43		
K ⁺			0,58
Ca ²⁺		0,58	
Na ⁺			
autovalores	5,03	2,58	1,65
% Variança	42,3	21,7	13,9

O segundo fator apresenta-se significativamente maior para o cálcio, cloreto e sulfato. Como mencionado anteriormente, o cálcio apresenta concentrações mais elevadas na metrópole, quando comparada com uma região agrícola no interior. Assim, a ressuspensão da poeira da superfície urbana pode ser uma fonte relevante. Estas são indicações adicionais de que as emissões locais das espécies consideradas ou de seus precursores prevalecem na metrópole de São Paulo, em comparação com outras fontes continentais de poluentes.

Naturalmente, este estudo sobre a deposição úmida na superfície não distingue entre as formas de remoção dos poluentes através de processos que ocorram nas nuvens ou durante o evento da chuva, nem esclarece os mecanismos que causam a incorporação do sulfato, do nitrato e do amônio na água de chuva.

A absorção da amônia combinada com a incorporação do carbonato de cálcio pode explicar a concentração mais baixa de H^+ em comparação com o interior. Dentre as possíveis rotas, figura a formação de aerossóis que contêm NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(NO_3)_2$ e $CaSO_4$.

A eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato mostrou-se muito apropriada para as análises dos componentes iônicos majoritários em amostras de água de chuva coletadas em São Paulo. O tampão de corrida (MES/His) provou ser versátil o suficiente para promover a separação dos cátions e de ânions em curto tempo de análise, o que simplificou a aplicação rotineira do método. Os limites de detecção foram satisfatórios para a análise de água de chuva em regiões com a atividade antrópica (rural ou urbana).

O uso do detector de condutividade sem contato exclui problemas de contaminação ou com bolhas de ar nos eletrodos e evita a interferência do elevado campo elétrico usado na separação de CE.

Dentre as razões que justificam a utilização CE-CCD na análise de água de chuva (ou em névoa, neve, águas de superfície, etc.) em lugar da CI, cabe citar: o equipamento básico de CE-CCD pode ser produzido em uma fração do custo da cromatografia de íons, sendo mais propenso a miniaturização; não requer bombas e cilindros de alta pressão nem colunas caras; o consumo de eletrólito e a geração de efluentes são mínimos; as exigências de força são menores, como são o tamanho e o peso do instrumento; CE-CCD é mais fácil de transportar e usar em trabalhos de campo. Desta forma, possibilitando

desenvolvimento futuro de sistemas de análises *in situ*, próximas do tempo real para deposição úmida, de forma automática, superando problemas de armazenamento e da deterioração da amostra.

A avaliação dos eletroferogramas das amostras coletadas em São Paulo durante o período de Maio 1997 a Março 1998 proporcionou a determinação dos íons majoritários em água de chuva. A qualidade dos resultados obtidos pode ser confirmada pelo excelente balanço entre os cátions e os ânions e da grande proximidade entre os valores das condutividades medidas e calculadas das concentrações iônicas.

Os íons com concentrações dominantes foram cloreto e amônio seguidos pelo cálcio, nitrato e o sulfato, com as concentrações VWM que variaram de 29 a 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os fluxos dos íons na deposição úmida variaram de 2,5 a 0,35 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$; valores elevados, porém similares às estimativas anteriores em São Paulo, com presença constante de nitrato e algum declínio de sulfato, relacionado às mudanças na composição do combustível e nas emissões veiculares.

Não foram observadas alterações significativas nas concentrações da maioria dos íons (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , NO_3^- e SO_4^{2-}) desde setembro 1993 a maio 1994 (Paiva *et al.*, 1997), embora o cálcio mostrasse aumento, contribuindo para diminuição da acidez livre.

CAPÍTULO VII – APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS A OUTRAS MATRIZES

7.1 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE S(IV) EM AMOSTRAS DE VINHO POR INJEÇÃO EM FLUXO COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA EM GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO

Em sua dissertação de mestrado, Rocha (1999), elaborou método amperométrico em fluxo para determinação de hidrogenossulfito e do aduto com formaldeído, hidroximetanosulfonato, HMS, em água de chuva.

Os ótimos resultados conseguidos permitiram vislumbrar extensão natural e relevante para a aplicação desta metodologia: a especiação de S(IV) (HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_2 e hidroxialcanossulfonato) em alimentos e bebidas, tais como o vinho.

Os métodos analíticos disponíveis para a determinação de sulfito em vinho são diversificados, servindo de exemplo: destilação seguida de titulação iodométrica, espectrofotometria, quimioluminescência, potenciometria e cromatografia. Estes métodos não conseguem, a um só tempo, elevada seletividade com especiação das diferentes formas, alta frequência analítica e baixo custo.

Assim, como um complemento ao plano original, considerou-se oportuno, trazer os progressos conseguidos na especiação de S(IV) em água de chuva para desenvolver método para determinação de SO_2 , sulfito livre e total em amostras de vinho em fluxo com detecção amperométrica.

7.1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ESPÉCIES DE S(IV) EM AMOSTRAS DE VINHO

Atualmente, estima-se que no Brasil a produção de vinho seja aproximadamente de 210 milhões de litros anuais e a importação alcance cerca de US\$ 43 milhões.

A elaboração do vinho provavelmente foi introduzida há 7.000 ou 8.000 anos, no Oriente Médio. Durante vários séculos tentativas foram feitas para conservar a bebida. Os gregos, por exemplo, misturavam água do mar, ervas ou mel a seus vinhos para ajudar a conservá-lo ou disfarçar o sabor. A introdução dos tonéis de madeira, atribuída aos gauleses, produziu transformações nos métodos de produção e conservação. Somente no século XVII, garrafas de vidro possibilitaram melhoras na conservação e transporte.

Usualmente, sulfito é utilizado como conservante em alimentos e na indústria farmacêutica, para inibir a proliferação de bactérias e prevenir a oxidação (Coker, 1986; Moylan *et al.*, 1986). Imprescindível à boa conservação dos alimentos e das bebidas, como o vinho, as concentrações de aditivos devem ser controladas, para que se situem na faixa que garanta o efeito desejado mas ainda não ofereça riscos à saúde humana. O excesso de sulfito pode produzir aroma e gosto desagradáveis, bem como ser prejudicial à saúde. Desta forma, o uso de sulfito como aditivo é regulamentado. No vinho distinguem-se as formas de HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_2 livres (não combinadas) e HSO_3^- combinado, que está principalmente na forma de aduto com acetaldeído, o HAS (Figura 7.1.1.1).

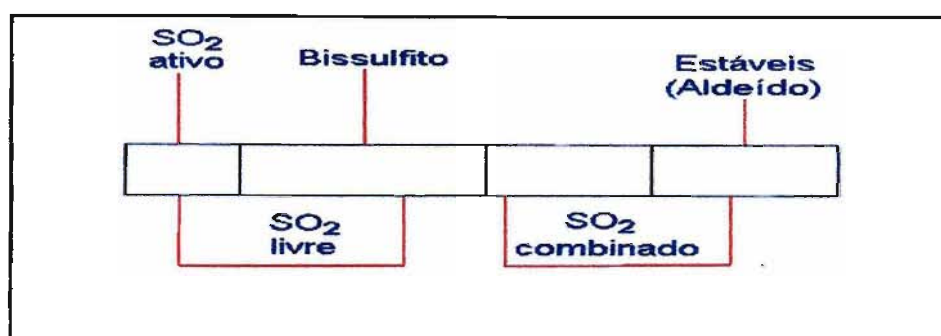


Figura 7.1.1.1 Representação das espécies de enxofre IV em amostras de vinho

No Brasil, são considerados aceitáveis, níveis em torno de 50 e 200 ppm para SO₂ livre e adutado, respectivamente (Normas de Qualidade para Alimentos, 1976).

Para a determinação de SO₂ em vinho, o método de referência adotado baseia-se na destilação da amostra com fluxo de nitrogênio, seguido de fixação e oxidação do SO₂ em solução de H₂O₂ produzindo ácido sulfúrico. Posteriormente, efetua-se titulação com solução padrão de NaOH (Araújo *et al.*, 1998; Azevedo *et al.*, 1999).

Outro método recomendado é o iodométrico, utilizado preferencialmente pelas indústrias; porém, apresenta pouca seletividade e problemas de observação do ponto final, particularmente com amostras de vinho tinto.

Embora, esses métodos sejam amplamente utilizados, demandam longos períodos de análise e apresentam pouca seletividade e sensibilidade. Conseqüentemente, necessita-se de métodos rápidos e simples para determinação de sulfito em vinho.

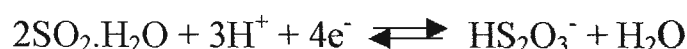
O desenvolvimento de sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) tem aumentado nas últimas décadas, principalmente pelo seu potencial no controle de qualidade, devido a simplicidade e alta frequência analítica.

Assim, sistemas FIA têm sido aplicados à determinação de espécies de enxofre (IV) em amostras de vinho utilizando detecção espectrofotométrica (Sullivan *et al.*, 1986; Brown *et al.*, 1987), eletroquímica (Fogg *et al.*, 1985; Marshall *et al.*, 1983; Granados *et al.*, 1986; Matsumoto *et al.*, 1989; Azevedo, *et al.*, 1999) e quimioluminescência (Yamada *et al.*, 1983).

Dentre os sistemas FIA, para melhorar a seletividade, muitos utilizam-se de unidades de difusão gasosa (GDU) através de uma membrana semi-permeável para coleta de SO₂ contido na amostra de vinho. (Linares *et al.*, 1989; Zhi *et al.*, 1995; Azevedo *et al.*, 1999).

7.1.2 DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE HSO_3^-

Tal como o peróxido de hidrogênio, o sulfito também pode ser reduzido sobre o eletrodo de mercúrio, num processo cinético envolvendo dois elétrons:



Segundo Heyrovsky, o SO_2 se reduz sobre a superfície de eletrodo de calomelano em potenciais de -0,42 V para pH 1,87 e -0,56 para pH de 3,80, num processo envolvendo dois elétrons. Já o processo de oxidação (a sulfato), não pode ser alcançado sem que ocorra a oxidação do mercúrio.

A polarografia com amostragem de corrente contínua (DCT), mostrou-se apropriada para a determinação analítica do sulfito, pelo processo de redução. Inicialmente, foram feitos estudos polarográficos (Figura 7.1.1.1) com o sulfito utilizando o polarógrafo Polarecord modelo E 506 da Metrohm Herisau, conectado a uma célula eletroquímica modelo 663 VA Stand da Metrohm (Figura 5.3.2). A Figura 7.1.1.2 mostra a curva de referência dos polarogramas obtidos, demonstrando boa linearidade.

