UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LÚCIA HELENA GOMES COELHO

Desenvolvimento de métodos para coleta e determinação de poluentes em fase gasosa da atmosfera utilizando amostragem por difusão com membranas capilares microporosas

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

09/10/2009

LÚCIA HELENA GOMES COELHO

Desenvolvimento de métodos para coleta e determinação de poluentes em fase gasosa da atmosfera utilizando amostragem por difusão com membranas capilares microporosas

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em

Química (Química Analítica)

Orientador(a): Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

São Paulo

2009

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

Coelho, Lúcia Helena Gomes
C672d Desenvolvimento de métodos para coleta e determinação de poluentes em fase gasosa da atmosfera utilizando amostragem por difusão com membranas capilares microsporosas / Lúcia Helena Gomes Coelho. -- São Paulo, 2009
212p.

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

1. Química ambiental 2. Análise instrumental : Química 3. Análise por injeção em fluxo : Química I. T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

540amb CDD

Dedico esta tese aos meus pais Alberto e Lúcia que, através de seu exemplo de retidão, amor e dedicação, me fizeram tornar-me quem eu sou. A eles, minha eterna gratidão.

Ao meu orientador, Prof. Ivano Gutz, pela orientação e pela amizade durante este longo período de convivência. O meu reconhecimento e gratidão pelos conhecimentos passados, tanto profissionais como de vida.

À minha família, alicerce da minha vida, que tanto torce pelas minhas realizações. Obrigada pelos momentos de descontração, pelo ombro amigo nas dificuldades e pelo amor incondicional

À Mafê por todo o carinho e dedicação nesses nossos muitos anos de amizade. Obrigada pelas risadas compartilhadas, pelas lágrimas enxugadas e pelos conselhos;

À minha amiga Gisele (Loira) por todo o incentivo, carinho e confiança que nos unem há tanto tempo. Obrigada por sempre estar do meu lado, por mais distante que estivéssemos;

Ao meu grande amigo e ex-colega de trabalho Osmar pelas risadas, soquinhos no baço e pelo consolo em momentos difíceis. Obrigada por ser meu irmão de confiança e honestidade;

À todos os demais Moitas por toda amizade, companheirismo e momentos de embuchamento. Obrigada pelos momentos de descontração e por saber que, mesmo distantes, estaremos sempre torcendo uns pelos outros;

Aos grandes compositores e intérpretes de canções comumente entoadas por nós no laboratório durante as mais diversas situações. Em especial, ao Seu Jorge que proporcionou a frase que resume tudo: "É isso aí...".

Agradecimentos

"Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhu substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso."

(Charles Chaplin)

Ao Prof. Lúcio Angnes e ao Prof. Claudimir Lúcio do Lago pelo auxílio e apoio na realização desse trabalho;

Aos meus colegas de laboratório que tanto me incentivaram nessa caminhada; a todos que nele se encontram e todos aqueles que já passaram nesses muitos anos, meu "muito obrigada" pelas discussões científicas e, mais ainda, pelas nem um pouco científicas;

Ao especialista Fernando Silva Lopes que por incontáveis vezes salvou a minha vida. Obrigada pelas valiosas discussões científica, pelos salvamentos aos equipamentos e pela amizade de tantos anos;

Aos técnicos Vinícius, Daniel e Simone pela colaboração na realização desse trabalho;

Aos amigos que conquistei durante a pós-graduação, que serviram tanto para me ajudar nos momentos difíceis quanto por tornar mais fácil essa caminhada;

Aos demais professores e funcionários do Instituto de Química da USP pelo carinho e amizade cultivada;

Ao doutorando Marcelo Luiz Araujo Lopes e à prof.ª Lilian Rothschild Franco de Carvalho pelo trabalho realizado em conjunto;

À FAPESP pela bolsa concedida e ao CNPq pelo apoio financeiro;

E, em especial, agradeço a Deus pela força e certeza dos caminhos trilhados...

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

“Eu creio em mim mesmo. Creio nos que trabalham comigo, creio nos meus amigos e creio na minha família. Creio que Deus me emprestará tudo que necessito para triunfar, contanto que eu me esforce para alcançar com meios lícitos e honestos. Creio nas orações e nunca fecharei meus olhos para dormir, sem pedir antes a devida orientação a fim de ser paciente com os outros e tolerante. Creio que o triunfo é resultado de esforço inteligente, que não depende da sorte, da magia, de amigos ou companheiros duvidosos. Creio que tirarei da vida exatamente o que nela colocar. Serei cauteloso quando tratar os outros, como quero que eles sejam comigo. Não caluniarei aqueles que não gosto. Não diminuirei meu trabalho por ver que os outros o fazem. Prestarei o melhor serviço de que sou capaz, porque jurei a mim mesmo triunfar na vida, e sei que o triunfo é sempre resultado do esforço consciente e eficaz. Finalmente, perdoarei os que me ofendem, porque compreendo que às vezes ofendo os outros e necessito de perdão.”

Mahatma Gandhi

Lista de abreviaturas e siglas

CE – Eletroforese capilar (*Capillary Electrophoresis*)
C4D – Detecção Condutométrica sem Contato (*Capacitivelly Coupled Condutometric Contactless Detection)*
FIA – Análise por injeção em fluxo (*Flow Injection Analysis*)
CMDS – Coletor difusional de membrane capilar (*Capillary Membrane Diffusion Scrubber*)
DNPH – 2,4 – dinitrofenilhidrazina ***(****2,4 – dinitrophenylhydrazine****)***
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)
TAS – Sistema total de análise (*Total Analysis System*)
GC – Cromatografia à gás *(Gas Chromatography)*
LIDAR - *LIght Detection And Ranging*
MP – *Material Particulado*
PAN – Nitrato de Peroxiacetila *(PeroxyAcetyl Nitrate)*
CETESB – *Companhia Ambiental do Estado de São Paulo*
CONAMA – *Conselho Nacional do Meio Ambiente*
RMSP – *Região Metropolitana de São Paulo*
CHES – *Ácido (N-ciclohexil) 2-aminoetanosulfônico*
MES – *Ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfônico*
His – *Histidina*
CTAB – *Brometo de Cetiltrimetilamônio*
HMS^- – *Hidróximetanosulfonato*
MB^+ – Azul de metileno *(Methylene Blue)*
SPME – Microextração em fase sólida (*Solid Phase MicroExtraction*)
FID – *Flame ionization detector*
Car/PDMS – *Carboxen / PoliDiMetilSiloxano*
IC – Cromatografia de ions (*Ion Chromatography*)
EOF – Fluxo eletroosmético (*ElectroOsmotic Flow*)
FA – Análise em fluxo (*Flow Analysis*)
HI – Injeção hidrodinâmica (*Hydrodynamic Injection*)
EKI – Injeção eletrocinética (*ElectroKinetic Injection*)
NaMES – *2-(N-morfolino)-etanosulfonato de sódio*

Lista de Figuras

Figura 1 Composição química aproximada da atmosfera ---------- 24

Figura 2 Correlação entre algumas espécies químicas presentes no *smog* fotoquímico, em função de um período de 24h ---------- 31

Figura 3 Coletor por difusão com feixe de capilares microporosos de Oxyphan® ---------- 40

Figura 4 Sistema de coleta de amostras de ar utilizando dispositivo com múltiplos capilares microporosos de Oxyphan® ---------- 41

Figura 5 Imagens do sistema de coleta e do dispositivo de amostragem difusional ---------- 42

Figura 6 Esquema da seção transversal do coletor difusional monofilamentar (CMDS) ---------- 43

Figura 7 Sistema para a coleta de ar e armazenamento sob refrigeração ---------- 45

Figura 8 Interface CMDS-CE-C4D ---------- 47

Figura 9 Sistema CMDS-CE-C4D ---------- 48

Figura 10 Circuito para acionamento de um conjunto de bomba de aquário e válvula solenóide 49

Figura 11 Imagens do sistema de coleta e do TAS desenvolvido ---------- 50

Figura 12 Seqüência de operações do sistema CMDS-CE-C4D, precedida por uma etapa de preenchimento do dispositivo de coleta de aproximadamente 120 s ---------- 51

Figura 13 Dispositivo gerador de atmosfera padrão de CH_3COOH ou CH_2O, conectado ao coletor por difusão ---------- 53

Figura 14 Sistema para geração de atmosfera padrão de H_2S ---------- 55

Figura 15 Sistema para a geração de H_2S seguida da coleta em CMDS ---------- 56

Figura 16 Sistema para geração de atmosfera padrão de H_2S e de CO_2 ---------- 57

Figura 17 Sistema para geração de atmosfera padrão de NH_3 ---------- 59

Figura 18 Curva de distribuição das espécies de H_iS ---------- 62

Figura 19 Célula em fluxo laminar para determinação amperométrica em fluxo de CH_2O --------- 67

Figura 20 Sistema CMDS portátil para a coleta em campo ---------- 69

Figura 21 Avaliação da eficiência de coleta com a área superficial do Oxyphan® ---------- 86

Figura 22 Avaliação da eficiência de coleta do dispositvo de coleta com múltiplos filamentos em função da vazão do gás amostrado ---------- 88

Figura 23 Eletroferograma de solução padrão contendo HMS^-, acetato e formiato ---------- 90

Figura 24 Curvas de calibração para determinação de ácido fórmico, formaldeído (HMS^-) e ácido acético ---------- 91

Figura 25 Eletroferograma de amostra de ar coletada em 26/02/07 em coletor com múltiplos filamentos de Oxyphan® seguida da determinação por CE-C4D ---------- 92

Figura 26 Cromatograma de amostra de ar coletada em 26/02/07 em cartuchos de sílica-DNPH 94

Figura 27 Correlação entre as concentrações de CH2O em amostras de ar coletadas em 26/02/07 ---------- 95

Figura 28 Voltamograma cíclico de CH2O em eletrodo de Au ---------- 97

Figura 29 Voltamogramas cíclicos de solução 1 mmol L^{-1} de CH_2O variando a velocidade de varredura sobre eletrodo de Au ---------- 98

Figura 30 Voltamogramas cíclicos variando a concentração de CH_2O em eletrodo de Au --------- 100

Figura 31 Voltamograma cíclico de solução de CH_2O em eletrodo de Pt ---------- 101
Figura 32 Voltamogramas cíclicos variando a velocidade de varredura em eletrodo de Pt -------- 102
Figura 33 Voltamogramas cíclicos em eletrodo de Pt variando o pH do eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) entre 6 e 11 ---------- 103
Figura 34 Voltamogramas cíclicos em meio de fosfato 0,1 mol L-1 (pH = 11). Adições de 50 μmol L^{-1} a 3 mmol L^{-1} de CH_2O ---------- 105
Figura 35 Efeito da vazão na intensidade de corrente anódica do CH_2O ---------- 106
Figura 36 Efeito do volume da alça de amostragem na corrente anódica do CH_2O ---------- 107
Figura 37 Fiagrama obtido para injeções consecutivas de padrões de CH_2O ---------- 108
Figura 38 Fiagrama obtido para injeções consecutivas de amostra de CH_2O coletada com atmosfera padrão ---------- 110
Figura 39 Voltamogramas cíclicos dos interferentes na determinação de CH_2O ---------- 111
Figura 40 Sinais amperométricos a –0,2 V de H_2O_2 de concentração 1μmol L^{-1}, antes e após passagem por reator de catalase ---------- 112
Figura 41 Sinais amperométricos a –0,2 V de amostra de ar contendo CH_2O: a) coleta em água deionizada; b) coleta em 1 mmol L^{-1} de H_2O_2 ---------- 114
Figura 42 Avaliação da eficiência de coleta com a área superficial do CMDS ---------- 122

Figura 43 Avaliação da eficiência de coleta do sistema CMDS em função da vazão do gás amostrado ---------- 123
Figura 44 Avaliação da eficiência de coleta do CMDS com o tempo de amostragem ---------- 125
Figura 45 Variações nas concentrações de ácido fórmico, formaldeído e ácido acético na fase gasosa da atmosfera em amostragem consecutiva de 12 horas em 28/10/06 ---------- 128
Figura 46 Eletroferograma de padrão contendo 50 μmol L^{-1} em NH_4^+ ---------- 132
Figura 47 Eletroferograma de amostra de ar coletada em 05/09/07 no CMDS ---------- 133
Figura 48 Espectro obtido para padrão 100 μmol L^{-1} de NH_4^+ após formação do azul de indofenol ---------- 134
Figura 49 Correlação entre as concentrações de NH_3 em amostras de ar coletadas em 03/07/07 ---------- 135
Figura 50 Ciclo natural do enxofre e os processos de interconversão entre as espécies ---------- 140
Figura 51 Eletroferograma de padrão contendo 50 μmol L^{-1} de HS^- na presença de 50 μmol L^{-1} de SO_4^{2-} e de SO_3^{2-} ---------- 146
Figura 52 Concentração de sulfeto retornada por CE-C4D em amostras contendo HS^- ---------- 148
Figura 53 Eletroferogramas de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^- e a adição de diferentes antioxidantes ---------- 150
Figura 54 Avaliação da estabilidade de solução 20 μmol L^{-1} de HS^- no sistema CMDS durante amostragem de ar ---------- 151
Figura 55 Eletroferograma de amostra de ar coletada em 25/09/07 ---------- 154
Figura 56 Espectro obtido para padrão 100 μmol L^{-1} de H_2S após formação do azul de metileno 155

Figura 57 Correlação entre as concentrações de H_2S em amostras de ar coletadas em

24/01/08 ---------- 156
Figura 58 Eletroferograma de padrão contendo 10 μmol L^{-1} de CH_3SH ---------- 158
Figura 59 Eletroferograma de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ --- 159
Figura 60 Curvas de calibração para a injeção de padrões contendo de 5 a 200 μmol L-1 das espécies em estudo ---------- 160
Figura 61 A) Eletroferograma de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ preparado em CHES/LiOH (pH = 10) e 5% (v/v) de etanol ---------- 163
Figura 62 Curvas de calibração para a injeção de padrões contendo de 5 a 200 μmol L^{-1} das espécies em estudo em meios com diferentes quantidades de etanol ---------- 164
Figura 63 Avaliação da estocagem de contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ preparado em CHES/LiOH (pH = 10) e 10% (v/v) de etanol em freezer por 72h -------- 166
Figura 64 Eletroferograma de amostra real coletada em 30/09/08 ---------- 168
Figura 65 Cromatograma da injeção de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$, em meio de 1 mmol L^{-1} de NaOH contendo 10% (v/v) de etanol, após exposição da fibra de SPME por 10 min ---------- 169
Figura 66 Avaliação da área dos picos obtidos por análise no GC-FID em função do tempo de exposição da fibra de SPME à padrões contendo 20 μmol L^{-1} de cada analito em 1 mmol L^{-1} de NaOH contendo 10%(v/v) de etanol ---------- 170
Figura 67 Curvas de calibração para a injeção de coleta por SPME, utilizando amostragem por *headspace* por 10 min ---------- 171
Figura 68 Correlação entre as concentrações para analitos gasosos coletados em CMDS em 21/01/09 e determinados por CE-C4D e por SPME-GC-FID ---------- 172
Figura 69 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 10 μL de solução aceptora para a interface ---------- 180
Figura 70 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 15 μL de solução aceptora para a interface ---------- 181
Figura 71 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 20 μL de solução aceptora para a interface ---------- 182
Figura 72 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 25 μL de solução aceptora para a interface ---------- 184
Figura 73 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 30 μL de solução aceptora para a interface ---------- 185
Figura 74 Avaliação da eficiência de coleta do TAS em função do volume de amostra transferido para a interface ---------- 186
Figura 75 Avaliação da repetibilidade para a injeção de CH_3COOH gerado em atmosfera padrão (n= 50), seguida da purga com N_2 ---------- 187
Figura 76 Eletroferogramas obtidos após coleta de CH_3COOH gerado com atmosfera padrão -- 188
Figura 77 Eletroferogramas obtidos após coleta de CH_3COOH gerado com atmosfera padrão

em meio de NaMES na ausência e na presença de PI ---------- 190
Figura 78 Curva de calibração para a determinação de CH_3COOH por CE-C4D ---------- 191
Figura 79 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 10 μL de solução aceptora para a interface ---------- 193
Figura 80 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 15 μL de solução aceptora para a interface ---------- 195
Figura 81 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 20 μL de solução aceptora para a interface ---------- 196
Figura 82 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 25 μL de solução aceptora para a interface ---------- 197
Figura 83 Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 30 μL de solução aceptora para a interface ---------- 198
Figura 84 Eletroferograma de amostra de ar coletada em 20/05/09 às 12:30 h ---------- 200
Figura 85 Concentrações obtidas de HCOOH e CH_3COOH na fase gasosa da atmosfera pelo método CMDS-CE-C4D durante um período de amostragem de 10 horas consecutivas em 20/05/2009 ---------- 201

Lista de Tabelas

Tabela 1 Fontes emissoras e seus principais poluentes ---------- 27

Tabela 2 Valores das constantes de Henry para alguns compostos comumente encontrados na atmosfera (t = 25 ºC) ---------- 80

Tabela 3 Figuras de mérito dos métodos de coleta e determinação de CH_2O utilizados no presente estudo ---------- 95

Tabela 4 Concentrações obtidas para CH_2O por método amperométrico em fluxo com amostras coletadas em meio de água deionizada e de solução 1 mmol L^{-1} H_2O_2 115

Tabela 5 Concentrações obtidas para HMS^- formado durante a coleta de CH_2O. Valores calculados pela diferença no sinal do CH_2O em meio de água deionizada e de H_2O_2. Comparação entre o método amperométrico em fluxo e a CE-C4D --------- 115