Tais estudos, apontaram para a melhor reversibilidade da onda de redução do sulfito em pH em torno de 5, com eletrólito suporte de HAC/Ac-0,1/0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 1,25 mV s⁻¹, tempo de gotejamento de 0,8 s e varredura de -0,5 a -0,8 V.

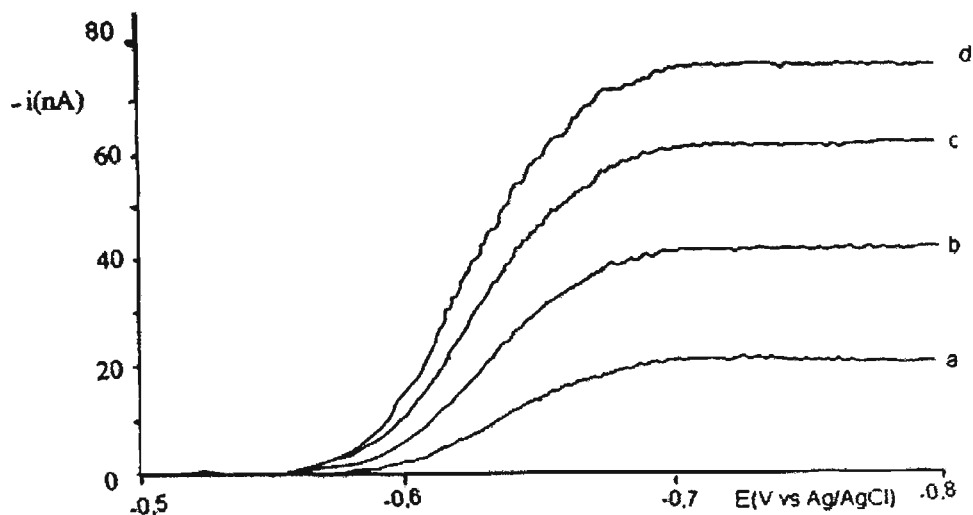


Figura 7.1.1.1 Polarogramas de sulfito, em pH 5 tamponado com solução de HAC/Ac- 0,1/0,1 mol L⁻¹. Concentrações: a- 10; b- 19; c- 29; d- 39 $\mu\text{mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 1,25 mV s⁻¹, tempo de gotejamento de 0,8 s.

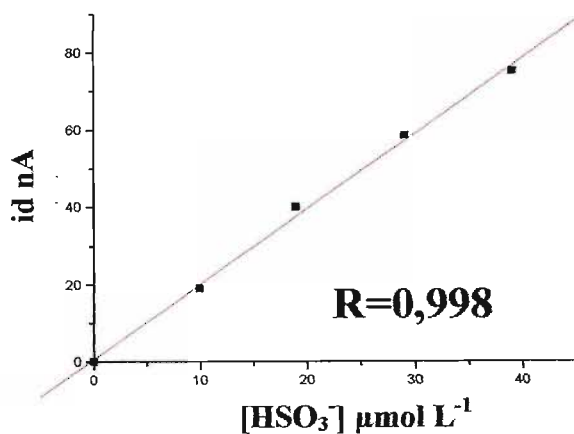


Figura 7.1.1.2 Curva de referência, de sulfito, relativa a Figura 7.1.1.1.

Ainda durante o decorrer do mestrado, desenvolveu-se um dispositivo simples que permitiu a adaptação da célula estacionária (utilizada no estudo acima mencionado) com o eletrodo de gota de mercúrio, usado como gota pendente (EGPM) ou gota estática renovável (EGEM), para operação em fluxo. O dispositivo foi detalhado no Capítulo V (Figuras 5.4.1. e 5.4.2).

Outro aspecto importante é o de que o o oxigênio dissolvido é eletroativo na faixa de potencial apropriada à determinação do sulfito, seja estacionária, seja em fluxo, tornando necessária a sua remoção.

Desta forma, desenvolveu-se um eficiente dispositivo para desoxigenação em fluxo a partir de algumas modificações efetuadas em desoxigenador previamente construído. Além de pequenas adaptações, inovou-se em sua construção ao incluir mais uma via de fluxo e um dispositivo para convergência das linhas de fluxo, dentro do desoxigenador. O desoxigenador (Figura 5.5.1) é o mesmo utilizado na determinação de peróxido de hidrogênio em sistema FIA e encontra-se descrito no Capítulo V.

Ultrapassadas as dificuldades para análise em fluxo do sulfito, o sistema foi adaptado para a determinação das espécies de S(IV) em amostras de vinho.

Cabe ressaltar, que para determinação de espécies de S(IV) (SO_2 e HSO_3^- livre e adutado) em amostras de vinho foram feitas várias adaptações no sistema FIA-Amperométrico desenvolvido originalmente (Rocha, 1999), gerando três sistemas FIA-Amperométrico distintos, os quais serão apresentados a seguir.

7.1.3 DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA EM FLUXO DE HSO_3^- LIVRE EM AMOSTRAS DE VINHO

A técnica amperométrica com a qual se obteve os melhores resultados foi a DC com eletrodo de gota pendente, sendo a gota de mercúrio renovada a cada nova injeção de amostra ou padrão.

Embora os estudos iniciais, acima citados, tenham indicado que a melhor reversibilidade da onda de redução do sulfito seja em pH em torno de 5, com eletrólito suporte de HAc/Ac^- 0,1/0,1 mol L^{-1} ; nos sistemas FIA desenvolvidos optou-se por utilizar tampão de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 0,9/0,216 mol L^{-1} , com pH em torno de 1,2. Desta forma, pode-se evitar o inconveniente do uso de vários tampões, passando-se a utilizar um único tampão para a determinação de HSO_3^- livre e adutado nos dois sistemas FIA desenvolvidos. Apesar da onda de redução ser menos reversível em pHs baixos (1,2), acarretando perda de sensibilidade, houve compensação suficiente através da sensibilidade alcançada pelo método FIA-Amperométrico para determinação de espécies de enxofre (IV) em amostras de vinho.

Assim, para a determinação do sulfito livre em amostras de vinho o método consiste de um sistema em fluxo com duas vias; uma para água deionizada, que é utilizada como transportador do analito em uma vazão de 1,1 ml min^{-1} e outra para o eletrólito, um tampão de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, com uma vazão de 0,15 ml min^{-1} (Figura 7.1.3.1).

O potencial aplicado foi de -0,8 V vs Ag/AgCl, registrando-se a corrente catódica do SO_2 .

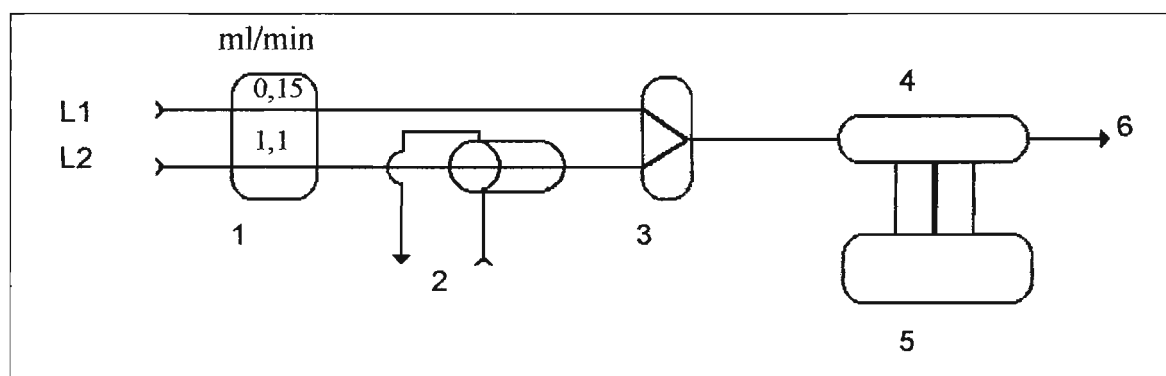


Figura 7.1.3.1 Esquema de Sistema FIA para análise de HSO_3^- , em amostra de vinho: 1- Bomba peristáltica; 2- Injetor- alça de amostragem $400 \mu\text{L}$; 3- Desoxigenador; 4- Célula eletroquímica; 5- Potenciostato/Registrator; 6- Descarte, L1- Linha de fluxo para eletrólito suporte (tampão de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $0,9$ e $0,216 \text{ mol L}^{-1}$), L2- Linha de fluxo para transportador (água deionizada), $E = -0,8 \text{ V}$.

Após a saída do desoxigenador o pH da solução está em torno de 1,2 e o equilíbrio das espécies de S(IV) estará deslocado no sentido da formação de SO_2 , que será reduzido na célula eletroquímica.

Devido à complexidade da amostra, comparou-se os coeficientes angulares e os coeficientes de correlação determinados em curva de referência e pelo procedimento de adição de padrão, para a análise de HSO_3^- em amostras de vinho, visando detectar possíveis interferências de matriz. Para tanto, construiu-se uma curva de referência (Figura 7.1.3.2) com concentrações de HSO_3^- variando de $0,2$ a $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$, obtendo-se um coeficiente angular de $3,63 \mu\text{A}/\text{mmol L}^{-1}$ ($R=0,998$). Posteriormente, sobre amostra de vinho, efetuou-se adições de padrão de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 7.1.3.3), cujo coeficiente angular ficou em torno de $3,45 \mu\text{A}/\text{mmol L}^{-1}$ ($R=0,994$).

Comparando-se a curva de referência e a curva de adição de padrão ambas efetuadas pelo método descrito, observa-se diferença pequena entre os coeficientes angulares, indicando que a amostra analisada não causa desvios devido às características da matriz. Tal constatação favorece o uso direto da curva de referência, acelerando a determinação (menos etapas).

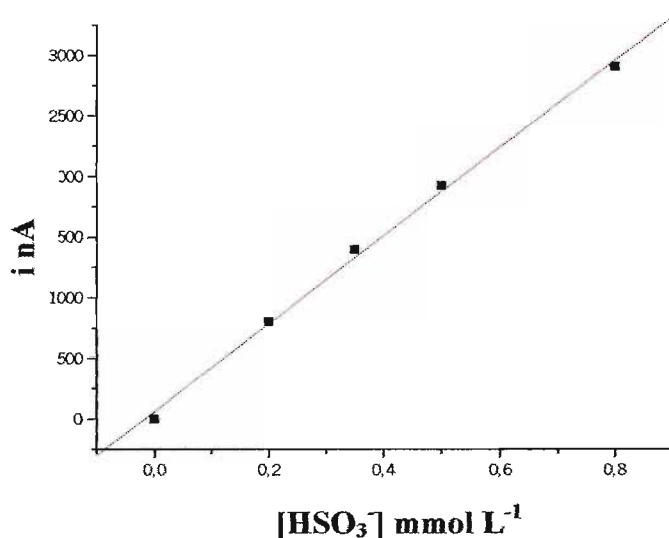


Figura 7.1.3.2 Curva de referência para análises de HSO₃⁻ em amostras de vinho.

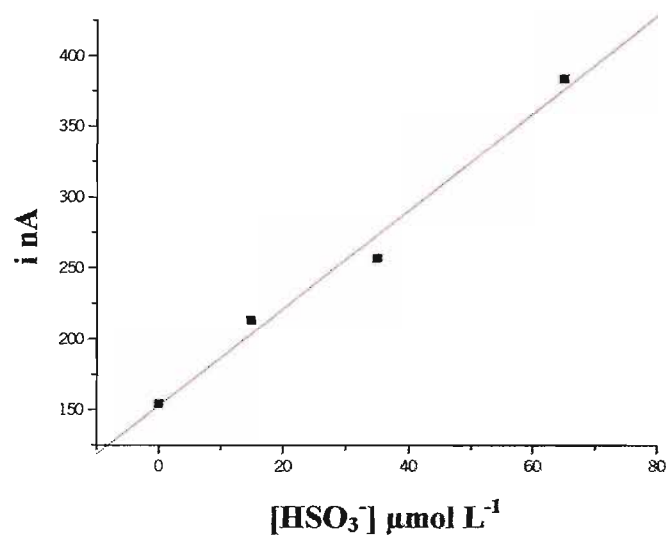


Figura 7.1.3.3 Adições de padrão de solução de HSO_3^- em amostras de vinho.

7.1.3.1 UTILIZAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA GARANTIR SELETIVIDADE AO SINAL AMPEROMÉTRICO

Para determinar seletivamente o HSO_3^- frente a outros eventuais interferentes eletroativos presentes nas complexas amostras de vinho, recorreu-se à medição amperométrica diferencial, antes e depois da adição de excesso de formaldeído às amostras, visto que este reage com o HSO_3^- , com

formação de HMS (Tabela 4.1.4.1), eletroinativo no potencial de trabalho aplicado, conforme demonstrado a seguir.

Inicialmente, uma alíquota de vinho é injetado no sistema, onde o sinal amperométrico do SO_2 poderá ser registrado em potencial adequado. Uma segunda alíquota do vinho acrescida de CH_2O , até concentração de aproximadamente cem vezes a quantia aparente da concentração de SO_2 , é injetada no sistema registrando-se o sinal amperométrico.

Portanto, a concentração de SO_2 será proporcional à diferença das alturas dos picos nas amostras, com e sem formaldeído.

Para exemplificar a utilização do HCHO para mascarar o HSO_3^- , a Figura 7.1.3.2 apresenta sinais amperométricos de HSO_3^- livre em vinho na concentração de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ e sinais amperométricos da mesma solução de HSO_3^- livre em vinho acrescida de 2 mmol L^{-1} de CH_2O . A diferença da altura dos picos é proporcional a concentração de HSO_3^- livre encontrada no vinho. O sinal amperométrico residual provavelmente deve-se a outras espécies eletroativas nesse potencial encontradas em vinho e não determinadas neste trabalho.

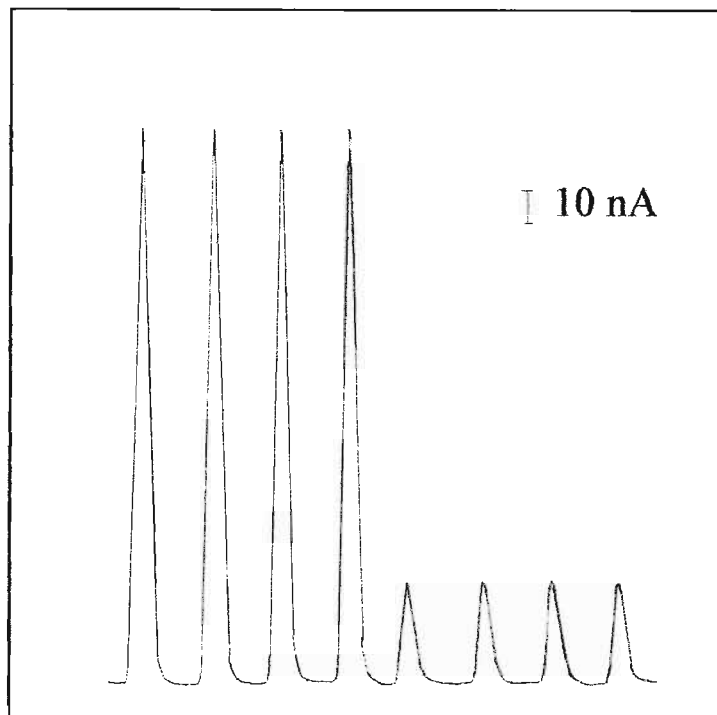


Figura 7.1.3.1.1 Sinais amperométricos de sulfito livre em vinho na concentração de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ e com adição de formaldeído na concentração de 2 mmol L^{-1} na amostra.

7.1.4 DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA EM FLUXO DE HSO_3^- TOTAL EM AMOSTRAS DE VINHO

Como já comentado anteriormente, os adutos formados entre HSO_3^- e aldeídos se decompõe em meio alcalino. Desta forma, desenvolveu-se um sistema FIA-Amperométrico, similar ao descrito anteriormente, incluindo-se

uma via de fluxo para alcalinização da amostra de vinho, visando a decomposição dos adutos formados e conseqüentemente a determinação do HSO_3^- total.

O sistema em fluxo para determinação de sulfito total (Figura 7.1.4.1) consiste de três vias de fluxo, sendo uma para o eletrólito suporte, um tampão de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 0,9 e 0,216 mol L^{-1} sob vazão de 0,15 mL min^{-1} (L1), outra para NaOH 10 mmol L^{-1} com vazão de 0,5 mL min^{-1} (L2) e uma terceira via para água deionizada com vazão de 0,5 mL min^{-1} (L3), utilizada como transportador da amostra.

No sistema FIA, inicialmente a amostra é injeta e alcalinizada até pH próximo a 12,3 na confluência de L2 com L3 (Figura 7.1.4.1). Neste ponto, praticamente todo o HSO_3^- é convertido a SO_3^{2-} , atravessando o desoxigenador sem que ocorram perdas na concentração de SO_3^{2-} e sem a formação de adutos. Posteriormente, na saída do desoxigenador ocorre a confluência com L1 e o meio ficará ácido (pH=1,2). Neste meio, a recombinação de sulfito e aldeídos, formando adutos, ocorre de forma mais lenta, proporcionado tempo suficiente para a detecção do SO_2 .

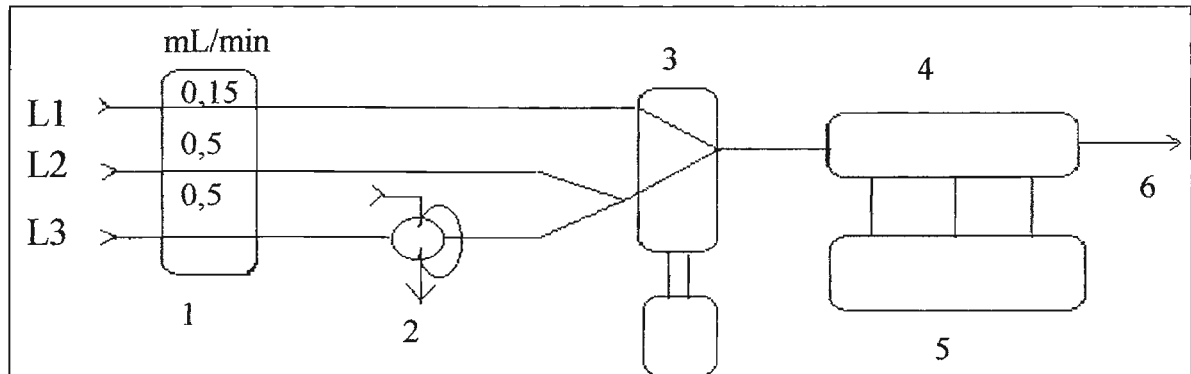


Figura 7.1.4.1 Sistema FIA para determinação de sulfito em vinho 1- Bomba peristáltica; 2- Injetor; 3- Desoxigenador e bomba de vácuo; 4- Célula eletroquímica; 5- Potenciostato/Registrador; 6- Descarte; L1- Linha de fluxo para eletrólito suporte de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 0,9 e 0,216 mol L^{-1} ; L2- Linha para NaOH 10mmol L^{-1} ; L3 -Água deionizada.

7.1.5 DETERMINAÇÃO DE SO_2 EM AMOSTRAS DE VINHO EM FLUXO

Na determinação de SO_2 , foi utilizado um sistema com duas vias (Figura 7.1.5.1); uma para água desionizada que é utilizada como transportador do analito (vinho) em uma vazão de $1,1 \text{ ml min}^{-1}$ e outro para o fluxo aceptor, também com uma vazão de $1,1 \text{ ml min}^{-1}$. As duas linhas de fluxo atravessam uma unidade de difusão gasosa (GDU) feita em acrílico, com dimensões de $35 \times 47 \times 165 \text{ mm}$, na qual foram feitos dois canais internos separados por uma membrana de Teflon[®] permeável a gases, para que ocorra transferência do SO_2 do fluxo doador para o fluxo aceptor.

Selecionou-se tampão de HAc/Ac^- de pH 4,7, vez que neste pH o SO_2 dissolvido é convertido predominantemente a HSO_3^- . Esta espécie iônica não

volátil não é perdida durante o processo de remoção do oxigênio que se segue. Esta solução tampão também serve como eletrólito para a amperometria, como já visto, além de neste valor de pH haver boa reversibilidade do processo de redução no HMDE.

Dentro da GDU (Figuras 7.1.5.3 e 7.1.5.4), o SO₂ difunde para o fluxo do eletrólito através da membrana de Teflon[®]. Após a passagem pela GDU, o fluxo com água deionizada será descartado, enquanto o fluxo do eletrólito passará pelo desoxigenador para remover o O₂ dissolvido.

A partir do desoxigenador o fluxo do eletrólito segue em direção a célula eletroquímica à qual é aplicado o potencial de -0,8 V vs Ag/AgCl, registrando-se a corrente catódica do SO₂.

Como exemplo da boa linearidade do sistema, a Figura 7.1.5.2 apresenta uma curva de referência para SO₂ em amostra de vinho utilizando a unidade de difusão gasosa em sistema FIA.