Tabela 6 Figuras de mérito para a determinação amperométrica em fluxo de CH_2O no ar após amostragem em dispositivo difusional multifilamentar ---------- 116

Tabela 7 Determinação de CH_3COOH, HCOOH e CH_2O na atmosfera no dia 28/10/2006 através de coleta em CMDS e determinação posterior por CE-C4D ---------- 129

Tabela 8 Comparação entre as concentrações obtidas para NH_3 em amostras de ar coletadas no laboratório em 03/07/07. Coleta em CMDS seguida da determinação por CE-C4D e amostragem em *impinger* com análise espectrofotométrica ---------- 134

Tabela 9 Figuras de mérito dos métodos descritos no presente trabalho para determinação de NH_3 na fase gasosa da atmosfera ---------- 136

Tabela 10 Comparação entre as concentrações obtidas para H_2S em amostras de ar coletadas em 24/01/08 por períodos de 20 min para os métodos de coleta e determinação descritos no presente trabalho.---------- 156

Tabela 11 Figuras de mérito dos métodos descritos para coleta e determinação de H_2S na fase gasosa da atmosfera ---------- 157

Tabela 12 Valores de pK_a e constante de Henry para as espécies reduzidas de enxofre estudadas ---------- 161

Tabela 13 Solubilidade para os compostos reduzidos de enxofre em estudo em água e em etanol (t = 25 ºC) ---------- 161

Tabela 14 Figuras de mérito dos métodos para coleta e determinação de H_2S, CH_3SH e CH_3CH_2SH na fase gasosa da atmosfera ---------- 173

Tabela 15 *Tabela 15:* Figuras de mérito para a determinação de HCOOH e CH_3COOH em fase gasosa da atmosfera através do TAS CMDS-CE-C4D---------- 202

Resumo

Coelho, L. H. G. ***Desenvolvimento de métodos de coleta e determinação de poluentes em fase gasosa da atmosfera utilizando amostragem por difusão com membranas capilares microporosas***. Tese de doutoramento – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A tese enfatiza o desenvolvimento e aplicação de amostradores difusionais para pré-concentração de traços de poluentes gasosos e sua conjugação com técnicas de separação e determinação, especialmente, a eletroforese capilar. Foram implementadas novas aplicações para um amostrador com múltiplos filamentos microporosos de polipropileno, previamente desenvolvido pelo grupo de pesquisa, e para o novo dispositivo de coleta de dimensões reduzidas, composto por monofilamento microporoso de polipropileno (CMDS) com volume interno de 30 μL. Para o estabelecimento da vazão estável em 1,0 μL min^{-1} de fase aceptora pelo capilar poroso, recorreu-se à pressurização do reservatório com uma bomba pneumática de aquário e regulagem de vazão por um capilar de sílica fundida e uma válvula de agulha. Outra bomba pneumática foi utilizada para aspirar o fluxo de ar amostrado. As amostras foram coletadas seqüencialmente em frascos de 200 μL, mantidos sob temperatura reduzida em unidade de refrigeração do tipo Peltier acoplado ao amostrador.

O CMDS monofilamentar, mais compacto e robusto, apresentou alta eficiência de coleta para a pré-concentração de formaldeído (CH_2O), ácidos fórmico e acético e amônia da fase gasosa da atmosfera. Para as espécies com elevada constante de Henry, água deionizada serviu como fase aceptora, enquanto que para amônia, recorreu-se ao deslocamento do equilíbrio por um aceptor ácido, de modo a reter o analito na forma de NH_4^+. A concentração das espécies em fase líquida foi determinada posteriormente por eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (CE-C4D). Os limites de detecção, em fase líquida, para formiato, acetato, formaldeído (determinado na forma do aduto hidroximetanosulfonato – HMS) e amônio foram estimados em 1,0, 1,5, 1,2 e 1,2 μmol L^{-1}, respectivamente (equivalentes à 0,9, 3,0, 1,0 e 0,7 μg m^{-3} dessas espécies na atmosfera, respectivamente). Para a determinação de CH_2O por injeção em fluxo (FIA) acoplada à detecção amperométrica em eletrodo de ouro platinizado, fez-se uso do coletor multifilamentar, por atender melhor à necessidade de volume de amostra. A interferência de espécies comumente presentes na atmosfera, como H_2O_2 e SO_2, pôde ser contornada realizando coletas em presença de peróxido de hidrogênio para promover a oxidação do S(IV) à S(VI) e, posteriormente, destruindo o oxidante em reator contendo enzima catalase imobilizada. A determinação de CH_2O foi implementada com sucesso por FIA com detecção por amperometria em eletrodo de ouro platinizado.

Um CMDS portátil que funciona à pilha, próprio para amostragens em campo, foi desenvolvido utilizando, para o deslocamento do ar amostrado, uma bomba de pistão retirada de aparelho automático para medida de pressão arterial. O amostrador foi empregado na coleta de H_2S, SO_2 e alquil-mercaptanas em fase gasosa da atmosfera, utilizando fase aceptora alcalina para promover a desprotonação e conseqüente fixação das espécies em meio líquido. Os analitos foram determinados por CE-C4D ou por microextração em fase sólida (SPME) seguida de determinação por GC. O uso conjunto do antioxidante ascorbato para conservação das amostras e de etanol para fixação dos compostos voláteis em meio aquoso permitiu o estabelecimento de um protocolo completo para coleta e detecção

dessas espécies reduzidas de enxofre, com sensibilidade suficiente para monitorar emissões de origem biogênica, o que foi exemplificado na prática coletando amostras próximo a um córrego contaminado com esgoto.

A perfeita combinação do diminuto volume de fase aceptora do CMDS com a demanda de nanolitros de amostra da CE-C4D culminou com o desenvolvimento de um sistema de análise total (TAS) com gerenciamento de fluidos baseado em propulsão por bombas de aquário (de baixo custo e alta durabilidade) e válvulas solenóide de estrangulamento, controladas por computador. Como exemplo de aplicação inovador e bem sucedido do TAS desenvolveu-se a análise concomitante e em tempo quase real de ácidos fórmico e acético no ar, com freqüência de 10 pares de dados por hora. As vantagens do sistema CMDS-CE-C4D incluem simplicidade, versatilidade, consumo de reagentes e amostra e geração de resíduos minimizada, robustez e rapidez – enquanto uma amostra é coletada, o eletroferograma da anterior é adquirido sem necessidade de bombas de alta pressão ou colunas dispendiosas como as requeridas para HPLC.

Palavras-chave: poluentes atmosféricos, amostragem difusional, microextração gás/líquido, eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato, sistema total de análise

Abstract

Coelho, L. H. G. ***Development of methods for sampling and determination of gaseous pollutants in the atmosphere using diffusional microporous capillary membrane scrubber***, PhD Thesis – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The development and application of porous membrane diffusion samplers for fast and efficient pre-concentration of an array of trace air pollutants was emphasized in this thesis, in conjunction with compatible separation and determination techniques, especially capillary electrophoresis. New applications were found for a formerly developed diffusion scrubber based on a bundle of microporous hollow polypropylene capillary membranes and for a scaled down version with a single core capillary membrane diffusion scrubber (CMDS) comprising an internal volume of 30 μL, were used for sampling of the trace level pollutants to an adequate liquid acceptor. The low-flow of acceptor solution, 1.0 μL min^{-1}, required by the CMDS was satisfied by pressurization of the reservoir with an aquarium pump combined with flow regulation by a silica capillary as hydrodynamic resistor and a needle valve. Another aquarium pump was used for the aspiration of the sampled air through the sampler. The low volumes collected in the CMDS were stored in 200 μL vials inserted in a cooling plate of a Peltier device.

The robust and compact system was used for sampling of formaldehyde (CH_2O), formic acid, acetic acid and ammonia in the gaseous phase of the atmosphere. For chemical species with high Henry´s constant, deionized water suffices as acceptor phase. Otherwise, equilibria displacement to a non-volatile ion, like NH_4^+ for NH_3 sampling, promoted quantitative retention in the acceptor phase. The concentrations of the analytes in the liquid phase were determined by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductometric detection (CE-C4D). The detection limits obtained in the liquid phase for formate, acetate, formaldehyde (in the form of the adduct hydroxymethanesulfonate – HMS) and ammonium were 1,0, 1,5, 1,2 e 1,2 μmol L^{-1} respectively (what corresponds to 0,9, 3,0, 1,0 e 0,7 μg m^{-3} of the respective gaseous species in the air). The higher volume of acceptor phase provided by the sampler with a bundle of microporous membrane capillaries (~600 μL) are in tune with the needs of flow injection analysis (FIA), as demonstrated for amperometric detection of CH_2O on a platinized gold electrode. The interferences from SO_2 and H_2O_2 were overcome by adding H_2O_2 to the acceptor solution to promote the oxidation of S(IV) to S(VI) and destruction of the oxidant afterwards in a column with immobilized catalase enzyme.

The aquarium pump used for gas aspiration was substituted to a piston pump, taken from arterial blood pressure meter fed with 8 V D.C., to turn possible field collections with the CMDS device. The system was used for the sampling of H_2S, SO_2 e alkyl-mercaptans in the gaseous phase of the atmosphere. To succeed on that, the samplings were performed in alkaline media to promote deprotonation of the species (and stabilization in non-volatile forms). The collected analytes were determined by CE-C4D or by solid phase microextraction (SPME) followed by GC analysis. The joint use of the antioxidant ascorbate for sample preservation and ethanol for fixation of the volatile compounds allowed the establishment of a complete protocol for sampling, storage and detection of the sulfur reduced species with enough sensitivity for monitoring biogenic emissions from waste discharge.

Perfect matching of the low-volume characteristics of the CMDS device and the CE-C4D equipment led to the conception of a low-cost automatic CMDS-CE-C4D

total analysis system (TAS) and its innovative and successful application to near-real-time simultaneous analysis of formic acid and acetic acid in air. During the evaluation of one sample, the TAS collects a new one, with valves, pumps and high voltage delivery under software control. Advantages include rapidity (10 data points per hour for each analyte), high preconcentration efficiency, simplicity and versatility, minimum sample and reagent consumption and residue generation (green analytical method), no need of costly high pressure pumps and separation columns like those used in HPLC.

Keywords: atmospheric pollutants, diffusional sampling, gas/liquid microextraction, capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection, total analysis system.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Aspectos gerais sobre a atmosfera ---------- 20

1.2. Alguns aspectos sobre a poluição atmosférica ---------- 23

1.2.1. Oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera ---------- 28

1.3. Processos de remoção de poluentes da atmosfera ---------- 31

1.4. Poluição atmosférica na região metropolitana de São Paulo ---------- 33

Capítulo 2 – Justificativa e Objetivos

2.1. Justificativa ---------- 36

2.2. Objetivos ---------- 37

Capítulo 3 – Parte Experimental

3.1. Coleta de espécies em fase gasosa utilizando coletor por difusão com múltiplos filamentos microporosos de polipropileno ---------- 39

3.2. Construção do coletor difusional de membrana capilar – CMDS ---------- 42

3.3. Coleta de espécies gasosas utilizando CMDS, armazenamento em sistema refrigerado e determinação posterior por CE-C4D ---------- 44

3.4. Coleta de espécies gasosas utilizando CMDS seguida da determinação direta por CE-C4D ---------- 46

3.5. Dispositivos para a geração de atmosferas padrão ---------- 52

3.5.1. Gerador de atmosfera padrão de CH_3COOH e CH_2O ---------- 52

3.5.2. Geração de atmosfera padrão de H_2S ---------- 54

3.5.3. Geração de atmosfera padrão de NH_3 ---------- 57

3.6. Metodologias para a determinação de espécies gasosas por CE-C4D após coleta no CMDS ---------- 59

3.6.1. Coleta e determinação de ácidos carboxílicos e formaldeído por CE-C4D ------- 59

3.6.2. Coleta e determinação de compostos reduzidos de enxofre por CE-C4D -------- 61

3.6.2.1. Avaliação da estabilidade das amostras de compostos reduzidos de enxofre coletadas ---------- 62

3.6.3. Coleta de NH3 em CMDS e determinação posterior de NH_4^+ por CE-C4D ------ 63

3.7. Determinação de compostos carbonílicos por HPLC com coleta em cartuchos de sílica impregnados com DNPH ---------- 64

3.8. Determinação amperométrica em fluxo de formaldeído na fase gasosa da atmosfera ---------- 64

3.9. Desenvolvimento de sistema portátil e compacto para coleta de H_2S em campo seguida da determinação por CE-C4D ---------- 68

3.9.1. Comparação da metodologia desenvolvida para coleta e determinação de H_2S com método padrão baseado na amostragem em *impinger* seguida de determinação espectrofotométrica ---------- 69

3.10. Determinação de H2S e alquil-mercaptanas por SPME–CG-FID ---------- 71
3.10.1. Amostragem da fase líquida coletada por CMDS com microextração em fase sólida (SPME) e determinação por cromatografia a gás com detecção por ionização com chama (GC-FID)---------- 71
3.10.2. Calibração do dispositivo de coleta SPME e determinação de compostos reduzidos de enxofre por SPME-GC-FID ---------- 72
3.11. Determinação de NH_3 no ar através da coleta em CMDS seguida da determinação por CE-C4D e comparação com o método padrão baseado na reação de Berthelot ---------- 73
3.12. Sítios de amostragem ---------- 75
3.12.1. Coleta de amostras reais de formaldeído, ácidos carboxílicos e amônia ------- 75
3.12.2. Coleta de amostras reais de compostos reduzidos de enxofre ---------- 76

Capítulo 4 – Aperfeiçoamento de sistema de amostragem difusional contendo múltiplos filamentos microporosos de polipropileno – coleta de formaldeído e ácidos carboxílicos no ar seguida de determinação por CE-C4D ou amperometria em fluxo

4.1. Estratégias para a coleta de poluentes atmosféricos utilizando amostradores difusionais com membrana ---------- 78
4.2. Considerações gerais sobre compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular na atmosfera ---------- 80
4.3. Avaliação do sistema de coleta difusional com feixe de capilares microporosos de polipropileno ---------- 85
4.4. Determinação de CH_2O, CH_3COOH e HCOOH na fase gasosa da atmosfera através de coleta em dispositivo difusional com múltiplos filamentos e determinação posterior por CE-C4D ---------- 89
4.5. Comparação entre a metodologia proposta e a determinação de CH_2O por amostragem em cartuchos (DNPH) seguida da análise por HPLC ---------- 93
4.6. Desenvolvimento de método para determinação amperométrica em fluxo de formaldeído ---------- 96
4.6.1. Aplicação a amostras reais e estudo de interferentes ---------- 99
4.7. Conclusões parciais ---------- 117

Capítulo 5 – Desenvolvimento de sistema de amostragem difusional com monofilamento microporoso de polipropileno – coleta de formaldeído, ácidos carboxílicos e amônia no ar seguida de determinação por CE-C4D

5.1. Desenvolvimento do coletor de membrana capilar microporosa (CMDS) ---------- 119
5.2. Determinação de CH_2O, CH_3COOH e HCOOH na fase gasosa da atmosfera através de coleta em CMDS e análise posterior por CE-C4D ---------- 127
5.3. Considerações gerais sobre amônia na atmosfera ---------- 129
5.4. Determinação de NH_3 na fase gasosa da atmosfera por coleta em CMDS e determinação posterior por CE-C4D ---------- 131
5.5. Conclusões parciais ---------- 136

Capítulo 6 – Desenvolvimento de sistema portátil de amostragem difusional com monofilamento microporoso de polipropileno – amostragem de compostos reduzidos de enxofre no ar e determinação por CE-C4D

6.1. Considerações gerais sobre compostos de enxofre na atmosfera ---------- 139

6.1.1. Métodos para a coleta e determinação de H_2S no ar ---------- 141

6.1.2. Métodos para a coleta e determinação de alquil-mercaptanas no ar ---------- 144

6.2. Coleta de H_2S no ar com CMDS e determinação posterior por CE-C4D ---------- 145

6.3. Comparação entre métodos para a coleta e determinação de H_2S no ar ---------- 154

6.3.1. Determinação de H_2S através de coleta em *impinger* e determinação espectrofotométrica através da reação de formação do azul de metileno ---------- 154

6.4. Determinação de alquil-mercaptanas por CE-C4D ---------- 157

6.5. Determinação de alquil-mercaptanas com amostragem por SPME e análise por GC-FID ---------- 168

6.6. Conclusões parciais ---------- 173

Capítulo 7 – Desenvolvimento de sistema total de análise (TAS) para o monitoramento em tempo quase-real de ácidos carboxílicos no ar no através de coleta difusional e determinação em linha por CE-C4D

7.1. Desenvolvimento do sistema CMDS-CE-C4D ---------- 176

7.1.1. Avaliação do sistema CMDS-CE-C4D desenvolvido ---------- 177

7.2. Determinação de CH_3COOH e HCOOH na fase gasosa da atmosfera através de coleta em CMDS e análise direta por CE-C4D ---------- 199

7.3. Conclusões parciais ---------- 202

Capítulo 8 – Conclusões e Perspectivas

8.1. Conclusões ---------- 205

8.2. Perspectivas ---------- 207

Referências Bibliográficas 209

Curriculum Vitae 215

1

Introdução

1.1. Aspectos gerais sobre a atmosfera

A atmosfera é a camada gasosa que envolve o globo terrestre. Mesmo com poucos quilômetros de espessura, ela é essencial à vida na Terra, pois provê oxigênio para a respiração da maioria dos seres vivos e dióxido de carbono para o processo de fotossíntese. Adicionalmente, ela apresenta grande importância no ciclo hidrológico e filtra grande parte da radiação ultravioleta [1].

O ar seco é constituído de, aproximadamente, 78% (v/v) de nitrogênio, 21% de oxigênio, 0,9% de argônio, 0,03% de dióxido de carbono e outros componentes traço abaixo de 0,002% como gases nobres, metano e outros hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e nitrogênio, ozônio, amônia, aldeídos, monóxido de carbono, peróxido de hidrogênio, radicais livres e muitos outros. A umidade do ar pode variar de 0,1 a 5% do volume da atmosfera.

A atmosfera divide-se em várias camadas que apresentam diferenças significativas de temperatura. A camada que sofre maior influência da atividade humana é a troposfera. Concentrando cerca de 90% de massa total de ar da atmosfera, é nela que ocorre a maior parte das transformações químicas de interesse ambiental, principalmente de origem fotoquímica [2], sendo o principal foco das pesquisas de química ambiental atmosférica.

A troposfera estende-se até uma altitude de, aproximadamente, 11 km com uma variação de temperatura de 15 °C na superfície do oceano até –56 °C na interface com a estratosfera. A crescente atividade antropogênica 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 prossegue gerando considerável número 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, e de modelagem. O sensoriamento por satélites, cobrindo todo o planeta ou parte dele, se limita, até o momento, poucas espécies químicas como H_2O, O_3 e CO_2. O sensoriamento em 3 dimensões a partir de estações terrestes, por exemplo, por LIDAR, até o momento, tem abrangência limitada tanto no alcance como no número de analitos. Persiste, pois, a importância do desenvolvimento de metodologias analíticas de coleta e determinação para analitos que vem sendo acrescentados à lista de espécies a serem monitoradas, bem como, para os mais conhecidos, melhorar a sensibilidade (à medida que se descobre a relevância de certos compostos em níveis de concentração de partes por bilhão ou partes trilhão), seletividade e resolução temporal, a robustez para trabalho em campo e facilidade de determinação simultânea de várias espécies, bem como reduzir os custos de implantação e operação. É neste contexto que se insere a contribuição desta tese.

1.2. Alguns aspectos sobre a poluição atmosférica

A atmosfera, ao lado dos principais gases que a compõe, apresenta em menor concentração milhares de compostos químicos distribuídos nas fases líquida, gasosa e no material particulado, conforme pode ser observado na Figura 1. Quando esses compostos encontrados no ar apresentam níveis de concentração que os tornam prejudiciais aos seres vivos e/ou danosos aos materiais são considerados poluentes atmosféricos [2]. A compreensão da composição química e da mudança dos ciclos da troposfera com o tempo, em resposta às perturbações provenientes de

fontes naturais ou antropogênicas, é um desafio constante, gerando um considerável volume de pesquisas, ao lado de programas de monitoramento.

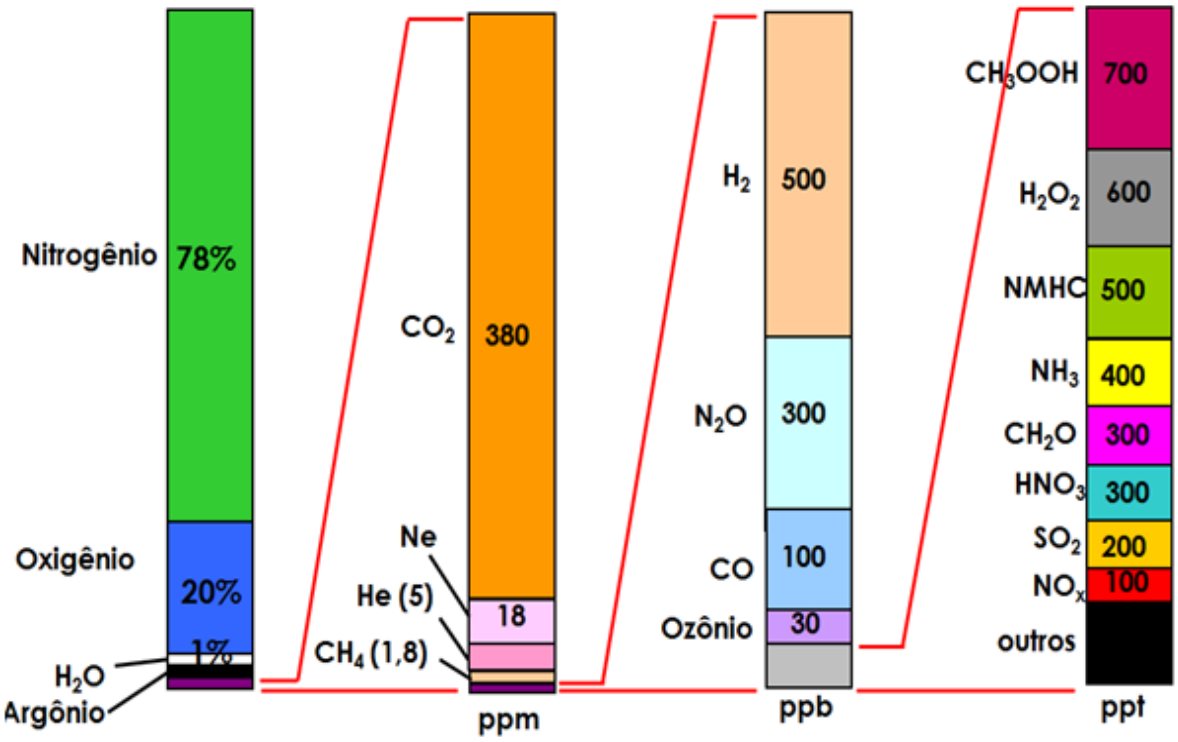


Figura 1: Composição química aproximada da atmosfera (adaptado de Brasseur & Tyndall [3]).

Entre as fontes antropogênicas que vêm adicionando novos compostos à atmosfera e incrementando a concentração de outros, muitos dos quais, poluentes, destacam-se os veículos automotores, calefação, produção de energia pela queima de carvão e de combustíveis fósseis, e emissões industriais, sendo a importância relativa dessas fontes dependente da região. Por exemplo, no Brasil, a produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis tem, até o momento, participação pequena.

O material particulado ou aerossol atmosférico não tem composição química definida, podendo ser constituído por diversas espécies orgânicas e inorgânicas, em

estado sólido e/ou liquido [2,4]. Usualmente, o material particulado no ar é classificado como tal quando o diâmetro das partículas é da ordem de 100 μm ou menor, sendo que partículas com diâmetro inferior a 10 μm são consideradas inaláveis. Quanto ao tamanho, o material particulado apresenta distribuição bimodal, com máximos ao redor de 10 μm e 0,1 μm, sendo que as partículas menores ensejam maior preocupação, por serem inaláveis e originadas, principalmente, das atividades antropogênicas.

A Tabela 1 ilustra as principais fontes de poluentes do ar e as espécies emitidas. De forma geral, os poluentes podem ser classificados em dois grupos: poluentes primários – emitidos diretamente pelas fontes antropogênicas ou naturais – e os poluentes secundários, que resultam de reações químicas dos poluentes primários com outros compostos na atmosfera [2]. As reações químicas de formação de poluentes secundários podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase líquida da atmosfera após absorção dos gases nas gotas de nuvens, neblina e/ou em filmes líquidos na superfície das partículas em aerossóis [5].

Mudanças na composição química da atmosfera podem ser responsáveis por fenômenos como a formação de aerossóis, aumento da temperatura (efeito estufa), e aumento na concentração de ozônio troposférico [6]. Entre as principais transformações químicas que ocorrem na troposfera estão aquelas relacionadas a espécies oxidantes emitidas, especialmente, por fontes antropogênicas.

Um número reduzido de poluentes é utilizado para a definição da qualidade do ar, seja pelos efeitos danosos à saúde humana e ao meio ambiente em altos níveis de concentração ou sob exposição prolongada, seja por serem mais facilmente mensuráveis [7]. Presentes na legislação de muitos países (ou estados), estão: dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos (O_3),

óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos totais (afora metano) e material particulado.

□ SO_2: efeitos nocivos ao trato respiratório, causando infecções e agravando doenças pré-existentes; se absorvido em partículas, pode ser conduzido aos alvéolos pulmonares e ocasionar danos irreversíveis aos mesmos.

□ NO_x: devido à sua baixa solubilidade, podem penetrar profundamente no trato respiratório e formar nitrosaminas que são carcinogênicas.

□ Material particulado (MP): apresenta partículas de substâncias minerais, as quais possuem propriedades tóxicas, e de compostos orgânicos, que podem ser mutagênicos e carcinogênicos.

□ CO: está associado à capacidade de transporte do oxigênio pelo sangue, sendo sua afinidade pela hemoglobina cerca de 200 vezes superior à do O_2. A formação de carboxi – hemoglobina diminui a capacidade de oxigenação do sangue.

□ Oxidantes fotoquímicos (O_3, PAN, formaldeído, acroleína, acetaldeído etc): causam irritação dos olhos, redução da capacidade pulmonar e agravamento de doenças respiratórias.

□ Hidrocarbonetos: em especial os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) apresentam elevado grau de carcinogenicidade e mutagenicidade.

Ao lado da intensificação da pesquisas para elucidar os mecanismos e a cinética de reação das interações complexas entre as inúmeras espécies presentes na atmosfera, e do aperfeiçoamento da modelagem computacional da dinâmica destes processos modulados pelas condições meteorológicas, há necessidade, também, de aperfeiçoar os métodos de análise química de um leque crescente de

poluentes que se descobre serem significativos por seu impacto sobre o meio ambiente e a saúde humana.

Tabela 1: Fontes emissoras e seus principais poluentes [8].

FONTES		***POLUENTES***
Estacionárias	Combustão	Material particulado Dióxido de enxofre e trióxido de enxofre Monóxido de carbono Hidrocarbonetos Óxidos de nitrogênio
	Processos industriais	Material particulado (fumos, poeiras, névoas)
		Gases – SO_2, SO_3, HCl Hidrocarbonetos Mercaptanas HF, H_2S, NO_x
	Queima de resíduos sólidos	Material particulado Gases – SO_2, SO_3, HCl, NO_x
	Outros	Hidrocarbonetos Material particulado
Móveis	Veículos gasolina/diesel, álcool, aviões, motocicletas, barcos, locomotivas etc.	Material particulado Monóxido de carbono Óxidos de enxofre e de nitrogênio Hidrocarbonatos Aldeídos e ácidos orgânicos
Naturais		Material particulado – poeira Gases – SO_2, H_2S, CO, NO_x, hidrocarbonetos
Reações químicas na atmosfera		Poluentes secundários – O_3, aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, aerossol fotoquímico etc.

1.2.1. Oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera

A designação genérica de oxidantes fotoquímicos é atribuída a um grupo específico de espécies químicas, de caráter oxidante, originadas, via de regra, por reações entre compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, na fase gasosa da atmosfera, e sob a ação de radiação solar [2, 9]. A poluição atmosférica causada por oxidantes fotoquímicos é usualmente denominada *smog* fotoquímico.

No evento de *smog* fotoquímico, o ozônio é encontrado em concentrações mais elevadas que as comumente obtidas em ambientes não poluídos, podendo ser considerado um marcador da poluição advinda de geração fotoquímica e como parâmetro comparativo entre eventos fotoquímicos [10]. As concentrações de O_3 na troposfera são consideradas adequadas quando na faixa entre 0 e 0,064 ppm, moderadas entre 0,065 e 0,085 ppm e inadequadas em concentrações mais elevadas [9] (as concentrações estão expressas em ppm por ser uma unidade ainda amplamente utilizada).

As principais fontes de O_3 troposférico são os hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, advindos, principalmente, da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. A formação do ozônio se dá a partir de reações entre oxigênio molecular e atômico:

$$O\bullet + O_2 \overset{M}{\rightarrow} O_3 \qquad (1)$$

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

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

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O\bullet \qquad (2)$$

Devido à sua cinética de reação favorável, o O_3 é rapidamente consumido pelo NO:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

Contudo, em ambientes muito poluídos, outras reações fotoquímicas concorrentes são capazes de gerar NO_2 e, conseqüentemente, levar a um acúmulo de O_3. Dentre elas, destaca-se a conversão de NO em NO_2 através de reações entre o radical HO• e hidrocarbonetos (HR):

$$HO\bullet + HR \rightarrow R\bullet + H_2O \quad (4)$$

$$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet \quad (5)$$

$$RO_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + RO\bullet \quad (6)$$

$$RO\bullet + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2\bullet \quad (7)$$

$$HO_2\bullet + NO_2 \rightarrow NO_2 + HO\bullet \quad (8)$$

O radical HO• é formado a partir da fotólise de O_3, HNO_2 e H_2O_2 [11]:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O\bullet + O_2 \quad (9)$$

$$O\bullet + H_2O \rightarrow 2HO\bullet \quad (10)$$

$$HNO_2 + h\nu \rightarrow HO\bullet + NO \quad (11)$$

Nas oxidações em fase líquida, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode assumir papel preponderante como ocorre, por exemplo, com compostos de S(IV), especialmente em meio ácido. Sua formação na troposfera se dá através do desproporcionamento de radicais hidroperoxil ($HO_2\bullet$) originados da fotólise de aldeídos (em especial de formaldeído – HCOH):

$$HCOH + h\nu \rightarrow H\bullet + HCO\bullet \quad (12)$$

$$HCO\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet + CO\bullet \quad (13)$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (14)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO\bullet \quad (15)$$

Os compostos carbonílicos são reativos e podem sofrer fotólise e reagir com radicais livres (OH•, NO_3•, HO_2•) e O_3. O ácido fórmico, por exemplo, pode ser formado em fase gasosa através da reação entre formaldeído e radical HO_2•:

$$HCHO + HO_2\bullet \rightarrow HOCH_2O_2\bullet \quad (16)$$

$$HOCH_2O_2\bullet + NO \rightarrow NO_2 + OCH_2OH\bullet \quad (17)$$

$$OCH_2OH\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet + HCOOH \quad (18)$$

Trabalhos publicados na literatura demonstram que o formaldeído é o composto carbonílico predominante na atmosfera dos grandes centros urbanos [12], emitido principalmente por veículos automotores. Nas metrópoles brasileiras, as concentrações de acetaldeído (CH_3COH) também podem ser elevadas, em decorrência do uso de etanol e de gasolina contendo até 24% de álcool, como combustíveis da frota veicular leve [5,12,13]. A reação de CH_3COH com radicais HO• presentes na atmosfera ocasiona a formação do radical peroxiacetil que, ao reagir com NO_2, gera $CH_3COOONO_2$ (nitrato de peroxiacetila ou PAN) [13], considerado um agente irritante do trato respiratório, fitotóxico e de elevado potencial mutagênico [14]:

$$CH_3CHO + HO\bullet \rightarrow CH_3CO\bullet + H_2O \quad (19)$$

$$CH_3CO\bullet + O_2 \rightarrow CH_3CO - O_2\bullet \quad (20)$$

$$CH_3CO - O_2\bullet + NO_2 \rightarrow CH_3COOONO_2 \quad (21)$$

A Figura 2 ilustra a dependência entre as espécies que compõem o *smog* fotoquímico durante o dia, podendo-se correlacionar com a incidência de radiação solar.

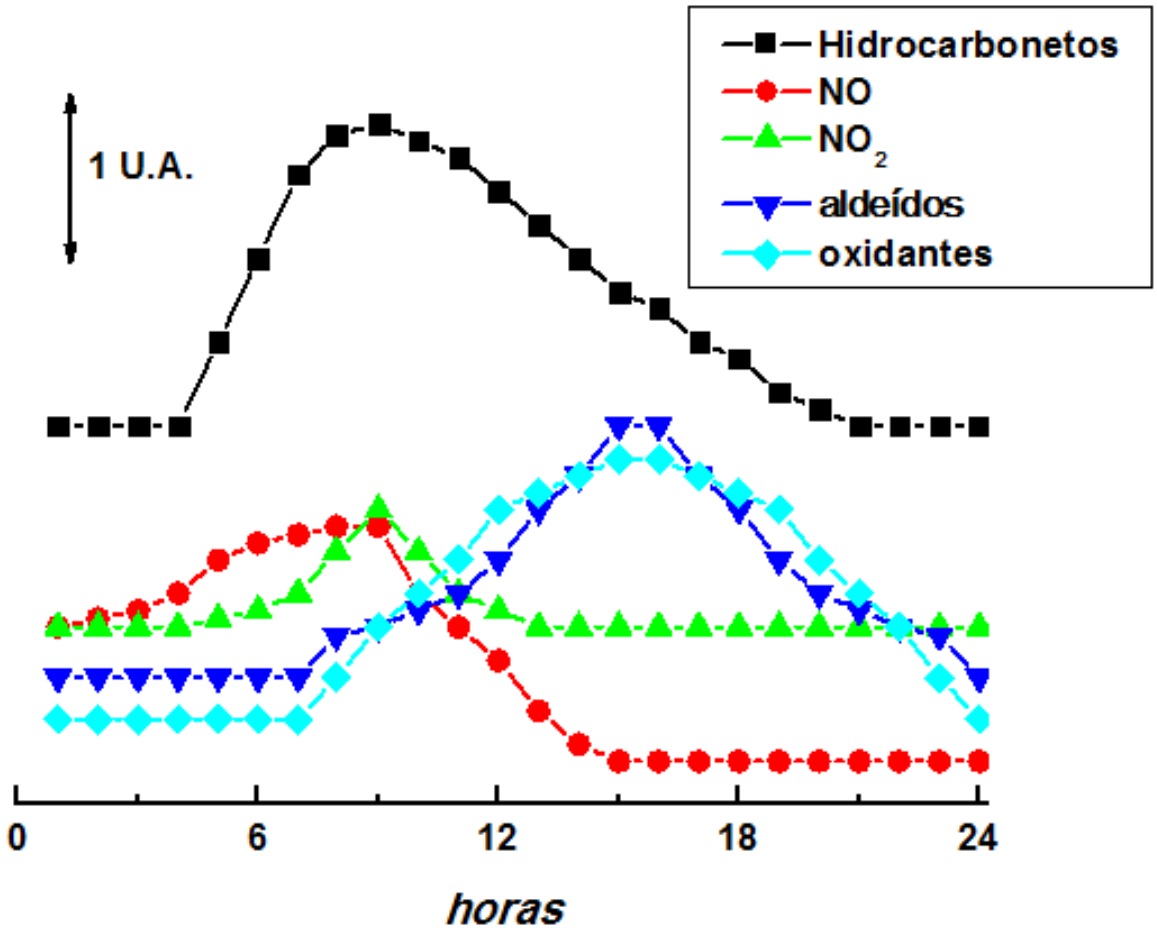


Figura 2: Correlação entre algumas espécies químicas presentes no *smog* fotoquímico, em função de um período de 24h. Adaptado de Manahan [1].