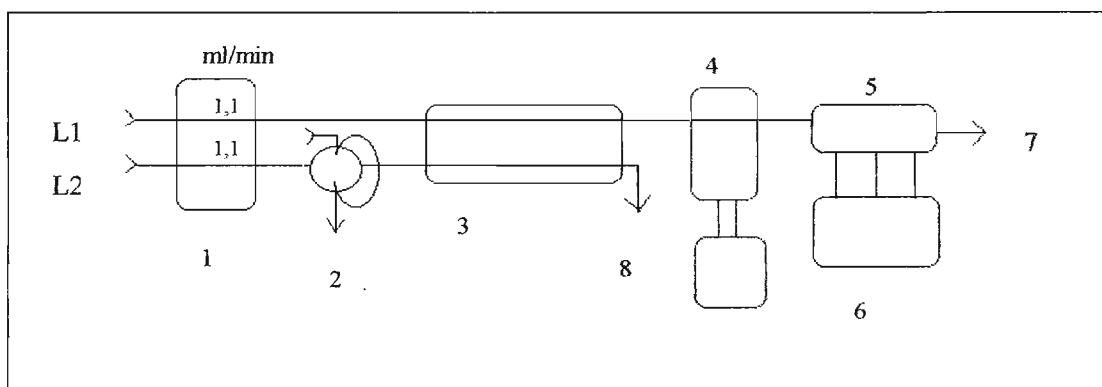


Figura 7.1.5.1 Sistema FIA 1- Bomba peristáltica; 2- Injetor; 3- Unidade de difusão gasosa; 4- Desoxigenador e bomba de vácuo; 5- Célula eletroquímica; 6- Potenciostato /Registrador; 7 e 8 – Descarte; L1- Linha de fluxo para eletrólito suporte Hac/Ac- 10/10 mmol L⁻¹; E= -0,8 V.

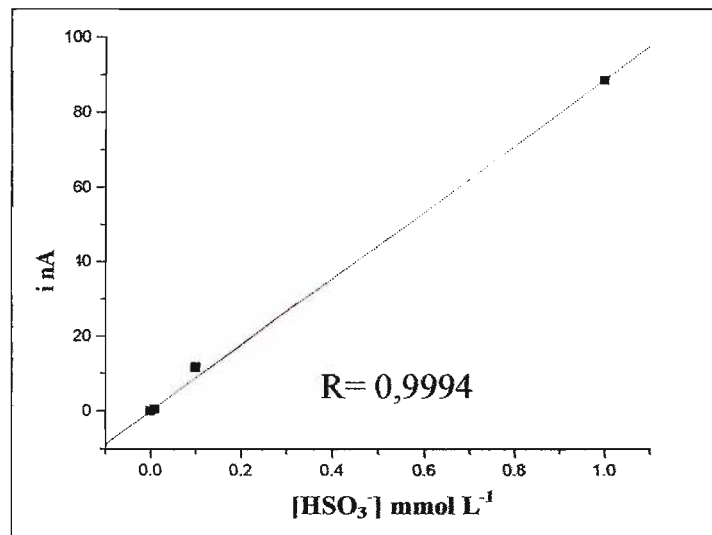
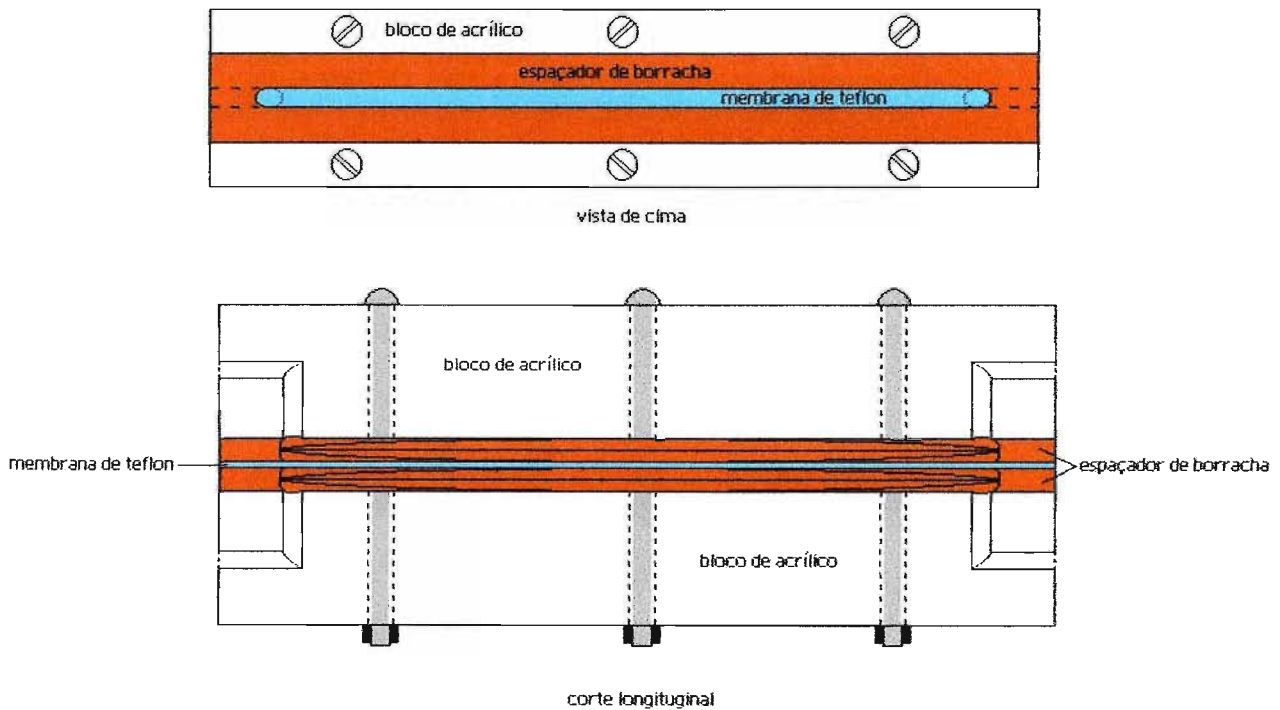
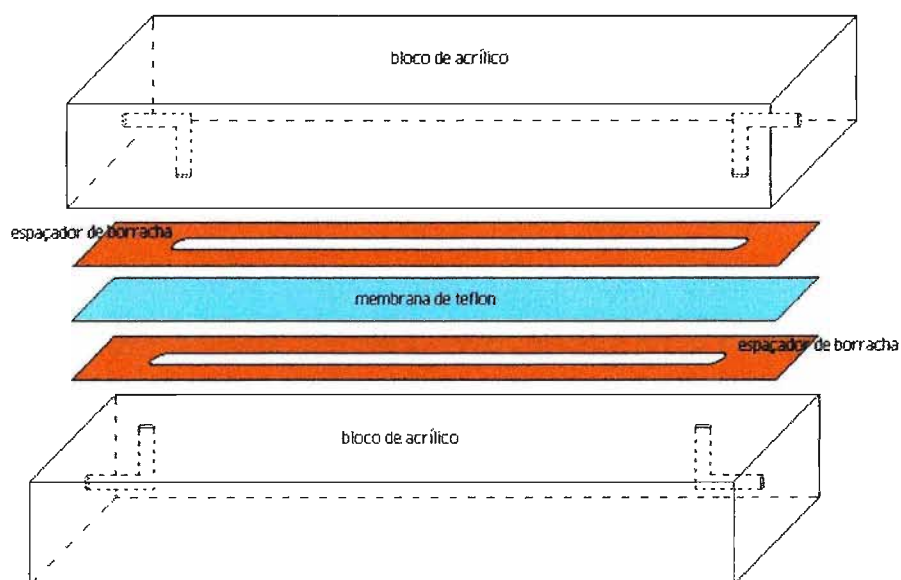


Figura 7.1.5.2 Curva de referência para SO_2 , utilizando o sistema em fluxo descrito.



Figuras 7.1.5.3 Vista superior e lateral da unidade de difusão gasosa (35 x 47 x 165mm)



Figuras 7.1.5.4 Desenho expandido da unidade de difusão gasosa com membrana Teflon®.

7.1.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método mostrou-se eficiente para a determinação de HSO_3^- livre e adutado e de SO_2 em amostras de vinho, ficando a frequência analítica em torno de 60 determinações/hora, numa faixa linear de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 1 mmol L^{-1} . O limite de detecção foi estimado em $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A Tabela 7.1.6.1 mostra as concentrações de S(IV) em algumas amostras de vinho tinto, branco e rose.

Tabela 7.1.6.1 Análise de HSO_3^- livre, total e de SO_2 em vinhos

VINHOS	HSO_3^- livre / mmol L^{-1}	HSO_3^- total / mmol L^{-1}
Forrestier Tinto	0,34	1,36
Forrestier Branco	0,3	0,91
Almaden Tinto	0,25	1,13
Almaden Branco	0,32	0,76

VINHOS	SO_2 mmol L^{-1}
Chalise Rose	0,55
Chateau D'Valier	0,36

A metodologia desenvolvida para determinação de S(IV) em amostras de vinho, mostrou-se rápida, sensível e simples.

Como anteriormente comentado, o método referência para análise de sulfito em vinho envolve destilação da amostra com fluxo de nitrogênio, seguido de fixação e oxidação do SO_2 em solução de H_2O_2 e titulação do ácido sulfúrico produzido com solução padrão de NaOH , demandando longo períodos de análises; além do que, não possibilita a determinação de todas as espécies de S(IV) presentes na amostra. Também, o método iodométrico apresenta algumas desvantagens; entre elas, a pouca seletividade e dificuldades na visualização do ponto final da titulação para vinho tintos.

O método proposto nesta tese elimina as desvantajosas etapas de destilação e titulação, demonstrando frequência analítica muito apropriada para controle de qualidade.

O sistema FIA descrito é de fácil e rápida montagem, utilizando apenas material de fácil comercialização como tubos de silicone, membrana de Teflon[®], acrílico e ponteiros descartáveis, envolvendo baixo custo agregado.

Além de possibilitar a determinação de todas as espécies de S(IV) em amostras de vinho com simples e rápida alteração dos sistemas FIA, a metodologia proposta pode ser facilmente automatizada.

Ainda, devido a natureza da amostra, o eletrodo renovável de mercúrio elimina o problema da “limpeza” dos eletrodos sólidos decorrente da sua apassivação e a delicada etapa de construção dos eletrodos modificados. Aliás, via de regra, para evitar os problemas apontados para os eletrodos sólidos, praticamente todos os autores recorrem ao uso de uma GDU, incrementando desta forma, também, a seletividade (Azevedo, *et al.*, 1999).