1.3. Processos de remoção de poluentes da atmosfera

Os poluentes na atmosfera podem ser removidos por três formas distintas: processos físicos, reações químicas e atividade biológica. A remoção por processos físicos ocorre pela deposição seca e/ou 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. Esse tipo de processo predomina em regiões próximas das fontes emissoras de poluentes, sendo que a sedimentação gravitacional é mais eficiente para partículas com diâmetro superior à 10 μm [11].

De maneira geral, em regiões urbanas com acentuada atividade antropogênica, a deposição seca acaba prevalecendo como mecanismo de remoção de poluentes, enquanto que em regiões rurais há alternância de predomínio da deposição seca ou úmida dependendo do regime de chuvas. Em regiões afastadas, onde não há atividade antropogênica, a deposição úmida tende a prevalecer como processo de remoção [2].

A deposição úmida pode dar-se na forma de chuva, neblina, neve, granizo e garoa. A precipitação representa um eficiente meio de remoção de muitos poluentes da atmosfera. Para a chuva, é usual distinguir dois processos de coleta ou captação de poluentes: captação nas nuvens (*in cloud scavenging*) e sob a região das nuvens ou durante a precipitação (*below cloud scavenging*). Ainda encontram uso, também, os termos *rainout* que consiste na chuva decorrente de nuvens em cuja origem o material particulado serviu de núcleo primário de condensação ou nuvens que absorveram gases ou colidiram com material particulado e *washout* que consiste no arraste dos poluentes (gasosos e material particulado) durante a queda das gotas de chuva [15].

A velocidade de remoção/conversão de poluentes pela fase líquida depende de uma série de fatores, entre os quais o tipo da espécie e a sua concentração no ar, tamanho, tempo de residência e temperatura das gotas de líquido, intensidade da radiação solar e do vento, pH do meio, cinética das reações entre as espécies, entre outros [1].

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 segundo até vários anos [2,16]. 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 [17].

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 residência maior na atmosfera, caso não participassem de processos reativos.

1.4. Poluição atmosférica na região metropolitana de São Paulo

Como principal pólo econômico do país e terceira região metropolitana do mundo em população (cerca de 20 milhões de habitantes), a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) apresenta graves problemas de poluição atmosférica. A sensível degradação da qualidade do ar na região é causada pelas emissões de poluentes lideradas pela gigantesca frota de cerca de 6 milhões de veículos automotores e por mais de 30.000 indústrias [8]. A interação dessas fontes de poluentes com as condições climáticas e topográficas da região torna a RMSP a mais poluída do país.

Desde a década de 70, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) vem intensificando esforços para a melhoria da qualidade do ar na RMSP através do monitoramento dos principais poluentes do ar por rede telemétrica, interação com o CONAMA e outros órgão federais para aperfeiçoamento da legislação e das resoluções, bem como fiscalização e campanhas de ação preventiva. Dentre os resultados alcançados, destaca-se a redução das emissões de SO_2 desde a década de 80, mantendo-se, atualmente, abaixo dos limites permitidos [8]. A rede de monitoramento da qualidade do ar da RMSP não inclui, até o momento, avaliação regular da fase líquida da atmosfera.

Os efeitos da má qualidade do ar da RMSP sobre a população acabam tendo reflexos também na produção e na economia da região. Apesar dos efeitos dos poluentes sobre a saúde humana serem alvo de preocupações nos grandes centros urbanos do mundo, as singularidades de cada região determinam a necessidade de estudos e as diretrizes para soluções locais.

2

Justificativa e Objetivos

2.1. Justificativa

Atualmente, as pesquisas envolvendo a determinação analítica de poluentes atmosféricos ainda enfrentam grandes desafios. Dentre eles, destacam-se os baixos níveis de concentração em que algumas espécies químicas já são relevantes e as variações de concentração em função do local e horário de amostragem. Idealmente, as medições de poluentes em fase gasosa deveriam dispensar o uso de amostradores ou pré-concentradores, possibilitando monitoramento contínuo. Entretanto, poucas técnicas analíticas possuem sensibilidade suficiente para a determinação direta de uma série de espécies, sendo necessário lançar mão de aparatos de coleta com acumulação.

A amostragem de gases pode ser dividida em duas categorias: a ativa – baseada no bombeamento de ar pelo (ou sobre) o meio de amostragem – e a passiva na qual o transporte do gás se dá exclusivamente por difusão [18]. Usualmente, os amostradores baseiam-se na sorção das espécies em soluções contidas em frascos borbulhadores (*impingers ou bubblers*) ou em matrizes sólidas impregnadas com agentes derivatizantes (*denuders*). Outra possibilidade, a crioamostragem, utiliza amostradores mantidos em baixas temperaturas e pode ser vantajosa na coleta de espécies gasosas da atmosfera com elevada constante de Henry [19].

As características ideais de dispositivos de pré-concentração estão diretamente ligadas às técnicas analíticas empregadas na determinação da espécie química de interesse. De forma geral, os pré-concentradores devem possibilitar uma amostragem real das variações da concentração ao longo do tempo, ou seja, apresentar intervalos curtos de amostragem, ser de fácil manuseio, adaptáveis ao trabalho de campo, seletivos e de baixo custo operacional [20]. Assim, o

desenvolvimento de métodos de coleta que permitam medições diretas *(online)* de espécies químicas constitui importante contribuição para facilitar a investigação mais ampla da química da atmosfera e o monitoramento mais freqüente da qualidade do ar.

2.2. Objetivos

Desenvolver métodos de amostragem para a fase gasosa que possam ser aplicados a diversas espécies, sem grandes modificações, e que permitam a operação com alta eficiência e boa resolução por longos períodos, tais como os sistemas de coleta difusional baseado em membranas capilares microporosas (tubos de polipropileno) [21];

Otimizar as dimensões e parâmetros operacionais de coletor difusional de membrana capilar (CMDS – *Capillary Membrane Diffusion Scrubber*) para prover amostra a técnicas eletroanalíticas e cromatográficas (< 1 mL) ou para eletroforese capilar (<10 μL); visar tanto dispositivos portáteis para uso em campo como sistemas automatizados de CMDS interfaceado diretamente à técnica de determinação;

Explorar a potencialidade da combinação da eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato, CE-C4D, em combinação com o CMDS, para a coleta, separação e determinação de espécies químicas relacionadas aos processos de acidificação da atmosfera tais como formaldeído, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (ácidos fórmico e acético) e amônia, como também compostos reduzidos de enxofre;

Avaliar as figuras de mérito da instrumentação e os métodos analíticos desenvolvidos, comparando os resultados com métodos estabelecidos na literatura ou exatidão dos resultados através da análise de atmosfera padrão de poluente.

3

Parte Experimental

3.1. Coleta de espécies em fase gasosa utilizando coletor por difusão com múltiplos filamentos microporosos de polipropileno

Tubos capilares microporosos, também chamados de filamentos, se encontram disponíveis comercialmente, principalmente, para utilização como trocadores gasosos durante cirurgias que requeiram respiração extra-corpórea. Os tubos capilares mais difundidos são de polipropileno, da marca Oxyphan® (Membrana, Wupertal, Alemanha). Essas membranas apresentam boa resistência mecânica, diâmetro externo médio de 387 μm, espessura de parede de 50 μm e alta densidade de poros muito finos (~0,2 μm) distribuídos uniformemente pela membrana, ocupando aproximadamente 50% do volume. Tal combinação de características resulta em excelente desempenho tanto no propósito médico pretendido [22], bem como em filtração e desgaseificação.

Dada a potencialidade para o desenvolvimento de dispositivos de coleta de espécies na fase gasosa da atmosfera por extração para fase líquida, comprovada em tese de doutoramento defendida por membro do grupo de pesquisa [23], será dada ênfase, no presente trabalho, tanto à otimização do sistema constituído por feixe de tubos capilares microporosos de polipropileno, como ao desenvolvimento de dispositivo de dimensões reduzidas, para uso em combinação com a CE, a ser abordado na próxima seção.

O sistema de coleta contendo múltiplos feixes consiste em um tubo de Teflon de 5 mm de diâmetro interno, dentro do qual foi introduzido um feixe de capilares porosos de polipropileno, como pode ser visto na Figura 3. O comprimento do tubo externo de Teflon, bem como o número de filamentos constituintes do feixe de capilares, foi variado de forma a avaliar a melhor relação área superficial / eficiência de coleta.

Para formar o feixe, os tubos ocos de polipropileno são unidos com cola de silicone aplicada nas suas extremidades. A entrada do sistema é alimentada por água deionizada ou outra solução coletora apropriada ao analito de interesse, impulsionada por bomba peristáltica, sob vazão adequada a cada método.

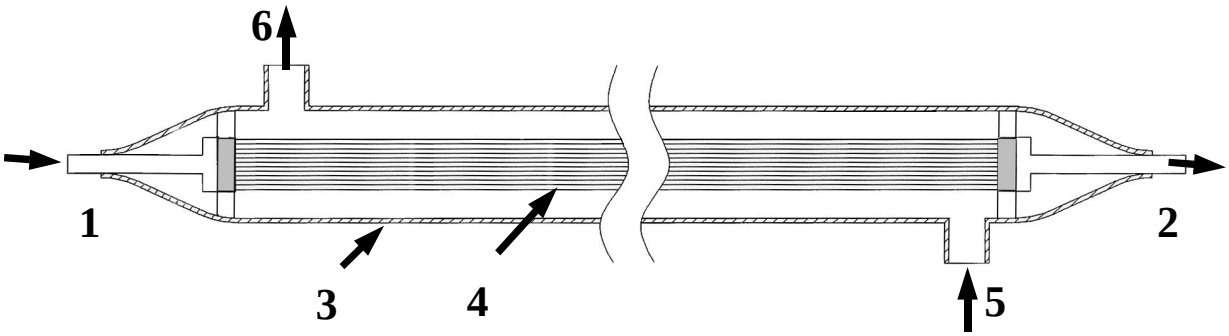


Figura 3: Coletor por difusão com feixe de capilares microporosos de Oxyphan®. 1 – Entrada do líquido aceptor (água deionizada ou solução apropriada para a coleta do analito de interesse); 2 – Saída do líquido aceptor; 3 - Tubo de Teflon® (50 cm x 5 mm D.I.); 4 – feixe de tubos microporosos de polipropileno (Oxyphan®) selados nas pontas com cola de slilicone; 5 – Entrada de ar; 6 – Saída de ar.

O tubo externo de Teflon é percorrido, em contra-fluxo, pelo ar a ser amostrado, possibilitando a difusão das espécies químicas da atmosfera através dos poros da membrana, colocando-as em contato com a fase aceptora (líquida). O fluxo de ar foi mantido com auxilio de uma bomba pneumática, como as utilizadas para ventilação de aquários. A Figura 4 ilustra o sistema utilizado para coleta.

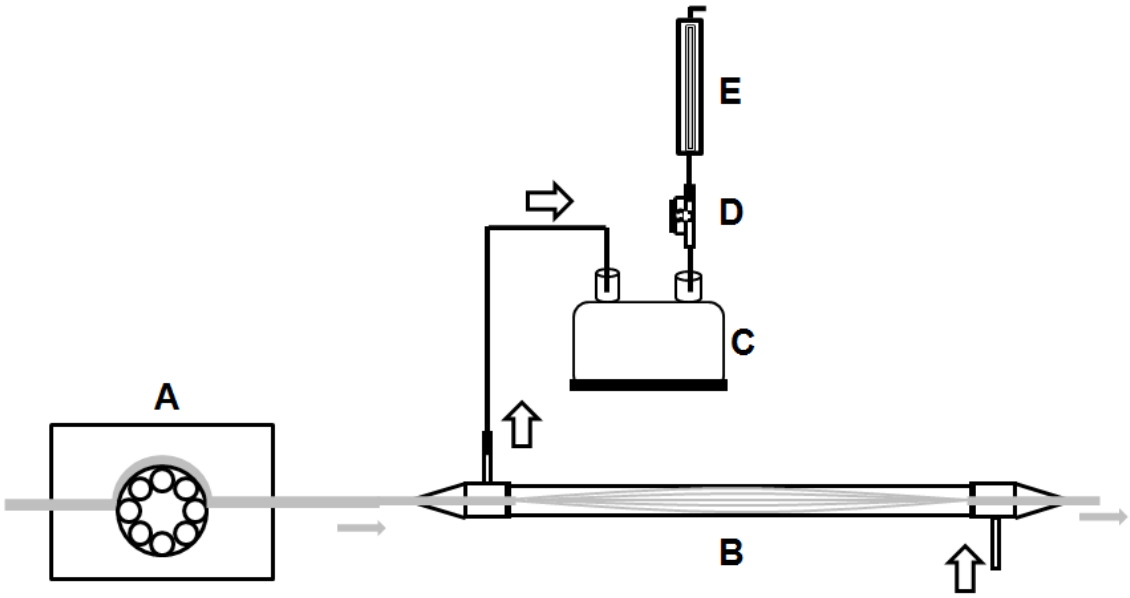


Figura 4: Sistema de coleta de amostras de ar utilizando dispositivo com múltiplos capilares microporosos de Oxyphan®: A) bomba peristáltica; B) coletor difusional contendo feixe de filamentos de Oxyphan®; C) bomba de aquário, D) válvula para controle do fluxo de ar, E) rotâmetro calibrado. Componentes fora da escala.

A Figura 5 traz uma foto do sistema de coleta, destacando o coletor difusional de múltiplos filamentos. Ressalta-se que os microporos do tubo de Oxyphan® tem a vantajosa propriedade de bloquear a passagem de material particulado grosso, sendo que para o material particulado fino (inalável, < 2 μm) a eficiência do bloqueio foi estimada em 50% do número de partículas inaláveis [11].

A) B)

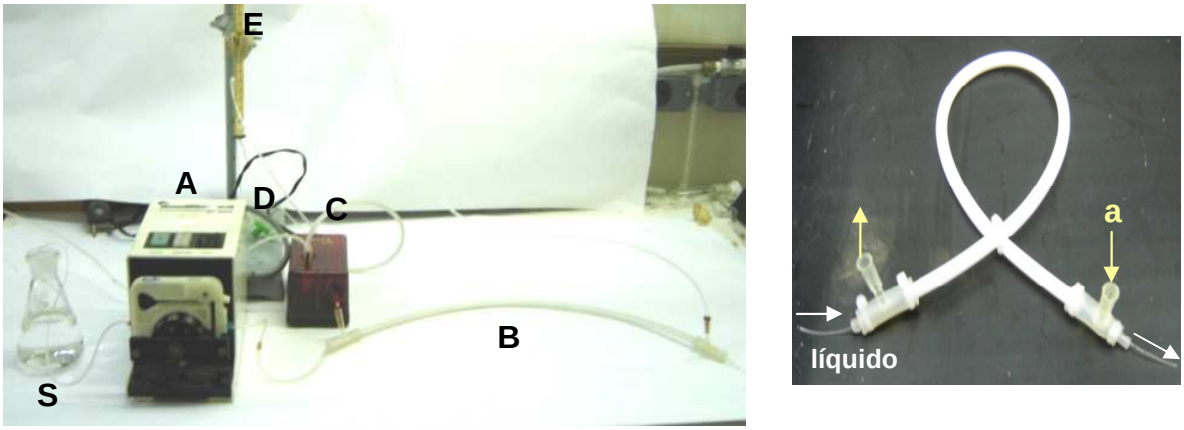


Figura 5: **A)** Foto do sistema de coleta: A) bomba peristáltica, B) coletor difusional com feixe de capilares de Oxyphan®, C) bomba de aquário, D) válvula do tipo agulha para controle do fluxo de ar amostrado, E) rotâmetro calibrado, S) solução aceptora (água deionizada); **B)** detalhe do coletor difusional representando a entrada e saída de líquido e gás em contrafluxo.

3.2. Construção do coletor difusional de membrana capilar - CMDS

A construção artesanal de um sistema de coleta contendo um feixe de capilares é um pouco laboriosa, já que são necessárias etapas de colagem dos tubos com adesivo de silicone, a ser realizada com cuidado para não entupir, romper ou amassar os filamentos ocos de Oxyphan®.

Montar coletores por difusão com poucos filamentos de polipropileno, preferencialmente um único capilar, é mais fácil e conveniente do que recorrer ao feixe. Entretanto, o volume de solução aceptora obtido na saída do dispositivo, operado sob baixa vazão (< 5 μL min^{-1}) alonga o tempo de amostragem para técnicas analíticas que demandam maior volume de amostra, mas este não é o caso da CE, vez que são introduzidos somente alguns nanolitros de amostra no capilar. Abre-se, pois, a possibilidade de desenvolver dispositivos coletores monofilamentares de dimensões reduzidas, sendo os diminutos volumes de solução da amostra conservados por refrigeração ou congelamento até o momento da

análise, ou diretamente transferido para uma interface que permita a injeção no equipamento de CE-C4D.

O dispositivo de CMDS foi construído com etapas similares ao coletor multifilamentar [21,23]. Um comprimento de 50 cm do capilar microporoso, que corresponde a um volume interno da ordem de 30 μL, foi montado coaxialmente a um tubo de Teflon com 5 mm D.I. Dois conectores de polietileno em forma de "T" foram ligados às extremidades do tubo de Teflon com auxílio de pequenos pedaços de mangueiras de silicone. As extremidades da entrada e de saída do capilar microporoso foram conectadas a tubos Microbore de Tygon® (0,4 mm D.I. x 4 cm comprimento, Cole-Parmer, Illinois, EUA) e com os conectores do tubo do silicone (0,8 mm D.I. x 1 cm comprimento). Estes tubos de Tygon® foram sustentados perto das extremidades dos conectores "T" pelas buchas anulares feitas de pequenos pedaços de mangueiras de silicone. A Figura 6 ilustra um esquema, em corte transversal, do sistema CMDS composto por um filamento de Oxyphan® inserido em um tubo de Teflon de 5 mm de diâmetro interno.

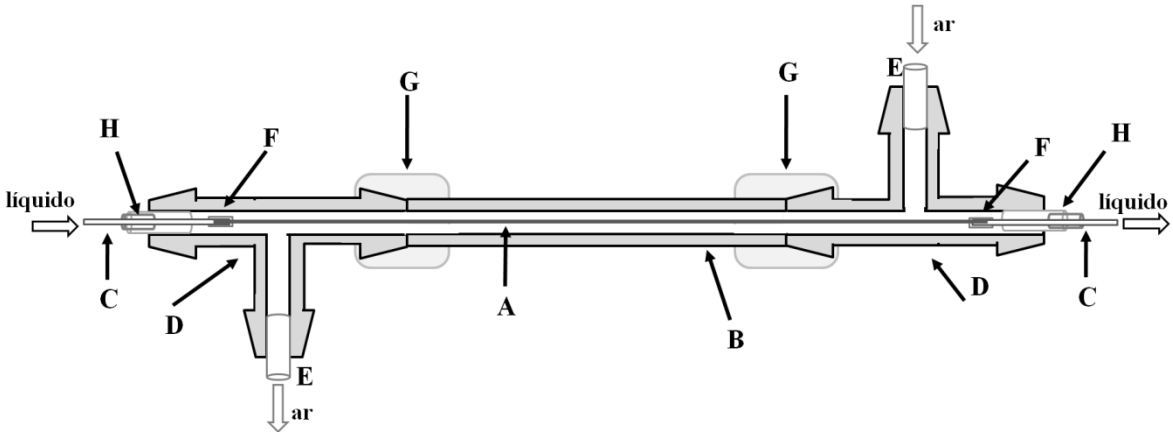


Figura 6: Esquema da seção transversal do coletor difusional monofilamentar (CMDS): A) monofilamento de Oxyphan® (0,38 mm D.E., 50 cm comprimento e 0,2 μm poros); B) tubo de Teflon® (5 mm D.I., 50 cm), C) tubo de Tygon® (0,4 mm D.I., 4 cm comprimento); D) conector de polietileno em forma de T; E) embuchamento de silicone (4 mm D.I., 1 cm comprimento) para o ajuste por pressão do tubo de Teflon com a entrada e saída de líquido do coletor; F) tubo conector de silicone (0,8 mm D.I., 1 cm comprimento); G) tubo conector de silicone (5 mm D.I., 1 cm comprimento).

3.3. Coleta de espécies gasosas utilizando CMDS, armazenamento em sistema refrigerado e determinação posterior por CE-C4D

A necessidade de volumes menores de solução aceptora levou ao aperfeiçoamento de um sistema de propulsão por bomba pneumática, utilizada para ventilação de aquários. A solução aceptora foi estocada em frascos de vidro de borosilicato com capacidade para 100 mL (Schott Duran, referência 21806-245, Stafford, Reino Unido). Uma válvula restritora de fluxo do tipo agulha e um capilar de sílica fundida, do tipo dos utilizados em CE, de 50 μm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento, foi utilizado para o estabelecimento da vazão em 1,0 μL min^{-1}. De maneira análoga ao sistema com feixe de membranas capilares, o ar coletado foi aspirado através do coletor com o auxílio de outra bomba de membrana. O fluxo de gás amostrado foi estimado com auxílio de um rotâmetro Cole-Parmer modelo N112-02 (Illinois, EUA) ou, com medidor de vazão digital da Agilent modelo ADM2000 (Califórnia, EUA). Durante a amostragem, a solução aceptora foi coletada em tubos de polipropileno, selados a quente após a amostragem, ou em *vials* do tipo PCR com capacidade de armazenamento de 200 μL de amostra. Um dispositivo de refrigeração do tipo Peltier, com base metálica para 96 microtubos, do tipo empregado em ciclagem térmica de procedimentos de PCR (TE Tecnologia Inc., modelo PC1435, Michigan, EUA), foi alimentado com C.C. de 12 V e utilizado para a refrigeração dos tubos durante e após a amostragem (manutenção das amostras em t ≤ 12ºC). O sistema de coleta desenvolvido com propulsão microvolumétrica pneumática pode ser vizualizado na Figura 7. Os volumes da fase aceptora coletada foram estimados por pesagem diferencial dos tubos do polipropileno antes e depois da coleta.

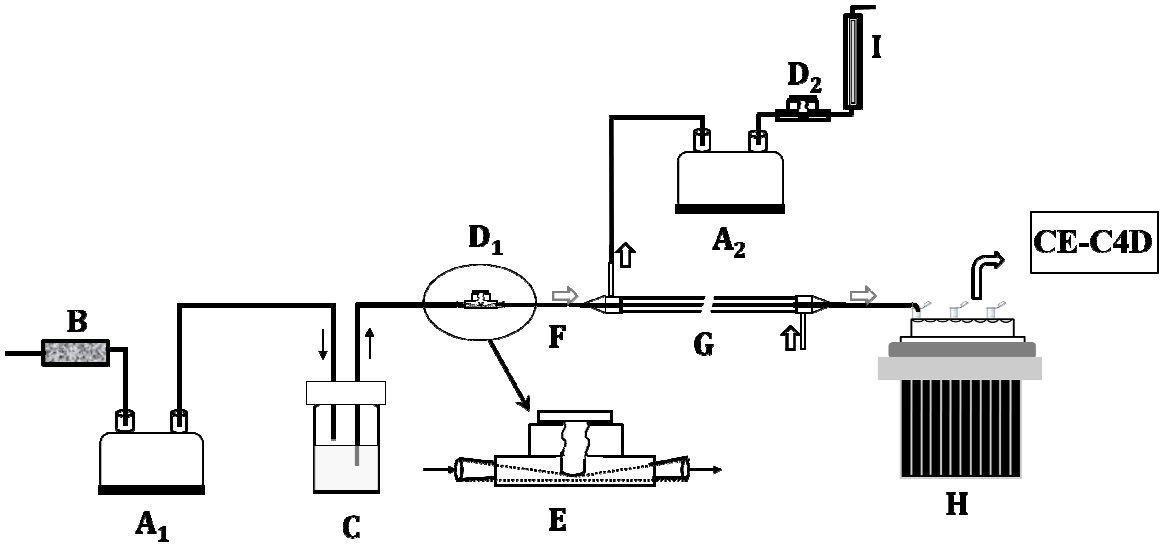


Figura 7: Sistema para a coleta de ar e armazenamento sob refrigeração: A_1) bomba de aquário para propulsão do líquido aceptor; A_2) bomba de aquário para aspiração de amostra gasosa; B) cartucho contendo carvão ativo para filtração do ar de entrada; C) frasco Schott de 100 mL contendo a solução aceptora; D_1, D_2) válvulas do tipo agulha para controle da vazão; E) detalhe da válvula agulha por dentro com o tudo de silicone (0,8 mm D.I., 10 cm comprimento) sendo pressionado; F) capilar de sílica recoberto por poliimida (50 μm D.I., 20 cm comprimento); G) coletor difusional de membrana capilar (CMDS); H) dispositivo Peltier, alimentado com 12 V DC, para resfriamento de *vials* de 200 μL ($t \leq 12^oC$); I) rotâmetro calibrado.

A determinação do volume de líquido, contendo amostra gasosa dissolvida, foi feita através da diferença das massas dos recipientes utilizados antes e depois da coleta com o CMDS. Posteriormente, as amostras foram analisadas por CE e as concentrações das espécies gasosas determinadas a partir das curvas analíticas. Desta forma, calculou-se o número de mols das espécies na solução coletora e, conhecendo-se o volume de ar que foi aspirado através do CMDS (medido com auxílio do rotâmetro calibrado ou do medidor de vazão), definiu-se suas concentrações na atmosfera.

As amostras coletadas foram congeladas em *freezer* – quando não prontamente analisadas – para a preservação de sua composição. Idealmente, a fase aceptora coletada na extremidade do dispositivo de amostragem deveria ser imediatamente congelada *in situ* e estocada para posterior análise.

Todos os experimentos foram realizados em condições de pressão ambiente (em média 9280 bar [8]) e com controle da temperatura e umidade relativa do ar com auxílio de termohigrômetro (modelo TH01 da Impac, São Paulo, Brazil). Para os cálculos de concentração dos analitos em fase gasosa, foi considerada a aproximação para gases ideais [24].

3.4. Coleta de espécies gasosas utilizando CMDS seguida da determinação direta por CE-C4D

A interface do CMDS-CE-C4D foi implementada com auxílio de uma ponteira de pipeta descartável de capacidade de 100 μL, inspirada na descrita primeiramente por Fang *et al*. [25]. A saída de líquido do sistema de coleta é diretamente ligada à extremidade mais fina da ponteira através de um tubo de Tygon® (0,3 mm D.I. x 2 cm) e fixado com auxílio de um tubo de silicone (0,8 mm D.I. x 1 cm) de modo a minimizar o volume morto (estimado pela área do tubo em ~10 μL). A extremidade maior da ponteira foi firmemente tampada com um septo de silicone contendo quatro furos para a passagem do capilar de silica da CE, para a entrada do eletrólito de corrida, outro para a drenagem do líquido e um quarto para a ventilação do sistema impedindo o aumento de pressão na propulsão dos fluidos para a interface .

O tubo para saída do líquido em excesso (1,2 mm D.I. x 20 cm) foi utilizado como ponte salina para um reservatório contendo o eletrodo de platina aterrado para aplicação da alta tensão. Uma outra ponte salina de (0,8 mm D.I. x 20 cm) foi inserida na extremidade oposta do capilar para que os produtos de eletrólise formados na aplicação do potencial permaneçam distantes das soluções efetivamente introduzidas no capilar para se obter uma melhor repetibilidade dos eletroferogramas, conforme demonstrado anteriormente [26]. As Figuras 8 a) e b)

mostram um esquema da interface desenvolvida e a montagem utilizada, respectivamente. O volume na interface foi estimado em ~5 μL.

a) b)

Figura 8: Interface CMDS-CE-C4D: a) visão pictórica da interface; B) imagem da interface evidenciado suas partes; c) interface preenchida com líquido colorido para evidenciar o pequeno volume na região de injeção do capilar de CE (~5 μL). Legenda comum às figuras: A) entrada de eletrólito; B) capilar de sílica (60 cm x 75 μm D.I.); C) tubo de polietileno para drenagem do excesso de líquido (20 cm x 1,2 mm D.I.) e ponte salina (20 cm x 0,8 mm D.I.); D) septo de silicone com respiradouro; E) ponteira de pipeta de 100 μL; F) tubo de silicone (1 cm x 0,8 mm D.I.); G) tubo de Tygon® acoplado à saída do coletor difusional (2 cm x 0,4 mm D.I.).

Dois sistemas de propulsão com bombas de aquário foram utilizados para o transporte da amostra e do eletrólito à interface do CMDS-CE-C4D. A comutação dos fluxos foi realizada com auxílio de válvulas solenóide de estrangulamento (*pinch valves*), de tamanho reduzido, desenvolvidas anteriormente por outro membro do grupo [27]. Tubos de silicone de dimensão reduzida (3 cm x 0,4 mm D.I.) foram utilizados para restringir a pulsação do líquido no momento de acionamento da solenóide.

Válvulas de estrangulamento comerciais como as da Biochem modelo 075P (Nova Jersey, EUA) ou da Warner Instruments modelo VC8-P (Connecticut, EUA)

construídas para tubulações com diâmetro interno de 0,8 mm também podem ser utilizadas. A Figura 9 ilustra o sistema CMDS-CE-C4D desenvolvido.

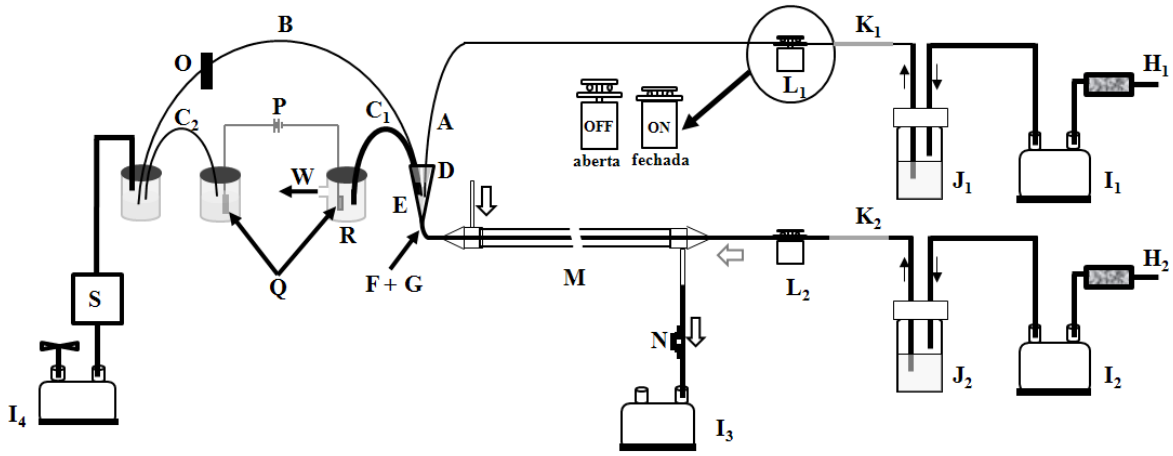


Figura 9: Sistema CMDS-CE-C4D: A) entrada do eletrólito; B) capilar de sílica (60 cm x 75 µm D.I.); C_1) e C_2) tubos de polipropileno preenchidos com eletrólito de corrida e que atuam como pontes salinas; D) septo do silicone; E) ponteira de pipeta de 100 µL; F) tubo de silicone (2 cm x 0,8 mm D.I.); G) Tubo de Tygon® (2 cm x 0,4 mm D.I.); H_1) e H_2) cartuchos preenchidos com carvão ativo; I_1) e I_2) bombas de aquário para propulsão do eletrólito de corrida e da amostra, respectivamente, I_3) bomba de aquário para a aspiração do ar amostrado (150 mL min^{-1}), I_4) bomba de aquário para injeção da amostra no capilar de CE através de redução da pressão no reservatório; J_1) frasco contendo eletrólito de corrida e J_2) solução aceptora; K_1) capilar de sílica para restrição do fluxo (5 cm x 100 µm D.I.) e K_2) capilares de sílica (20 cm x 50 µm D.I.) ; L_1) e L_2) válvulas solenóide; M) CMDS; N) válvula para controle do fluxo do ar; O) detector C4D; P) fonte de alta tensão; Q) eletrodos de Pt; R) frasco para drenagem do líquido; S) regulador de pressão; W) descarte.

O circuito para acionamento e alimentação das válvulas solenóides (12 V DC) e das bombas de aquário (110 V) foram conectados a uma placa PCL711 (PC-Multilab Card da Advantech Co. Ltd, Califónia, EUA) ligada a um microcomputador, conforme anteriormente descrito [27]. A Figura 10 ilustra o circuito desenvolvido para o controle dos componentes do sistema CMDS-CE-C4D.