7.2 DETERMINAÇÃO DE H₂O₂ EM EFLUENTES E ÁGUA DE CULTIVO DE *Daphnia Similis* APÓS IRRADIAÇÃO COM FEIXES DE ELÉTRONS

É bem sabido que o impacto ambiental de efluentes líquidos os mais diversos pode ocasionar problemas tão ou mais graves ao meio ambiente que a poluição atmosférica. Uma das diferenças é que a dispersão dos poluentes líquidos e, sobremaneira, os sólidos, é mais restrita geograficamente.

Entre os diversos métodos de tratamento de efluentes, a utilização de radiações ionizantes figura como alternativa promissora entre os métodos relativamente novos empregados na redução de toxicidade de efluentes (Borrely, 2001).

A energia proveniente da radiação ionizante ao interagir com a camada de efluentes, ou outro material qualquer, é redistribuída entre os átomos e moléculas que o constituem, produzindo, entre outras espécies, os radicais H[•], OH[•] e OH₂[•], altamente reativos. Os radicais, ao interagirem com as moléculas originando processos de óxido-redução, dissociação ou degradação, etc., promovem também a formação do peróxido de hidrogênio (Borrely, 2001).

Numa aparente contradição, após o processo de irradiação, os efluentes podem apresentar a esperada diminuição de toxicidade, enquanto água relativamente limpa, pode apresentar incremento na toxicidade, quando avaliada pela sua ação letal sobre microcrustáceos, em testes biológicos.

Suspeitava-se que este incremento na toxicidade poderia estar relacionado ao aumento da presença de H₂O₂ após o processo de irradiação, no caso de amostras relativamente limpas, sem suficiente material orgânico para ser oxidado.

Surge desta forma, a possibilidade de estender a aplicação da metodologia desenvolvida (descrita no Capítulo V) para análise de H_2O_2 em águas de chuva e fase gasosa da atmosfera em sistema FIA, para a detecção de H_2O_2 em efluentes tratados pelo sistema de irradiação com feixes de elétrons, visando determinar a toxicidade resultante do sistema.

7.2.1 DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA DE H_2O_2 POR INJEÇÃO EM FLUXO EM EFLUENTES E ÁGUA DE CULTIVO DE *Daphnia Similis*

Atualmente, com a crescente legislação restritiva à poluição ambiental, inúmeras metodologias vem sendo desenvolvidas para o tratamento de resíduos e efluentes industriais.

Várias delas envolvem a adição de peróxido de hidrogênio como reagente ou coadjuvante na oxidação de matéria orgânica (POA, 2001); outras, como o tratamento com radiação de elétrons de alta energia, apresentam formação de H_2O_2 *in situ*, ao lado de outras espécies reativas.

O peróxido de hidrogênio, em concentrações superiores às encontrados no ambiente, pode ser tóxico a algumas espécies de fauna e de flora. Deste contexto surge a necessidade de uma técnica analítica para determinação de H_2O_2 rápida, sensível e seletiva e que possa funcionar em matrizes complexas como os efluentes industriais.

Em conjunto com um grupo de pesquisadores do IPEN que se dedica ao tratamento de efluentes por irradiação com elétrons, investigou-se a aplicabilidade do método de determinação de H_2O_2 por amperometria em fluxo com HMDE. O interesse residia em analisar H_2O_2 tanto nos efluentes irradiados como na água de cultivo do microcrustáceo utilizado no teste de toxicidade.

Para ambas as matrizes, o método espectrofotométrico envolvendo formação de complexos coloridos de peróxido com vanadato apresentava limitações de sensibilidade e/ou seletividade, devido à complexidade dos efluentes.

As amostras de efluentes industriais e água de cultivo de *Daphnia similis* foram irradiadas no acelerador industrial de elétrons, tipo Dynamitron, com energia variável até 1,5 MeV, potência de 37,5 KW, variando-se a corrente para obter-se as diferentes doses necessárias para o estudo. O processamento por irradiação foi realizado em temperatura ambiente, sistema de batelada, onde as amostras foram acondicionadas em recipiente Pyrex de 250 mL no IPEN.

Após a irradiação, as amostras foram congeladas em gelo seco e acondicionadas. Posteriormente, as amostras foram transferidas para o Instituto de Química, descongeladas e as concentrações de H₂O₂ foram determinadas pelo método amperométrico em fluxo com eletrodo pendente de mercúrio.

Para tanto, recorreu-se a polarógrafo Polarecord e célula eletroquímica VA stand 663 da Metrohm, adaptada para fluxo conforme descrito anteriormente, ficando o potencial de trabalho em -0,07 V vs Ag/AgCl.

O sistema em fluxo (Figura 5.6.1 Capítulo V) para determinação do H₂O₂ apresenta duas vias de fluxo, sendo uma para eletrólito suporte e outra para o transportador. O eletrólito suporte utilizado foi NaOH (11 mmol L⁻¹), obtido por mistura de NaOH (90 mmol L⁻¹) sob vazão de 0,15 mL min⁻¹ com água deionizada, em outra via de fluxo, a uma vazão de 1,1 mL min⁻¹, ficando o pH em torno de 12 após a confluência.

A seletividade do H₂O₂ foi alcançada recorrendo-se a medidas diferenciais envolvendo exposição alternada à enzima catalase; primeiro injetando-se uma alíquota de amostra de efluente irradiado, em seguida

injetando-se outra alíquota da mesma amostra acrescida de catalase, como já demonstrado anteriormente.

7.2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo os pesquisadores do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN, o tratamento de efluentes com irradiação de elétrons reduz sensivelmente a toxicidade aguda destes. Porém, residia preocupação quanto aos subprodutos gerados.

Entre eles, a presença de H_2O_2 poderia ser crítica para os organismos teste. Assim, ao ser observada redução na toxicidade do efluente com a aplicação de irradiação era de se supor que não havia H_2O_2 residual. Entretanto, a irradiação da água de cultivo dos organismos testes (*Daphnia similis*) tornava-a tóxica.

Nesse aspecto, a metodologia desenvolvida neste doutoramento para determinação amperométrica de H_2O_2 em fluxo com , foi crucial para elucidar as dúvidas quanto a presença de H_2O_2 nas amostras irradiadas.

Desta forma, a detecção e quantificação de H_2O_2 pelo método amperométrico em amostras de água de cultivo irradiadas com feixe de elétrons aponta para o aumento de sua toxicidade ao ser irradiada e em amostra de efluentes irradiados a ausência de peróxido notada coincide com a diminuição de toxicidade.

A Tabela 7.2.2.1 mostra a concentração de H_2O_2 encontrada segundo a metodologia descrita (Capítulo V) em várias amostras de água de cultivo com dosagens crescente de irradiação.

Nas amostras de efluentes irradiados, não foi detectado H_2O_2 . Não se tratando de efeito de matriz, pois a adição de padrão H_2O_2 revelava o sinal de corrente esperado e este era novamente eliminado pela adição de catalase.

Tabela 7.2.2..1 Concentração de H_2O_2 em amostras de água de cultivo com dosagens crescente de irradiação por feixes de elétrons (kGy).

kGy	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\mu\text{mol L}^{-1}$
0,5	23,77
1,0	30,59
1,0	35,46
1,5	41,31
2,0	12,07
2,5	23,77
3,0	31,57
5,0	56,91
10,0	15,00
20,0	64,71

Dentre os métodos usuais para determinação de peróxido de hidrogênio figuram os espectrofotométricos; porém, no caso dos efluentes, não foi possível sua utilização devido aos interferentes.

Desta forma, o método amperométrico para determinação de H_2O_2 em FIA, descrito no Capítulo V, apresentou seletividade e sensibilidade satisfatórias para a determinação de H_2O_2 em experimentos desenvolvidos

pelo IPEN; além do que, possibilitou análises com uma frequência analítica em torno de 60 determinações/hora.

Não foi detectada a presença de H_2O_2 nos efluentes industriais já irradiados com feixes de elétrons para promover a destruição de espécies orgânicas, que assim passaram a ser melhor tolerados pelos microcrustáceos (*Daphnia similis claus*) nos testes de toxicidade. Já nas águas de cultivo (não poluídas), após irradiação foram encontradas concentrações expressivas de H_2O_2 , tornando-as mortais aos microcrustáceos.

CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

8.1 ANÁLISE DE CH₂O E DOS ÁCIDOS FÓRMICO E ACÉTICO NA FASE GASOSA MEDIANTE COLETA POR DIFUSÃO E DETERMINAÇÃO ELETROFORÉTICA

A técnica de eletroforese capilar apresentou rapidez, simplicidade e versatilidade nas análises, consumindo pequena quantidade de amostra e reagentes, sendo de baixo custo operacional.

O limite de detecção alcançado foi de 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, após pré-concentração, correspondendo aproximadamente a 10 pmol L^{-1} na atmosfera.

O sistema de coleta por difusão é de fácil confecção, possibilitando o uso de água deionizada como substância coletora para espécies com alta constante de Henry e baixo fluxo de ar, sendo versátil para trabalhos em campo e não necessitando de processos de extração (agitadores mecânicos ou ultra-som), evitando a formação de artefatos no processo.

Como aperfeiçoamento futuro, pode-se pensar no interfaceamento direto entre o dispositivo de coleta e o equipamento de eletroforese, o que seria ideal para monitoramentos contínuos e prolongados. Essa tarefa será facilitada com a disseminação dos sistemas miniaturizados de eletroforese, para os quais também as fontes de alta tensão podem ser mais compactas.

8.2 DETERMINAÇÃO DE NH₃ NA FASE GASOSA DA ATMOSFERA MEDIANTE COLETA POR DIFUSÃO E DETERMINAÇÃO ELETROFORÉTICA

As concentrações de amônia na fase gasosa variaram de 2,4 a 17 $\mu\text{g m}^{-3}$, valores que estariam um pouco acima do *background* de amônia conhecido na

literatura (1 a $10 \mu\text{g m}^{-3}$), possivelmente por se tratar de um sítio de amostragem em zona urbana com alto índice de poluição.

A metodologia descrita revelou-se apropriada para a coleta de baixas concentrações de NH_3 como as encontradas na atmosfera e para a sua determinação sensível e seletiva. Potencialmente, aplicações “indoor” também devem ser viáveis.

O limite de detecção (3S/R) foi ao redor $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (11 ppb), correspondendo aproximadamente a $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ de amônia na atmosfera. A rapidez, seletividade e facilidade de realização das análises de NH_3 e as elevadas concentrações encontradas podem ensejar estudos futuros mais detalhados.

8.3 ANÁLISE DE H_2O_2 NA ATMOSFERA ATRAVÉS DE COLETA POR DIFUSÃO E CRIOGÊNICA SEGUIDA DE DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA EM FLUXO

O sistema FIA desenvolvido utilizando célula eletroquímica com mostrou-se eficaz para amostras ambientais de H_2O_2 nas fases gasosa e líquida da atmosfera, alcançando o limite de detecção de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, após pré-concentração

O crioamostrador passivo desenvolvido mostrou-se de fácil manejo, baixo custo e apropriado para coletas em campo, por não depender de energia elétrica (requerendo, contudo, um estoque de gelo seco).

A coleta de H_2O_2 por difusão através de tubos capilares ocios de polipropileno (Oxyphan[®]) permite a injeção periódica de amostras sem que haja necessidade de manipulação, possibilitando a automação do sistema.

As concentrações das amostras de H_2O_2 na atmosfera coletadas por crioamostragem e difusão variaram entre 10 e 60 pmol L^{-1} .

8.4 DETERMINAÇÃO DOS ÍONS MAJORITÁRIOS EM ÁGUA DE CHUVA POR ELETROFORES CAPILAR

A metodologia desenvolvida mostrou-se adequada tanto para a determinação dos cátions NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e para a dos ânions inorgânicos Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} .

O limite de detecção foi apropriado para as análises ambientais, com exceção, talvez, de regiões remotas e extremamente limpas. Nestes casos, em pesquisas futuras, haveria necessidade de buscar redução adicional nos limites de detecção para que possa deslocar a cromatografia de íons com as suas qualidades de maior rapidez e simplicidade, menor consumo de amostra, menor custo de equipamento, maior portabilidade.

8.5 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE S(IV) POR AMPEROMETRIA EM FLUXO EM AMOSTRAS DE VINHO

O método desenvolvido mostrou-se rápido, sensível e simples para a determinação de HSO_3^- livre e adutado e de SO_2 em amostras de vinho, evitando as inconvenientes etapas de destilação e titulação do método padrão e não necessitando de “limpeza” dos eletrodos, uma vez que a cada troca de

gota de mercúrio para uma nova injeção de amostra, obtém-se um novo eletrodo.

Também, as determinações das espécies de S(IV) podem ser feitas sem o auxílio da GDU, sendo que outros métodos em fluxo necessitam deste componente, sejam eles espectrofotométricos ou amperométricos com eletrodos sólidos ou modificados.

A frequência analítica ficou em torno de 60 determinações/hora para uma faixa linear de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 1mmol L^{-1} e o limite de detecção foi estimado em $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

8.6 DETERMINAÇÃO DE H_2O_2 POR AMPEROMETRIA EM FLUXO COM EM EFLUENTES E ÁGUA DE CULTIVO DE *Daphnia similis* APÓS SEREM IRRADIADOS COM FEIXES DE ELÉTRONS

O método amperométrico para determinação de H_2O_2 em FIA descrito apresentou seletividade e sensibilidade satisfatórias para a determinação de H_2O_2 em experimentos desenvolvidos pelo IPEN.

Não foi detectada a presença de H_2O_2 nos efluentes industriais já irradiados com feixes de elétrons para promover a destruição de espécies orgânicas e bem tolerados pelos microcrustáceos (*Daphnia similis claus*) nos testes de toxicidade. Já nas águas de cultivo (não poluídas), mortais aos microcrustáceos após irradiação, concentrações expressivas de H_2O_2 foram encontradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
1. ABNT Água - Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis claus*, NBR 12713, 1993.
 2. Aero Laser GmbH, <http://www.aero-laser.de/produkt3.html>, 2002.
 3. Albuquerque, Y.D.T. “Nova Metodologia para Determinação Amperométrica Sequencial por Injeção em Fluxo Contínuo de H₂O₂, HSO₃⁻ e Hidroxialcanosulfonato em Amostras Ambientais”. Tese de Doutorado, IQ-USP, 1993.
 4. Allen, A.G.; Harrison, R.M.; *Atmos. Environ.*, 1989, **23**, 1591.
 5. Altshuller, A. P.; *Atmos. Environ*, 1993, **27A**, 21.
 6. Altshuller, A.P., Miller, J.D., Sleva, S.F.; *Anal. Chem.*, 1961, **33**, 802.
 7. AmbienteSP c Poluição causa doenças e mata, <http://www.ambientesp.com.br> (2002)
 8. AmbienteSP a http://www.ambientesp.com.br/materia.asp?Materia_ID=71 (2002)
 9. AmbienteSP b Capital exporta poluentes para refúgios verdes, http://www.ambientesp.com.br/materia.asp?Materia_ID=56 (2002)
 10. Andersen, H. V.; Hovmand, M. F.; Hummelshoj, P.; Jensen, N. O.; *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 1367.
 11. Anderson, L. G., Lanning, J.A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R.H., Wolfe, P.; *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 12, 2113.

-
12. Andrade, J.B., Pinheiro, H.L.C., Andrade, M.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 1995, **6**, 287.
13. Aneja, V.P., Chauhan, J.P., Walker, J.T.; *J. Geophys. Res.*, 2000, **105**, 11535.
14. Aneja, V.P., Stahel, E.P., Rogers, H.H., Witherpoon, A.M., Heck, V.W.; *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 1705.
15. Araújo, A.N., Couto, C.M.C., Lima, J.L.F.C., Montenegro, M.C.B.S.; *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 172.
16. Arents, R. R., Tejada, S.B.; *Environ. Sci. Technol.* 1989, **23**, 1428.
17. Asman W.A.H.; *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 725.
18. Asman, W.A.H., Janssen, A.J.; *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 2099.
19. Atkins, P., Jones, L.; *Chemistry, Molecules, Matter, and Changes*, W.H. Freeman and Company, EUA, 1997.
20. Atkinson, R.; *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 2063-2101.
21. Azevedo, C.M.N., Araki, K., Toma, H.E., Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta*, 1999, **387**, 175.
22. Bächmann, K., Blaskowitz, K.K., Buratsch, H., Pohl, S., Sprenger, U.; *J. Chromatogr.*, 1989, **382**, 307.
23. Bächmann, K., Tenberken, B.; *J. Chromatogr.*, 1996, **755**, 121.
24. Bächmann, K., Tenberken, B.; *J. Chromatogr.*, 1997, **775**, 372.
25. Baird, N.C.; *J. Chem. Educ.*, 1995, **72**, 153.

-
26. Baker M.B., Caniparoli D., Harrison H.; *Atmos. Environ.*, 1981, **15**, 43.
27. Barrie L.A., Fisher D., Koerner R.M.; *Atmos. Environ.*, 1985, **19**, 2055.
28. Barrie L.A., Hales J.M.; *Tellus*, 1984, **36B**, 333.
29. Beilke, S., Gravenhorst, G.; *Atmos. Environ.*, 1978, **12**, 231.
30. Bergmeyer, H.U., *Methods of Enzymatic Analysis*, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1974.
31. Borrely, S. I., “Uso do Acelerador de Elétrons no Tratamento de Efluentes – Validação do Método pela Aplicação de Testes de Toxicidade Aguda” Tese de Doutorado USP IPEN – 2001.
32. Bribblecombe, P. *The big smoke: A history of ar pollution in London since medieval times.*, Methuen, London, 1987.
33. Bribblecombe, P., Stedman, D.H.; *Nature*, 1982, **298**, 460.
34. Brocco, D., Tappa, R.; *J. Chromatogr.*, 1986, **367**, 240.
35. Brown, D.S., Jenke, D.R.; *Analyst.*, 1987, **112**, 899.
36. Buijsman, E., Maas, H.F.M., Asman, W.A.H.; *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 1009.
37. Calvert J.G., Su, F., Bottenheim J.W., Strausz, O .P.; *Atmos. Environ.*, 1978, **12**, 197.
38. Calvert, J.G., Stockwell, W.R.; *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**, 428.
39. Campos, T.L., Kok, G.L.; *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 2575.

-
40. Campos, V.P., Costa A.C.A., Tavares, T.M., *Quím. Nova*, 1998, **21**, 418.
41. Cardoso, A., Pitombo, L.R.M.; *Quím. Nova*, 1992, **15**, 219.
42. Cardoso, M. F. “Produção e Transporte de Ozônio Troposférico em Cubatão, São Paulo”. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 1997.
43. Carlier, P., Hannachi, H., Mouvier, G.; *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 11, 2079.
44. CETESB Operação Inverno no Estado de São Paulo, São Paulo, 2002.
45. CETESB Operação Rodízio, São Paulo, 1997.
46. CETESB Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, São Paulo (1994).
47. CETESB Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, São Paulo, 1995.
48. CETESB Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, São Paulo, 1996.
49. CETESB Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, São Paulo, 2001.
50. Chao-Jung, C., Charles, M.J., Sexton, K., Jeffries, H.E.; *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 299.
51. Charlson R.J., Rhode, H.; *Nature*, 1982, **295**, 683.
52. Charlson, R.J., Vong, R., Hegg, D.A.; *J. Geophys. Res.*, 1983, **88**, 1375.

-
53. Chebbi, A., Carlier, P.; *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 4233.
54. Christensen, C.S., Skov, H., Nielsen, T., Lohse, C.; *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 287.
55. Coker, L.E.; *J. Assoc. Anal. Chem.*, 1986, **69**, 8.
56. Conceição, G. M. S., Miraglia, S. G. E. K., Kisi, H. S., Saldiva, P. H. N., Singer, J. M. Air Pollution and Child Mortality: A Time-Series Study in São Paulo, Brazil.. *Environmental Health Perspectives.* , v.109, n.3, p.347 - 350, 2001.
57. Cowling, E.B.; *Environ. Sci. Technol.*, 1982, **16**, 110A.
58. Cramer, C. "Amperometrische Detektion von H_2O_2 , $H_3COHOOH$ und H_3COOCH_3OH nebeneinander in wässrigen Lösungen". Tese de Doutorado, Universität Dortmund, 1995.
59. Dabek-Zlotorzynska E, McGrath M; *J. Anal. Chem.*, 2000, **367**, 507.
60. Dasgupta, P.K., DeCesare, K., Ullrey, J.C.; *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 1912.
61. Dasgupta, P.K., Dong, S., Hwang, H., Yang, H.C., Genfa, Z.; *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 949.
62. Dasgupta, P.K., Dong, S., Hwang, H.; *Aerosol Sci. Technol.*, 1990, **12**, 98.
63. Dasgupta, P.K., Hwang, H., Genfa, Z.; *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2062.
64. Deng, Y.; *Water Res.*, 1998, **32**, 2249.