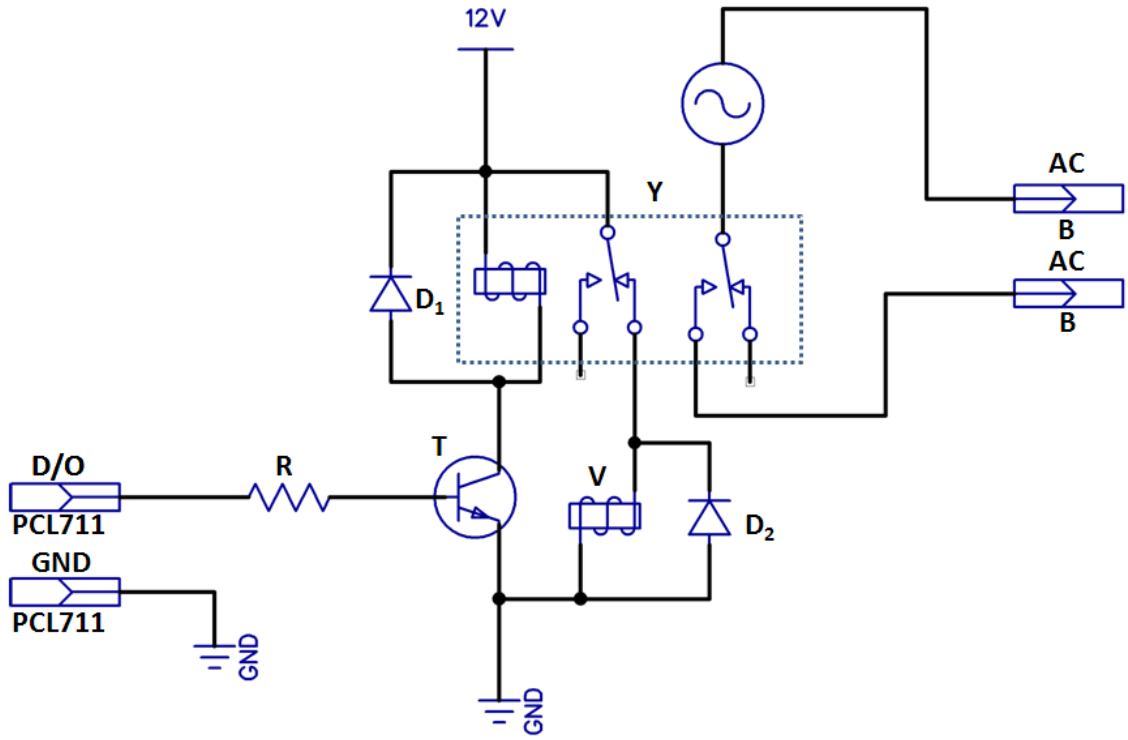
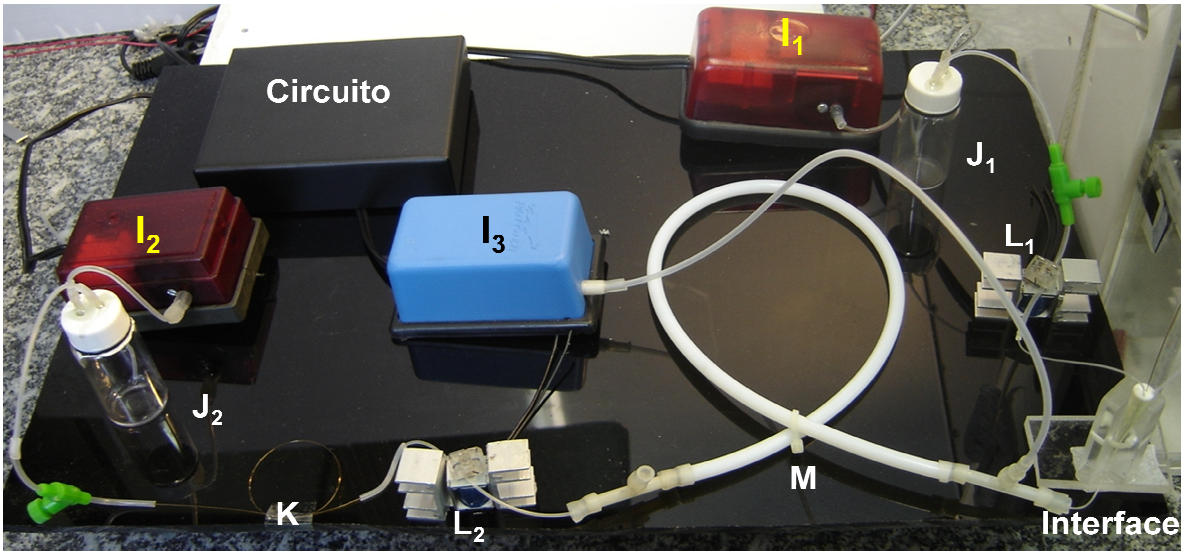


Figura 10: Circuito para acionamento de um conjunto de bomba de aquário e válvula solenóide: D/O) saída digital da placa PCL711, R) resistor de 10 kΩ, D) diodo N914, T) transistor TIP122, V) válvula solenóide do tipo *pinch valve*, K) relê 502N1-2C-S alimentado com 12 V D.C., B) bomba de aquário alimentada com 110 V A.C. Um segundo circuito contendo a mesma configuração é utilizado para o controle do outro sistema de propulsão, sendo apenas conectado a uma saída digital diferente da placa PCL711.

O tempo de acionamento das válvulas de das bombas, bem como a aplicação da alta tensão e os parâmetros de injeção, podem ser livremente ajustados em software dedicado, desenvolvido em Delphi 5.0, também responsável pela aquisição dos dados do C4D. A Figura 11 mostra imagens do dispositivo de amostragem completo (Figura 11A) e do sistema total de análise (TAS) descrito (Figura 11B).

A)



B)

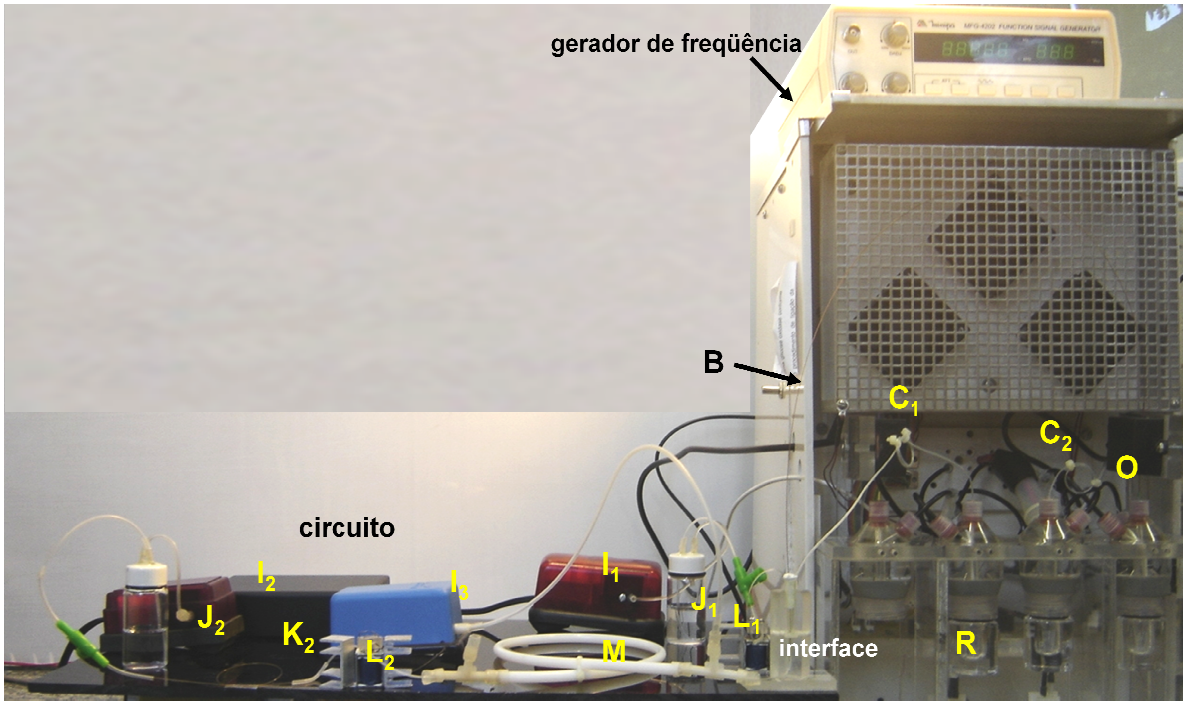


Figura 11: A) sistema de amostragem completo, englobando bombas de aquário, válvulas solenóide e circuito eletrônico para o controle dos dispositivos; B) sistema de análise total (TAS), mostrando a etapa de amostragem e o equipamento de CE-C4D utilizado como gerador de função. As identificações dos componentes são idênticas às da Figura 9.

A amostragem de ar (aspirando-se 150 mL min^{-1}) com a bomba de aquário foi feita ininterruptamente enquanto uma fração do volume de líquido (dos 30 µL disponíveis no interior do CMDS) foi transferida do coletor para a interface. Na

sequência, algumas dezenas de nanolitros de amostra foram introduzidos hidrodinamicamente no capilar reduzindo-se a pressão na outra extremidade do capilar. Antes da aplicação da alta tensão, a ponteira foi lavada com 50 μL de eletrólito (10 s, 300 μL min^{-1}). O excesso de líquido foi drenado para a semicélula anódica pela ponte salina de maior diâmetro para minimizar efeitos de pressurização da interface. Durante a corrida eletroforética, uma nova amostragem foi realizada. A Figura 12 mostra a sequência de comandos realizada para a análise de amostras coletadas por CMDS-CE-C4D.

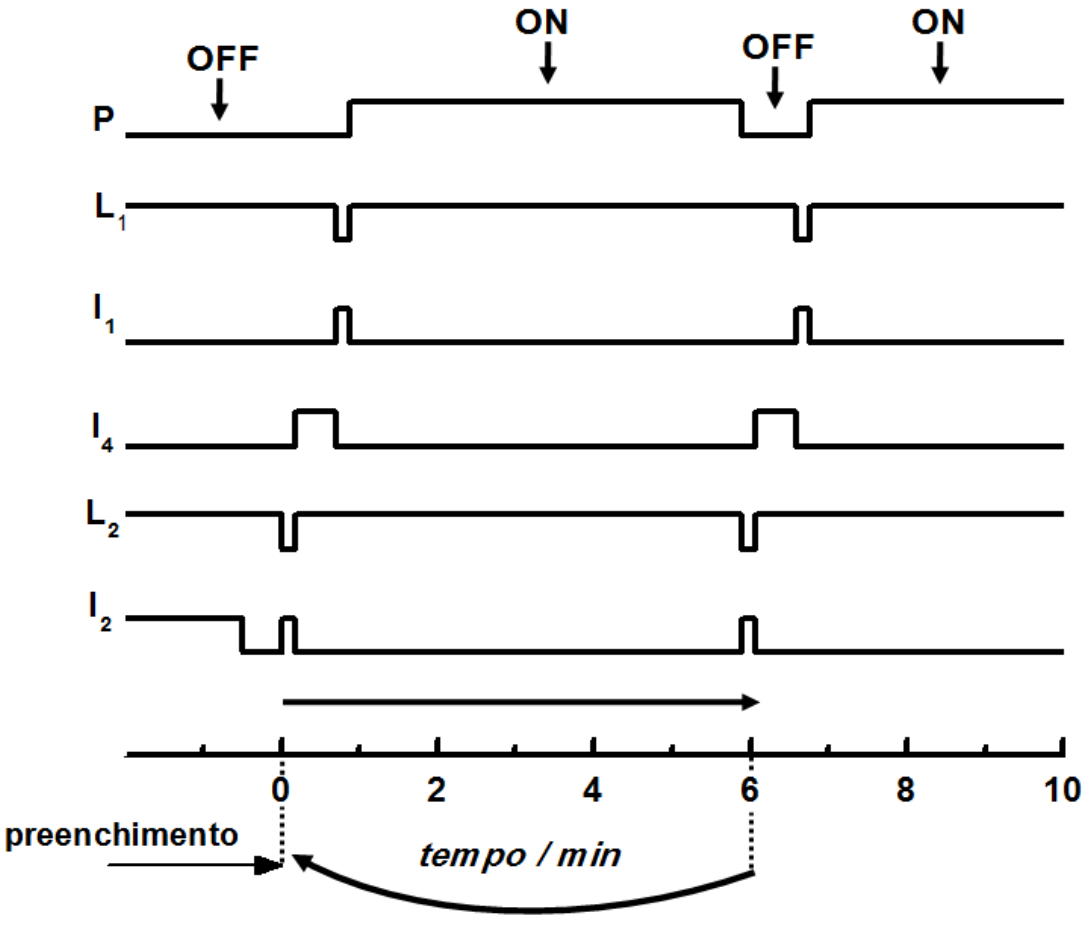


Figura 12: Sequência de operações do sistema CMDS-CE-C4D, precedida por uma etapa de preenchimento do dispositivo de coleta de aproximadamente 120 s. I_1) e I_2) bombas de aquário para propulsão do eletrólito de corrida e da amostra, respectivamente; I_4) bomba de aquário para injeção da amostra no capilar de CE através de redução da pressão no reservatório; L_1) e L_2) válvulas solenóide para controle do fluxo de eletrólito e líquido aceptor, respectivamente; P) fonte de alta tensão.

3.5. Dispositivos para a geração de atmosferas padrão

3.5.1. Gerador de atmosfera padrão de CH_3COOH e CH_2O

Para determinar a eficiência de coleta do sistema, produziu-se atmosferas padrão de ácido acético e formaldeído. Para tanto, construiu-se um gerador que foi conectado ao coletor por difusão [23]. O dispositivo consiste de um frasco de vidro do tipo Schott de 100 mL, na tampa do qual foram feitos dois furos; um para a entrada de nitrogênio e outro para a saída do gás. Dentro desse recipiente foi introduzido um pequeno frasco de vidro com capacidade de 1,5 mL (referência 27531, Supelco, Pensilvânia, EUA), no qual foi colocada pequena quantidade de ácido acético ou de paraformaldeído antes de seu fechamento por um septo de silicone.

Para determinar a emissão de ácido acético e de formaldeído, por permeação através do septo, termostatizou-se o sistema à 30 ºC indefinidamente. Depois de 48h de estabilização, a perda de massa passou a ser determinada diariamente até ser observada emissão constante, sendo conferida semanalmente depois disso. A fonte de ácido acético apresentou emissão média de (6,0 ± 0,5) $\mu g\ min^{-1}$ e a de formaldeído, (2,0 ± 0,3) $\mu g\ min^{-1}$. O sistema foi alimentado com N_2 (350 $mL\ min^{-1}$) e a saída do dispositivo conectada diretamente, ou após diluição subseqüente em N_2, ao coletor difusional, conforme pode ser visto na Figura 13.

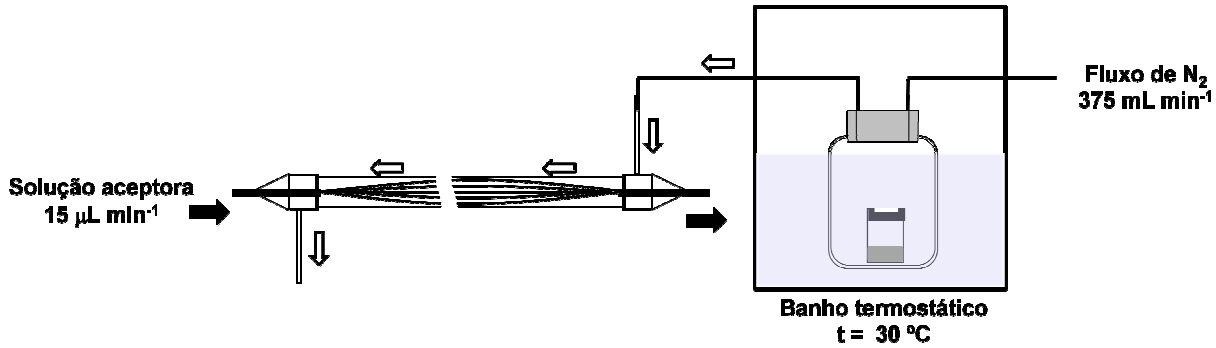


Figura 13: Dispositivo gerador de atmosfera padrão de CH_3COOH ou CH_2O, conectado ao coletor por difusão. Vazões de líquido e ar correspodem aos valoes utilizados para amostragem em dispositivo com múltiplos filamentos de Oxyphan® (sem escala, com componentes fora de proporção).

A eficiência de coleta foi obtida através da comparação do número de mols emitidos pela fonte durante o período de amostragem e o determinado após análise por CE-C4D, levando em conta o volume coletado (estimado por pesagem). Parâmetros como as vazões do ar e da solução aceptora, bem como área efetiva de coleta, foram avaliados de modo a encontrar as melhores condições de coleta e pré-concentração para essas espécies. Constatou-se uma eficiência de coleta superior à 95% para o sistema otimizado, tanto para formaldeído como para ácido acético. Registre-se que, ao colocar dois coletores conectados em série para o fluxo de gás, só se chegou a detectar o analito no segundo coletor por CE-C4D (LD ~ 1,5 μmol L^{-1} para acetato) quando o dispositivo era operado fora das condições escolhidas, por exemplo, com vazão de gás amostrado muito superior.

Acredita-se que estas condições sejam favoráveis também para outras espécies com constantes de Henry comparáveis ou superiores. Para compostos com constante de Henry menor, pode-se recorrer ao deslocamento de equilíbrio na direção de outra espécie não volátil em solução, como será visto nas próximas seções.

3.5.2. Geração de atmosfera padrão de H_2S

O dispositivo consiste de na geração *in situ* de H_2S através da reação entre sulfeto de sódio e um ácido forte. Em frascos de vidro Schott de 100 mL foram acondicionadas soluções 10 μmol L^{-1} em Na_2S e 1 mmol L^{-1} em H_3PO_4. As soluções foram propelidas com auxílio de uma bomba peristáltica ou duas bombas pneumáticas (aquário), passando por uma bobina de reação (tubo de polipropileno de 50 cm x 0,8 mm D.I.). A mistura foi direcionada a um dispositivo coletor difusional contendo múltiplos filamentos microporosos de polipropileno. Como o gás H_2S gerado passa pelos poros da membrana e é arrastado pelo fluxo bem determinado de nitrogênio (150 mL min^{-1}), tem-se concentração conhecida de H_2S na fase gasosa, com possibilidade de ajuste, seja variando a vazão da bomba peristáltica, seja variando a vazão do gás de arraste (ou mesmo a concentração de sulfeto). Para confirmar o bom funcionamento, analisou-se o líquido efluente do sistema difusional gerador de gás por CE-C4D, que não apresentou picos de HS^- ou de SO_4^{2-} resultante de eventual oxidação do sulfeto.