-
65. Derísio, J. C. *Introdução ao controle de Poluição Ambiental*, São Paulo (1992).
66. Dodge, M.C.; *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 2103.
67. Dollard, G.L., Sandalls, F.J., Derwent, R.G.; *Environ. Pollut.*, 1989, **58**, 115.
68. Dommen, J., Neftel, A., Sigg, A., Jacob, D.J.; *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 8953.
69. Efron, B., Tibshirani, R.; *Science*, 1991, **253**, 390.
70. EHC 54 Environmental Health Criteria Monographs
<http://www.inchem.org/pages/ehc.html>, 1986.
71. EHC 89 Environmental Health Criteria Monographs
<http://www.inchem.org/pages/ehc.html>, 1989.
72. Elbert, W., Breitenbach, S., Neftel, A., Hahn, J.; *J. Chromatogr.*, 1985, **328**, 111.
73. EPA – United States Environmental Protection Agency
<http://www.epa.gov> (2003).
74. Fan, Q., Dasgupta, P.K.; *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 551.
75. Ferm, M.; *Atmos. Environ.*, 1979, **13**, 1385.
76. Ferreira, C. de, Moreira-Nordermann, L.M.; *Rev. Bras. Geof.*, 1984, **3**, 9.
77. Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York, 1986.

-
- 78.Fogg, A.G., Fernández-Arciniega, M.A., Alonso, R.M.; *Analyst.*, 1985, **110**, 851.
- 79.Fornaro, A. “Chuva Ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Sequenciais de Deposição Úmida”. Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1991.
- 80.Fornaro, A., Gutz, I.G.R.; *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 117.
- 81.Fornaro, A., Isolani, P.C., Gutz, I.G.R.; *Atmos. Environ.*, 1993, **27B**, 307.
- 82.Forti, M.C. Moreira-Nordemann, L.M., *Atmos. Environ.*, 1990, **24B**, 335.
- 83.Forti, M.C., M.F.M., Moreira-Nordemann, L.M.; *Rev. Bras. Geof.*, 1988, **6**, 17.
- 84.Fracassi da Silva, J.A.,do Lago, C.L.; *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 4339.
- 85.Fracassi, J.A.S.; *Quím. Nova*, 2003, **26**, 56.
- 86.Fried, A., Sewell, S., Henry, B., Wert, B.P., Gilpin, T., Drumond, J.R.; *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 6253.
- 87.Fukushi, K., Takeda, S., Chayama, K., Wakida, S.I.; *J. Chromatogr.*, 1999, **834**, 349.
- 88.Fung, Y.S., Lau, K.M.; *Talanta*, 1998, **45**, 641.
- 89.Gaffney J.C., Streit G.E., Spall W.D.,Hall, J.H.; *Environ. Sci. Technol.* 1987, **21**, 519.

-
90. Galloway, J.N., Likens, G.E., Keene, W.C., Miller, J.M.; *J. Geophys. Res.*, 1982, **87**, 8771.
91. Galvão, P. Chuva Ácida: Estudo de Caso no Campus USP/SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências - USP, 1996.
92. Gatz, D.F.; *Atmos. Environ.*, 1991, **25B**, 1.
93. Gauri, K.L.; Holdren; *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **15**, 383.
94. Graham & Trotman, Acid Rain - A Review of the Phenomenon in the EEC and Europe, A report prepared for the Commission of the European Communities, directorate-General for Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety by Environmental Resources Limited, Graham & Trotmen Limited, London SW1V DEm UK, 1983.
95. Granados, M., MasPOCH, S., Blanco, M.; *Anal. Chim. Acta.*, 1986, **179**, 445.
96. Granat, L.; *Tellus*, 1972, **XXIV**, 6
97. Grönberg, L., Shen, Y., Jönsson, J.A.; *J. Chromatogr. A*, 1993, **655**, 207.
98. Grosjean, D., Miguel, A.H., Tavares, T. M.; *Atmos. Environ.*, 1990, **24B**, 101.
99. Grosjean, D., Tuazon, E.C., Fujita, E.; *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 144.
100. Guiang, S.F., Krupa, S.V., Pratt, G.C.; *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 1677.

-
101. Gunz, D.W., Hoffmann, M.R.; *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, 1601.
102. Gutz, I.G.R., Klockow, D.; *Fres. Z. Anal. Chem.*, 1989, **335**, 919.
103. Gutz, I.G.R.; Isolani, P.C.I. e Segundo, S.A., *Quím. Nova*, 1989, **12**, 179.
104. Haag, H.P., Chuvas Ácidas, Fundação Cargill, Campinas, 77p; 1985
105. Haagen-Smit, A. J.; *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1342.
106. Haber, C., VanSaun, R.J., Jones, W.R.; *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 2261.
107. Heikes, B.G., Welega, J.G., Kok, G.L., Lind, J.A., Lazrus, A.L.; *Global Biogeochemical Cycles*, 1988, **2**, 57.
108. Heikes, B.G.; *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 1433.
109. Heikes, B.G.; *J. Geophys. Res.*, 1992, **97**, 18001.
110. Heikes, B.G.; *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 14741.
111. Hellpointner, E., Gäb, S.; *Nature*, 1989, **337**, 631.
112. Herlihy, L.J., Galloway, J.N., Mills, A.L.; *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 2397.
113. Hewitt, C.N., Kok, G.L.; *J. Atmos. Chem.*, 1991, **12**, 181.
114. Heyrovsky, J., Kuta, J.; *Principles of Polarography*, Academic Press, New York 1996.
115. Horibe, Y., Shigoharam, K., Takakuwa, Y.; *J. Geophys. Res.*, 1973, **78**, 2625.

-
116. Jackson, A.V.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1999, **29**, 175.
117. Jackson, P.E.; *J. Chromatogr.*, 1995, **693**, 155.
118. Jacob P., Tavares T. M. e Klockow D.; *Fres. Z. Anal. Chem.*, 1986, **325**, 359.
119. Jacob, P., Klockow, D.; *J. Atmos. Chem.*, 1992, **15**, 353.
120. Jacob, P., Tavares, T.M., Rocha, V.C., Klockow, D.; *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, 377.
121. Jianzhen, Y.; *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 1923.
122. Kaniansky, D., Masár, M., Marák, J., Bodor, R.; *J. Chromatogr.*, 1999, **834**, 133.
123. Kawamura, K., Ng, L., Kaplan, I.R.; *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**, 1082.
124. Keene, W. C., Galloway, J.N.; *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 2491.
125. Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Galloway, J.N., Hawley, M.E.; *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**, 6647.
126. Keene, W.C., Talbott, R.W., Andrea, M.O., Beecher, K., Berresheim, H., Castro, M., Farmer, C.J., Galloway, J.N., Hoffaman, M.R., Li, S., Maben, R.J., Munger, W.J., Norton, R.B., Pszenny, A.P.A., Puxbaum, H., Westberg, H., Winiwater, W.; *J. Geophys. Res.*, 1989, **94**, 6457.
127. Keuken, M.P.; The Determination of Acid-Deposition-Related Compounds in the Lower Atmosphere, Tese de Doutorado, Univ. de Amesterdam, 1989.

-
128. Kiba, N., Sun, L., yokose, S., Kasue, M.T., Suzuki, T.T.; *Anal. Chem. Acta*, 1999, **378**, 169.
129. Kieber, R. J., Rhines, M.F., Willey, J.D., Avery, G.B.; *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 3659.
130. Kieber, R. J.; *et al.*; *Atmos. Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 1477.
131. Klenidienst, T.E.; *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 1931.
132. Klockow, D., Jablonski, B., Niesser, R.; *Atmos. Environ.*, 1979, **13**, 1665.
133. Klockow, D., Targa, H.J., Vautz, W.; Air Pollution and Vegetation Damage in the Tropics – the Serra do Mar as an Example, GKSS, Germany, 1997.
134. Kok, G.L., Heikes, B.G., Lind, J.A., Lazrus, A.L.; *Atmos. Environ.*, 1990, **24**, 283.
135. Kok, G.L., Holler, T.P., Lopez, M.B., Nachtrieb, H.A., Yuan, M.; *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 1072.
136. Komazaki, Y., Hiratsuka, M., Narita, Y., Tanaka, S., Fujita, T.; *Fres. J. Anal. Chem.*, 1999, **363:(7)**, 686.
137. Kowalok, M. E.; *Environmental*, July - August - 1993 v35 n6 p12 (13).
138. Krivácsy, Z., Molnár, A., Tarjányi, E., Glencsér, A., Kiss, G., Hlavay, J.; *J. Chromatogr.*, 1997, **A781**, 223.
139. Lacaux, J.P., Delmas, R., Kouadio, G., Cros, B., Andreae, M.O.; *J. Geophys. Res.*, 1992, **97(D6)**, 6195.

-
140. Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.N., Ballester, M.V.; *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 4937.
141. Larsen,.; *Atmos. Environ*, 1998, **32**, 1485.
142. Lawson, D.R., Biermann, H.W., Tuazon, E.C., Winer, A.M., Mackay, G.I., Schiff, H.I., Kok, G.L., Dasgupta, P.K., Fung, K.; *Aerosol Sci. Technol.*, 1990, **12**, 64.
143. Lazrus, A.L., Kok, G.L., Lind, J.A., Gitlin, S.N., Heikes, B.G., Shetter, R.E.; *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 594.
144. Lee, J.H., Lehy, D.F., Tang, L.N., Newman, L.; *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, 2911.
145. Lee, J.H., Tang, I.N., Weinstein-Lyoyd, J.B.; *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2381.
146. Lee, M., Heikes, B.G., O'Sullivan, D. W.; *Atmos. Enmviron.*, 2000, **34**, 3475.
147. Lee, M., O'Sullivan, D., Noone, K.B., Heikes, B.G.; *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 1995, **12**, 1060.
148. Levine, J. S. *The Photochemistry of Atmospheres*, Academic Press, 1985.
149. Levine, S.Z. and Schwartz, S.E.; *Atmos. Enmviron.* 1982, **16**, 1725.
- 150.** Levy, H; *Science*, 1971, **173**, 141.
151. Likens G.E., Bormann F.H.; *Science* 1974, **184**, 1176.

-
152. Linares, P., Luque de Castro, M.D., Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta.*, 1989, **225**, 443.
153. Lind, J.A., Lazrus, A.L., Kok, G.L.; *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**, 4171.
154. Liyuan, B., Dasgupta, P.K.; *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 991.
155. Lopez, B., Masclet, P., Person, A., Degobert, P.; *Poll. Atmos.*, 1987, **29**, 113.
156. Losno, R., Bergametti, G., Carlie, P., Mouvier, G.; *Atmos. Environ*, 1991, **25A**, 763.
157. Lund, L., Federspiel, W., Hattler, B., University of Toledo, 2002, Evaluation of Hollow Fiber Membrane Permeability for Chronic Blood Oxygenation Devices, <http://www.che.utoledo.edu/nams98/scripts/viewpap.cfm?ID=223>
158. M., Pszenny, A., Suhre, K.; *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 6003.
159. Mackay, G.I., Karecki, D.R., Schiff, H.I.; *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 14721.
160. Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M.; *Atmos. Environ*, 1996, **30**, 681.
161. Manahan, S. E., *Environ. Chem.*. Lewis , NY, 1978, **7**, 388.
162. Marshall, G.B, Midgley, D.; *Analyst.*, 1983, **108**, 701.
163. Martin, D., Tsivou, M., Bonsang, B., Abonnel, C., Carsey, T., Springer-Young, M., Pszenny, A., Suhre, K.; *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 6003.

-
164. Martins, A. P. – Um estudo sobre chuva ácida – IX Anais Encontro Nacional de Química Analítica – São Carlos – USP – 1996.
165. Massambani, O., Andrade, M.F.; *Atmos. Environ.*, 1994, **28**, 3165.
166. Matos, R.C., Pedrotti, J.J., Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta*, 2001, **441**, 73.
167. Matsumoto, K., Matsubara, H., Ukeda, H.; *Agric. Biol. Chem.*, 1989, **53**, 2353.
168. Mello, W.Z.; *Environ. Poll.*, 2001, **114**, 235.
169. MEMBRANA, 1990 <http://www.membrana.com/about/history4.htm>.
170. Meyer, J., Karst, U.; *Anal. Chim. Acta*, 1999, **401**, 191.
171. Miguel, A.H., Aquino, F.R., Cardoso, J., Vasconcellos, P. C., Pereira, A., Márquez, K.; *Environ. Sci. Technol*, 1995, **29**, 338.
172. Mohnen, V.A.; *Sci. Amer.*, 1988, **14**, 259.
173. Morales, J.A., Medina, H.J., Nava, M.G., Velásques, H., Santana, M.; *J. Chromtogr. A*, 1994, **671**, 193.
174. Moylan, J.G., Bowes, F.W., Pappin, W.J.; *J. Assoc. Anal. Chem.*, 1986, **69**, 11.
175. NIOSH, National Institute for Occupation Safety and Health <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/nmampub.html>
176. Normas de Qualidade para Alimentos, vol. 6, Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, 1976.

-
177. O Estado de São Paulo (1998). O fracasso da conferência de Buenos Aires. endereço eletrônico na Internet:
<http://www.estado.com.br/jornal/>.
178. Oden S.; *Swed. Nat. Sci. Res. Counsil. Ecol. Comm.*, 1968, Bull 1, 1.
179. Orsini, C.Q., Tabacniks, M.H., Artaxo, P., Andrade, M.F.B., Keer, A.S.; *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 2259.
180. OSHA, Occupation Safety & Health Administration <http://www.osha-slc.gov/dts/sltc/methods/toc.html>
181. Ottar B.; *Atmos. Environ.*, 1978, **12**, 445.
182. Pacáková, V., Coufal, P., Stulik, K.; *J. Chromatogr.*, 1999, **834**, 257.
183. Paiva, R.P., Pires, M.A.F., Munita, C.S., Andrade, M.F., Gonçalves, F.L.T., Massambani, O.; *Fres. Environ. Bull.*, 1997, **6**, 508.
184. Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C.; *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 1921-1957.
185. Pedrotti, J., Angnes, L., Gutz, I.G.R.; *Anal. Chim. Acta*, 1994, **298**, 393.
186. Penket, S.A., Jones, B.M.R., Brice, K.A., Eggleton, A.E.J.; *Atmos. Environ.*, 1979, **13**, 123.
187. Pereira, E.A., Tavares, M.F.M., Cardoso, A.A.; *J. Aoac Intern.*, 1999, **82**, 1562.
188. Pereira, L. A. A., Saldiva, P. H. N., Menezes, J. J. C., Conceição, G. M. S., Zanobett, A., Schwartz, J., Dockery, D. W. Health Effects of

-
- Air Pollution Exposure on Children and Adolescents in São Paulo Brazil. *Pediatric Pulmonary*. , v.31, p.106 - 113, 2001.
189. Perrino, C., Catrambone, M., Bucchianico, A. Di Menno Di, Allegrini, I.; *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 5385.
190. Perrino, C., Gherardi, M.; *Atmos. Environ.* , 1999, **33**, 4579.
191. Pires, M. e Carvalho, L. R. F.; *Anal. Chim. Acta*, 1998, **367**, 223.
192. POA – I Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Livro de resumos - Águas de São Pedro-São Paulo, 2001.
193. Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A.; *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 2605.
194. Puxbaum, H., Rosenberg, C., Gregori, M., Lanzerstorfer, C., Ober, E., Winiwater, W.; *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 2841.
195. Rand, G.M. , *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Taylor & Francis, 1995.
196. Reche, F., Garrigós, M.C., Sanches, A., Jiménez, A.; *J.Chromatogr. A*, 2000, **896**, 51.
197. Rio+10 (2002) <http://riomaisdez.org.br>
198. Robarge, W.P., Walker, J.T., McCulloch, R.B., Murray G.; *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 1661.
199. Rocha, F.R. Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Eletroanalíticos em Fluxo para a Determinação de Traços H₂O₂,

-
- HSO₃⁻ e Hidroximetanosulfonato na Fase Líquida da Atmosfera. IQ-USP, 1999.
200. Rocha, F.R., Fracassi, J.A.S., Lago, C.L., Fornaro, A., Gutz, I.G.R.; *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 105.
201. Rossby C.G., Egner H.; *Tellus*, 1955, **7**, 118.
202. Sakugawa, H., Kaplan, I.R.; *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 1791.
203. Sakugawa, H., Kaplan, I.R.; *J. Geophys. Res.*, 1989, **94**, 12957.
204. Sakugawa, H.; *Atmos. Environ.*, 1993, **27B**, 203.
205. Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M., Mirabel, P.; *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 59.
206. Sauer, F.; *Atmos. Environ.*, 1997, **31**, 1173.
207. Schiff, H.I., Haslie, D.R., Mackay, G.I., Iguchi, T., Ridley, B.A.; *Environ. Sci. Technol.*, 1983, **17**, 352.
208. Schlitt, H.; *J. Chromatogr. A.*, 1997, **762**, 187.
209. Schwartz, S.E.; *Science* 1989, 243, 753.
210. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M.; *Environ. Org. Chem.*, 1993, 490.
211. Segundo, S.M.A. “Desenvolvimento e Aplicação de Métodos para Coleta e Quantificação de Traços de Peróxido de Hidrogênio e Espécies de Enxofre (IV) de Relevância Ambiental e Tecnológica”. Tese de Doutorado, IQ-USP, 1997.

-
212. Sehmel, G.A.; *Atmos. Environ.*, 1980, **14**, 983.
213. Seinfeld, J. H.; *Atmos. Chem. and Physics of Air Poll.*, John Willey & Sons, 1986.
214. Slemr, F., Harris, G.W., Mackay, G.I., Schiff, H.I.; *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**, 5371.
215. Slemr, F., Tremmel, H.G.; *J. Atmos. Chem.*, 1994, **19**, 371.
216. Smith, R. A.; *Air and Rain: The Beginings of a Chemical Climatology*, Longmans. Green, London, 1872.
217. Sollinger, S., Levsen, K., Emmrich, M.; *J. Chromatogr.*, 1992, **609**, 297.
218. Souza, S. R. “Ácidos Carboxílicos na Atmosfera de São Paulo. Um Estudo Analítico e Ambiental”. Tese de Doutorado, IQ-USP, 1998
219. Souza, S.R., Carvalho, L.R.F.; *Quím. Nova*, 1997, **20**, 245.
220. Souza, S.R., Tavares, M.F., Carvalho, L.R.F.; *J. Chromatogr.*, 1998, **796**, 335.
221. Staffelbach, T., Neftel, A., Dasgupta, P.K.; *Geoph. Res. Letters*, 1995, **22**, 2605.
222. Stalfelbach, T.A., Kok, G.I., Heikes, B.G., McKully, B., Mackay, G.I., Karecki, D.R., Schiff, H.I.; *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 14729.
223. Stockwell W.R., Calvert J.G.; *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 2231

-
224. Sullivan, J.J., Hollingworth, T.A., Wekell, M.M., Newton, R.T., Larose, J.E.; *J. Assoc. Anal. Chem.*, 1986, **69**, 542.
225. Sutton, M.A., Dragositis, U., Tang, Y.S., Fowler D.; *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 855.
226. Suzuki, Y.; *Anal. Chem. Acta*, 1997, **353**, 227.
227. Talbot, R. W., Andrea, M.O., Berresheim, H., Jacob, D.J., Beecher, K.M.; *J. Geoph. Res*, 1990, **95**, 16799.
228. Tanimoto, Y.D., Gutz, I.G.R.; Resumo VI Encontro Nacacional Química Analítica, Araraquara, 1991, p.199.
229. Tanner, R.L., Shen, J.; *Aerosol Sci. Technol.*, 1990, **12**, 86.
230. Tanner, R.L., Markovits, G.Y., Ferreri, E.M., Kelly, T.J.; *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 1857.
231. Tanner, R.L., Schorran, D.E.; *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 1113.
232. Tarnner, R.L., Markovits, G.Y., Ferreri, E.M., Kelly, T.J.; *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 1857.
233. Tavares, M.F.M.; *Quím. Nova*, 1996, **19**, 173.
234. Tavares, M.F.M.; *Quím. Nova*, 1997, **20**, 493.
235. Thompson, A. M.; *Tellus*, 1980, **32**, 376.
236. Uchiyama, S., Hasegawa, S.; *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 1999.
237. Ulrich, B.; *Atmos. Environ.*, 1984, **18**, 621.
238. Vairavamurthy, A; *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**, 11, 1965.

-
239. Valsecchi, S., Tartari, G., Polesello, S.; *J. Chromatogr.*, 1997, **760**, 326.
240. Van der Hoek, K.W.; *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 315.
241. Varnan, A.H., Sutherland, J.P., *Bebidas Tecnologia Química y Microbiología*, 1994, Acribia S.A.
242. Vermeulen A.J.; *Environ. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 1017.
243. Voldner, E.C., Barrie, L.R., Sirois, S.; *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 2101.
244. Weller, R., Schrems, O.; *Geoph. Res. Letters*, 1993, **20**, 125.
245. Whitby, K.T.; *Atmos. Environ.*, 1978, **12**, 135.
246. Yamada, M., Nakada, T., Suzuki, S.; *Anal. Chim. Acta.*, 1983, **147**, 401.
247. Zemann, A.J., Schnell, E., Volgger, D., Bonn, G.K.; *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 563.
248. Zervas, E., Montagne, X., Lahaye, J.; *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 4953.
249. Zhang, J., He, Q., Lloy, P.J.; *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 146.
250. Zhi, Z., Rios, A., Valcárcel, M.; *Analyst.*, 1995, **120**, 2013.
251. Zurek, G., Karst, U.; *J. Chromatogr. A*, 1999, **864**, 191.