O gerador de atmosfera padrão foi conectado diretamente ao CMDS, como pode ser visto na Figura 14. O tubo externo de Teflon do coletor era percorrido, em contra-fluxo, pelo gás a ser amostrado (no caso, proveniente do gerador de atmosfera padrão). A Figura 15 ilustra uma foto do sistema de geração de H_2S com consequente coleta em CMDS. A solução aceptora utilizada consistia de uma mistura contendo 1 mmol L^{-1} ácido (N-ciclohexil)-2-aminoetanonosulfônico (CHES), 100 μmol L^{-1} ácido ascórbico (como antioxidante para sulfeto) e LiOH para ajuste do pH em 10.

Utilizou-se somente reagentes de grau analítico e as soluções foram preparadas diariamente em água deionizada (sistema Nanopure, Barnstead).

Soluções de sulfeto de sódio (0,1 mol L^{-1}) foram preparadas e padronizadas iodometricamente. Alíquotas de 1 mL foram acondicionadas em *vials* mantidos em *freezer* e descongeladas apenas no momento das análises.

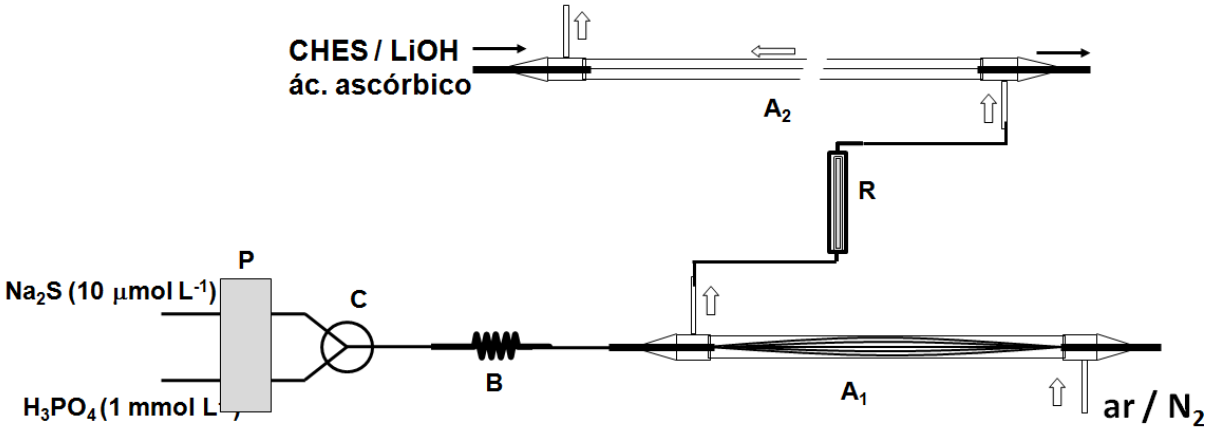


Figura 14: Sistema para geração de atmosfera padrão de H_2S. P) bomba peristáltica, C) confluência, B) bobina de reação (50 cm x 0,8 mm D.I.), R) rotâmetro calibrado, A_1) dispositivo difusional de múltiplos filamentos microporosos de Oxyphan® (gerador), A_2) CMDS preenchido por solução CHES/LiOH/ácido ascórbico (coletor).

A concentração de H_2S gerada era calculada em função das vazões e das concentrações das soluções de sulfeto de sódio e ácido fosfórico. A eficiência de coleta foi obtida através da comparação do número de mols de H_2S emitido durante a amostragem com o determinado após análise por CE-C4D. Parâmetros, como as vazões do ar e da solução aceptora, foram avaliados de modo a encontrar as melhores condições de coleta e pré-concentração para essa espécie. Constatou-se uma eficiência de coleta de H_2S superior à 90% para o sistema otimizado.

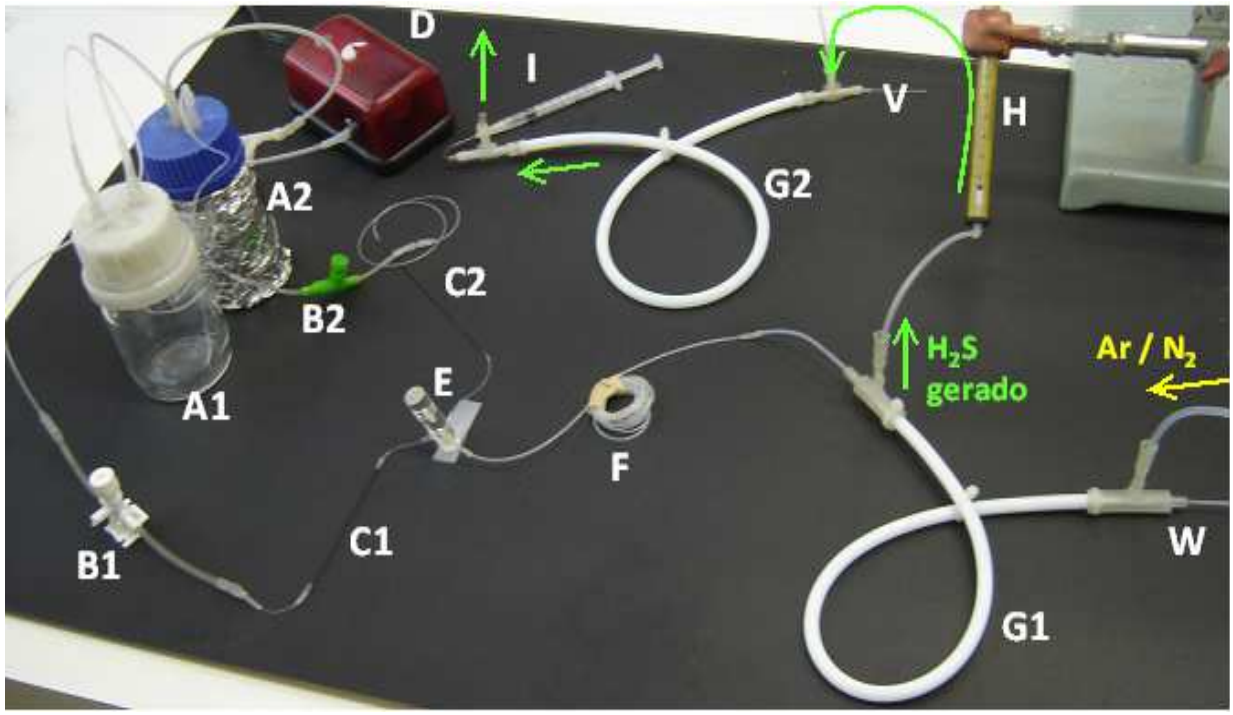


Figura 15: Sistema para a geração de H_2S seguida da coleta em CMDS. A1) e A2) reservatórios contendo HCl e Na_2S; B1) e B2) válvulas restritoras de fluxo; C1) e C2) capilares de sílica (resistores hidrodinâmicos para ajuste de vazão); D) bomba de aquário; E) confluência; F) bobina (50 cm x 0,8 mm); G1) e G2) CMDS; H) rotâmetro calibrado; I) seringa contendo solução aceptora de CHES/LiOH 1 mmol L^{-1}; V) solução coletada após amostragem; W) descarte.

Para se estudar a interferência de elevadas concentrações de CO_2 nos sinais eletroforéticos, propôs-se um aperfeiçoamento do gerador de atmosfera padrão de H_2S com a inserção de uma nova linha contendo solução de Na_2CO_3. De maneira análoga ao que ocorre com o H_2S, o CO_2 gerado em meio ácido no sistema difusional permeia pelos poros da membrana e é arrastado por um fluxo constante de N_2 ou de ar (150 mL min^{-1}).

O gerador de atmosfera padrão foi conectado diretamente ao dispositivo CMDS, como pode ser visto na Figura 16. O tubo externo de Teflon do coletor era percorrido, em contra-fluxo, pelo gás a ser amostrado (no caso, uma mistura de H_2S e CO_2). Os gases foram coletados em solução 1 mmol L^{-1} CHES, 100 μmol L^{-1} ácido ascórbico e LiOH para ajuste do pH à 10. Um frasco borbulhador para absorção de

CO_2 foi inserido no circuito entre o sistema gerador e o coletor. Para tanto, testou-se *impingers* contendo soluções absorvedoras de Ba^{2+} e etanolamina, tampão ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfônico (MES) 20 mmol L^{-1} e Histidina (His) 20 mmol L^{-1} (pH = 6,2) para retenção do CO_2 na forma de HCO_3^-, além de cartuchos preenchidos com $BaCl_2$.

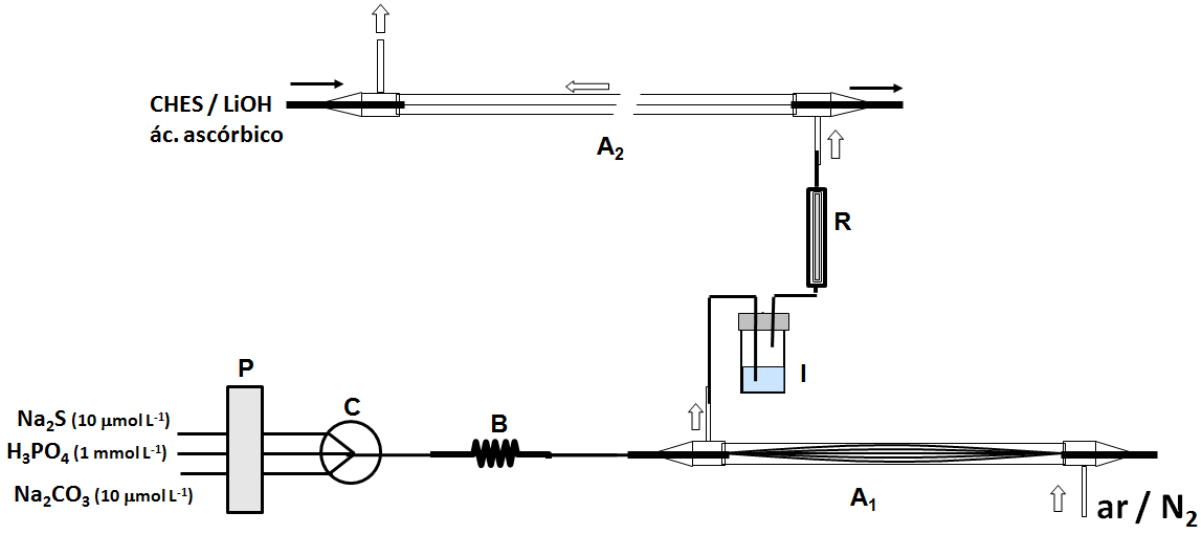


Figura 16: Sistema para geração de atmosfera padrão de H_2S e de CO_2. P) bomba peristáltica, C) confluência, B) bobina de reação (50 cm x 0,8 mm D.I.), R) rotâmetro calibrado, A_1) dispositivo difusional de múltiplos filamentos (gerador), A_2) CMDS preenchido por solução CHES/LiOH/ácido ascórbico (coletor), I) frasco borbulhador contendo solução de Ba^{2+}, etanolamina ou tampão MES/His (pH = 6,2).

3.5.3. Geração de atmosfera padrão de NH_3

O sistema empregado para geração de NH_3 é análogo ao utilizado para H_2S, descrito na seção 3.5.2. Em frascos de vidro Schott de 100 mL foram acondicionadas soluções 10 µmol L^{-1} em NH_4Cl e 1 mmol L^{-1} em NaOH. As soluções foram propelidas com auxílio de uma bomba peristáltica ou duas bombas de aquário, passando por uma bobina de reação (de polipropileno 50 cm x 0,8 mm D.I.). A mistura foi direcionada a um dispositivo coletor difusional contendo múltiplos filamentos microporosos de polipropileno. O gás NH_3 gerado passava pelos poros da

membrana e era arrastado com um fluxo de ar ou de nitrogênio (150 mL min^{-1}) no qual se passava a ter, desta forma, uma concentração conhecida de amônia, com possibilidade de ajuste, seja variando a vazão da bomba peristáltica, seja variando a vazão do gás de arraste.

A concentração de NH_3 gerada era calculada em função das vazões e das concentrações das soluções de cloreto de amônio e hidróxido de sódio (em excesso para garantir a total formação do gás). A eficiência de coleta foi obtida através da comparação do número de mols de NH_3 emitido com o determinado após análise por CE-C4D. As coletas do gás gerado foram feitas em solução de HNO_3 (pH = 4) para promover a protonação do NH_3 à NH_4^+, uma espécie não-volátil. Parâmetros, como as vazões do ar e da solução aceptora, foram avaliados de modo a encontrar as melhores condições de coleta e pré-concentração para essa espécie. Constatou-se uma eficiência de coleta para o NH_3 superior à 95% para o sistema otimizado.

A avaliação por CE-C4D da solução alcalina utilizada para geração de NH_3 não demonstrou sinais referentes à NH_4^+. Tal fato indica um bom funcionamento do sistema gerador uma vez que a amônia apresenta constante de Henry relativamente alta (~60 mol L^{-1} atm^{-1}), o que poderia ocasionar uma quantidade de amônio residual em solução. Essa mesma preocupação não ocorre com o H_2S dada sua baixa constante de Henry (da ordem de 0,1 mol L^{-1} atm^{-1}).

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas diariamente em água deionizada (sistema Nanopure, Barnstead). A Figura 17 ilustra o sistema desenvolvido.

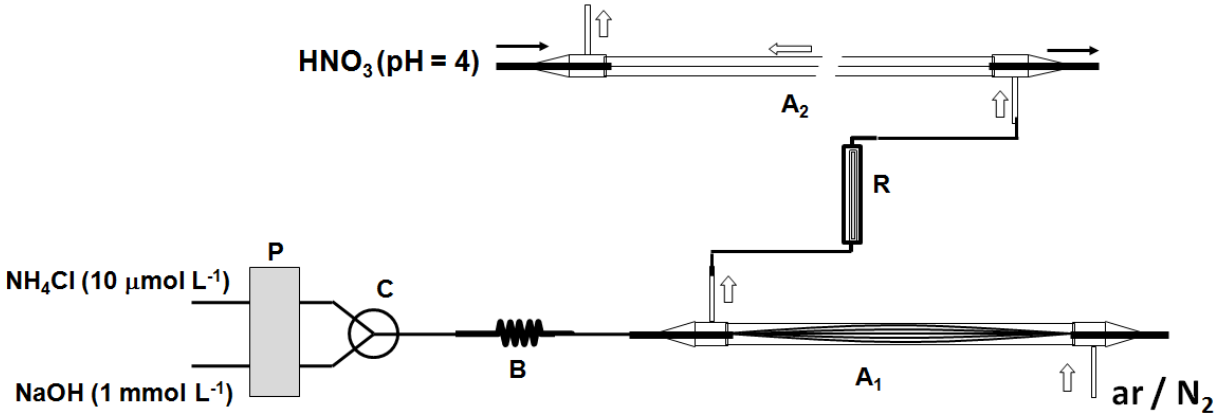


Figura 17: Sistema para geração de atmosfera padrão de NH_3. P) bomba peristáltica, C) confluência, B) bobina de reação (50 cm x 0,8 mm D.I.), R) rotâmetro calibrado, A_1) dispositivo difusional de múltiplos filamentos microporosos de Oxyphan® (gerador), A_2) CMDS preenchido com solução de HNO_3 (pH = 4) (coletor).

3.6. Metodologias para a determinação de espécies gasosas por CE-C4D após coleta com pré-concentração no CMDS

3.6.1. Coleta e determinação de ácidos carboxílicos e formaldeído por CE-C4D

Diferentente dos ácidos acético e fórmico, o formaldeído hidratado (metilenoglicol) não apresenta mobilidade eletroforética nem sinal condutométrico para a sua determinação por CE-C4D. Entretanto, a reação entre o formaldeído e HSO_3^- leva à formação de um ácido orgânico estável e fortemente ionizado, o ácido hidroximetanosulfônico (HMS), conforme a reação:

$$CH_2O + HSO_3^- \rightarrow H_2C(OH)SO_3^- \quad (19)$$

A formação do aduto HMS^- para a determinação de aldeídos foi explorada anteriormente para analisar emissões gasosas provenientes de escapamentos de veículos automotores, recorrendo à CE com detecção UV [28].

A coleta de formaldeído e dos ácidos acético e fórmico foi feita em água deionizada (sistema Nanopure, Barnstead). Para assegurar melhor fixação aos ácidos carboxílicos quando em alta concentração no ar, utilizou-se solução alcalina 2 mmol L^{-1} de NaMES (pH = 7,2) para promover a desprotonação completa dos ácidos acético e fórmico no meio, principalmente quando a solução de coleta já se tornava levemente ácida devido à solubilização dessas espécies.

Para a determinação de CH_2O por CE-C4D adicionava-se 0,5 mmol L^{-1} de sulfito de sódio à solução coletada para a derivatização do formaldeído. Para promover a formação quantitativa do aduto, ajustava-se com HCl, ao valor 5, o pH da solução de sulfito. Nessa condição, o sulfito encontra-se predominantemente na forma monoprotonada HSO_3^-.

Os eletroferogramas foram obtidos injetando a amostra hidrodinamicamente (9,8 mbar, 30 s) em capilar de sílica fundida de 75 μm de diâmetro interno e 60 cm de comprimento total, sendo de 50 cm o comprimento até o detector condutométrico. A separação foi promovida aplicando-se 25 kV, sendo o pólo negativo (aterrado) conectado ao extremo do capilar onde a injeção é feita. A freqüência aplicada ao detector de condutividade foi de 550 kHz.

Inicialmente, o capilar foi condicionado com fluxo constante de NaOH (0,1 mol L^{-1}) por 15 min, seguido de fluxo de água deionizada por 15 min e por fluxo de tampão de corrida pelo mesmo tempo. Posteriormente, aplicou-se o potencial de trabalho por 10 min.

A determinação das espécies aniônicas HMS^-, acetato e formiato foi feita em tampão de MES 20 mmol L^{-1} e Histidina 20 mmol L^{-1}, contendo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 0,2 mmol L^{-1} (pH = 6,2) como inversor de fluxo eletroosmótico (EOF). Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas diariamente em água deionizada (sistema Nanopure, Barnstead).

Conforme descrito por Rocha [23], a eficiência de coleta com solução diluída de HSO_3^- diminui com o tempo, uma vez que essa espécie é oxidada à sulfato pelo oxigênio presente no ar. A adição de excesso de HSO_3^- às amostras coletadas pode gerar problemas de resolução dos sinais de formiato e acetato. Quando isso ocorre, a adição de 0,5 mmol L^{-1} de H_2O_2 resolve o problema convertendo o bissulfito em excesso a sulfato, antecipando o sinal analítico e contornando a interferência.

3.6.2. Coleta e determinação de compostos reduzidos de enxofre por CE-C4D

Amostras de ar ou provenientes da atmosfera padrão de H_2S foram coletadas em meio contendo CHES/LiOH 1 mmol L^{-1} (pH = 10). Os eletroferogramas foram obtidos injetando as amostras hidrodinamicamente (9,8 mbar, 30 s) em capilar de sílica fundida de 75 μm de diâmetro interno e 70 cm de comprimento total, sendo de 60 cm até o detector condutométrico. A separação foi promovida aplicando-se 25 kV, sendo o pólo negativo (aterrado) conectado ao extremo do capilar onde a injeção é feita. A freqüência aplicada ao detector de condutividade foi de 660 kHz.

A limpeza e o condicionamento do capilar se deu como descrito em 3.6.1. A determinação das espécies de enxofre (a saber: HS^-, sulfito, metilmercaptana e etilmercaptana) foi feita em tampão composto por 20 mmol L^{-1} CHES, 0,2 mmol L^{-1} de CTAB como inversor de fluxo eletroosmótico e pH ajustado à 10 com LiOH.

3.6.2.1. Avaliação da estabilidade das amostras de compostos reduzidos de enxofre coletadas

No valor do pH da solução de coleta (pH 10), o sulfeto encontra-se quantitativamente na forma de HS^-, conforme pode ser verificado na curva de distribuição das espécies de H_iS (Figura 18) [29].

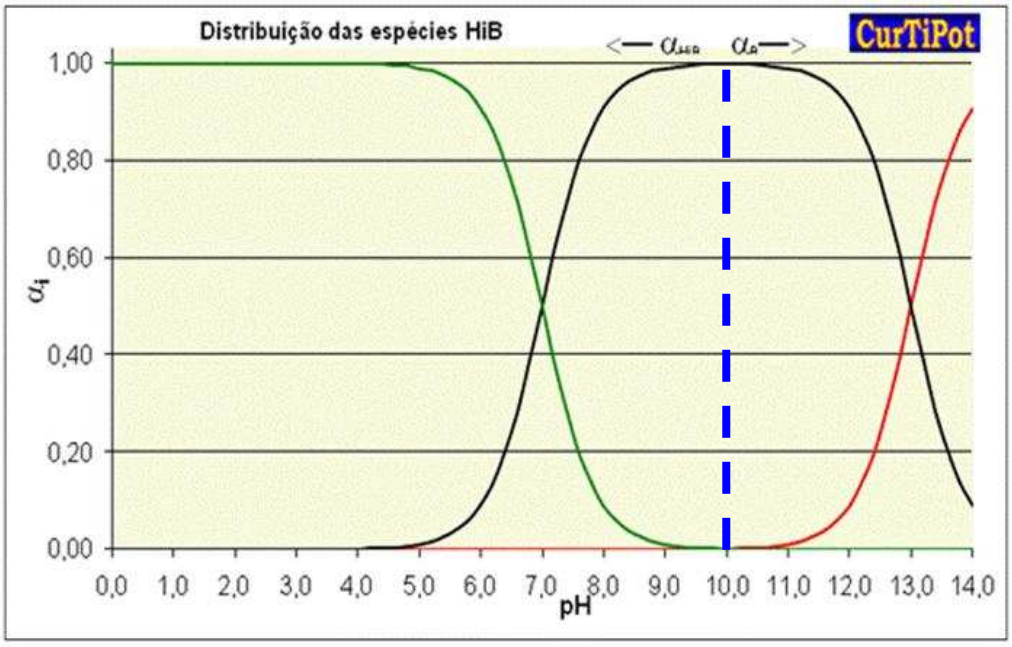


Figura 18: Curva de distribuição das espécies de H_iS. Em pH = 10 (assinalado) o sulfeto encontra-se quantitativamente na forma de HS^-.

Apesar da alcalinização do meio melhorar a capacidade de fixação do sulfeto, soluções de HS^- apresentam uma elevada velocidade de oxidação pelo O_2 dissolvido do ar, através das seguintes reações [30]:

$$2\ HS^- + O_2 \rightarrow 2\ S^0 + 2OH^- \quad (22)$$

$$2\ HS^- + 2\ O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O \quad (23)$$

$$2\ HS^- + 3\ O_2 \rightarrow 2\ SO_3^{2-} + 2H^+ \quad (24)$$

$$2\ HS^- + 4\ O_2 \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (25)$$

Dessa forma, torna-se imprescindível a conservação das amostras coletadas em fase líquida. A adição de espécies redutoras, como ácido ascórbico (na forma de ascorbato), à solução aceptora foi avaliada na minimização do processo de oxidação do HS^-. Padrões contendo 20 μmol L^{-1} em HS^- foram tratados com 100 μmol L^{-1} de ácido ascórbico, sulfito ou ácido salicílico, tomando-se o cuidado de manter o pH das soluções em 10. As frações foram alocadas em frascos de polietileno do tipo *vial* e deixadas por até 18 horas à temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados tanto em ambiente fechado (*vial* tampado), quanto aberto, com livre acesso de ar. Após o período de exposição, os *vials* foram armazenados em *freezer* para posterior determinação por CE-C4D.

3.6.3. Coleta de NH_3 em CMDS e determinação posterior de NH_4^+ por CE-C4D

Comparada ao formaldeído, a amônia apresenta constante de Henry bem menor [31], impossibilitando o uso de um fluxo de coleta contendo apenas água deionizada. Dessa forma, realizou-se coletas de NH_3 em em dispositivo CMDS preenchido com solução de HNO_3 (pH = 4), de forma a protonar a base, formando a espécie NH_4^+, não volátil e altamente solúvel.

Após a coleta, as amostras foram injetadas por diferença de pressão (9,8 mbar de H_2O, 40 s) em capilar de sílica fundida (30 cm x 75 μm D.I.) e aplicando um potencial de +20 kV na extremidade onde a injeção é feita. O C4D foi operado em 600 kHz. Observou-se que um percurso de apenas 10 cm até o detector condutométrico já era suficiente para promover a separação. Antes das análises, o capilar foi devidamente condicionado, conforme descrito seção 3.6.1. A determinação de NH_4^+ foi feita em tampão de MES/His 20 mmol L^{-1}.

3.7. Determinação de compostos carbonílicos por HPLC com coleta em cartuchos de sílica impregnados com DNPH

Os compostos carbonílicos foram coletados em cartuchos de sílica impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) (Sep-Pak, Waters), previamente lavados com metanol e acetonitrila, ambos de grau cromatográfico. As amostragens foram feitas em períodos de 2 horas (vazão de ar de 2 L min^{-1}).

As hidrazonas formadas retidas nos cartuchos foram eluídas com 5 mL de acetonitrila e os extratos armazenados, em *freezer*, em frascos âmbar até a análise por HPLC (modelo LC-9A, Shimadzu), com detecção UV em 360 nm [5]. Utilizou-se como fase estacionária uma coluna Supercosil® LC-18 (25 cm x 4,6 mm D.I.; partículas de 5 μm). A separação isocrática foi procedida em uma mistura 70% em acetonitrila e 30% em THF, previamente desgaseificada em ultrassom por 30 min. A vazão da fase móvel foi fixada em 2 mL min^{-1} e o volume de amostra injetado foi de 10 μL. A concentração do formaldeído em amostras de ar foi calculada usando os dados externos da calibração para padrões de formaldeído-DNPH. Esta etapa do trabalho foi feita em colaboração com o grupo da Profa. Lilian Rothschild do IQ-USP.

3.8. Determinação amperométrica em fluxo de formaldeído na fase gasosa da atmosfera

O formaldeído apresenta-se, em meio aquoso, na forma de metilenoglicol, o que é explicado pela elevada constante de equilíbrio da reação:

$$CH_2O + H_2O \rightarrow H_2C(OH)_2 \qquad K = 2 \times 10^3 \qquad (26)$$

Experimentos voltamétricos foram realizados com um potenciostato (Micro Autolab III, Metrohm) interfaceado a um microcomputador para o estudo de reações

eletroquímicas do CH_2O sobre eletrodos metálicos. Durante todo o desenvolvimento do trabalho, foi empregado um sistema convencional de três eletrodos.

O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl construído no próprio laboratório. Foi dada preferência a eletrodo de referência miniaturizado, adaptado no interior de ponteira de micropipeta automática, conforme descrito anteriormente [32]. O eletrodo auxiliar empregado era constituído de um tubo de aço inoxidável, retirado de uma agulha hipodérmica. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se, inicialmente, eletrodo de ouro obtido a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs) [33,34].

Os CD-Rs são constituídos por uma base de policarbonato sobre a qual é fixada uma camada orgânica fotossensível, onde ocorre o processo de gravação. Sobre este filme, é depositada, pelo processo de *sputtering*, uma fina camada de material refletor, que pode ser ouro, prata, ou outro metal, recoberta por dois filmes poliméricos para a proteção desse material metálico. A espessura da camada refletora varia entre 50 e 100 nm, sendo a área total do CD ao redor de 100 cm^2 [35].

A remoção do filme polimérico para acesso à camada de Au foi feita com HNO_3 concentrado, seguida do enxágüe com água para a remoção do material que restou na região atacada. Tiras de 1 cm de largura foram recortadas do CD-R e uma máscara de toner foi depositada sobre a superfície do eletrodo, conforme já descrito por Daniel [36], delimitando uma área de trabalho de 3 mm^2. Os eletrodos confeccionados foram ciclados entre 0 e 0,8 V *vs.* Ag/AgCl (v = 200 mV s^{-1}) em meio de ácido perclórico (0,1 mol L^{-1}) para a remoção de quaisquer impurezas da superfície. Realizou-se testes para a determinação de CH_2O por voltametria hidrodinâmica com os CD-trodos de Au preparados como descrito. Resultados pouco satisfatórios neste eletrodo conduziram à realização de experimentos com eletrodo de platina eletrodepositada sobre o ouro.

Conforme descrito por Matos [37] a modificação da superfície de Au foi feita por deposição eletroquímica de Pt a partir de uma solução de Pt(IV) 2 mmol L^{-1} (preparada a partir de K_2PtCl_6 em solução de HCl 5%), pH = 4,5, aplicando-se um potencial de –1,0 V por 900 s, sob agitação. A observação microscópica dos eletrodos depois da eletrodeposição mostrou depósito de platina uniforme, com uma superfície muito áspera. Os eletrodos modificados mostraram-se estáveis por ao menos 1 semana de trabalho, sob o uso intenso.

Com o eletrodo de Pt realizou-se teste para a determinação de CH_2O por voltametria hidrodinâmica avaliando-se o melhor eletrólito, pH de trabalho e faixa de varredura de potencial. Melhores resultados foram obtidos em eletrólito fosfato 0,1 mol L^{-1} com pH ajustado a 11 com NaOH. As varreduras foram feitas entre -0,5 e 0,5 V *vs.* Ag/AgCl.

Estabelecido o potencial de pico anódico (-0,2 V), medidas amperométricas em fluxo foram realizadas. O fluxo foi propelido com auxilio de uma bomba pneumática, avaliando-se a melhor vazão (de 0,1 a 1,0 mL min^{-1}) mediante injeção de solução 20 μmol L^{-1} de CH_2O. Um injetor comutador foi utilizado para a introdução das amostras no sistema utilizando-se alças de injeção de 25, 50,100 e 200 μL.

O uso de CD-Rs com filme de Au montado numa célula de fluxo laminar foi explorado com sucesso para a quantificação de uma série de analitos [38-41]. O esquema da célula de fluxo similar, utilizada nesse trabalho, pode ser visto na Figura 19. O dispositivo consiste em dois blocos de acrílico (4 x 3 x 2 cm), com uma “fatia” do CD-R (já com o filme polimérico removido e com depósito de Pt) prensado entre os mesmos. Acima do CD-R, é posicionado um espaçador flexível de borracha; o orifício central desse espaçador delimita a área efetiva do eletrodo Au/Pt.

No sistema em fluxo, o transporte das soluções é feito através de tubos de polietileno (1 mm), sendo os orifícios dos blocos de acrílico desse mesmo diâmetro.

Nesta célula, o volume delimitado pelo espaçador sobre o eletrodo de trabalho foi de 3,0 μL.

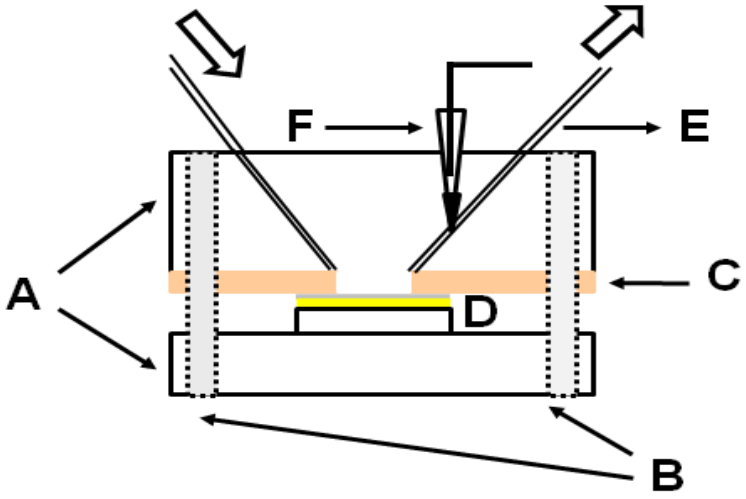


Figura 19: Célula em fluxo laminar para determinação amperométrica em fluxo de CH_2O. A) blocos de acrílico (4 x 3 x 2 cm); B) parafusos; C) espaçador de borracha; D) CD-R de filme de Au com Pt eletrodepositada; E) eletrodo auxiliar (agulha de aço); F) eletrodo de referência (Ag/AgCl).

Por questões de simplicidade, utilizou-se um sistema em fluxo de linha única para as medidas amperométricas, conforme pode ser verificado na Figura 20.

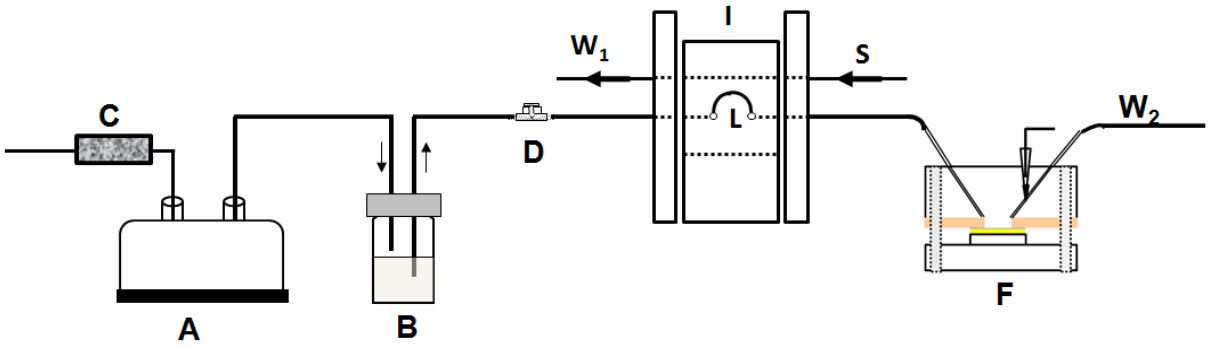


Figura 20: Sistema amperométrico em fluxo para a determinação de CH_2O. A) bomba pneumática; B) frasco contendo carregador tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH = 11); C) cartucho preenchido com carvão ativo; D) válvula do tipo agulha para controle da vazão de líquido; I) injetor comutador; L) alça de amostragem; S) entrada da amostra; F) cela amperométrica; W_1) e W_2) descartes.

3.9. Desenvolvimento de sistema portátil e compacto para coleta de H_2S em campo seguida da determinação por CE-C4D

Os excelentes resultados obtidos com o CMDS nos ensaios com atmosfera padrão de H_2S e o interesse em medidas de campo deste analito motivaram desenvolvimento de um sistema difusional compacto e portátil de amostragem para posterior determinação por CE-C4D em laboratório. Em substituição à propulsão de fase líquida por aplicação de pressão com bomba de ar (Figura 8), utilizou-se uma seringa de 1mL contendo a solução aceptora, acionada manualmente ao término da amostragem, de modo a deslocar o líquido exposto para um microtubo (*vial* de PCR). O ar amostrado foi aspirado através do CMDS com auxílio de uma pequena bomba de pistão com motor DC (5V), retirada de aparelho para medição de pressão arterial. A Figura 21 ilustra o sistema portátil de coleta utilizado na amostragem de H_2S, afora as pilhas e o regulador de tensão. Um conjunto de 8 pilhas alcalinas AA recarregáveis, ligadas em série proporcionavam tensão entre 10 e 12 V. Um regulador eletrônico de tensão (circuito integrado 7805) estabilizava em 5,0 V a tensão de saída para o motor da bomba. A espessura e o comprimento do tubo de conexão entre o CMDS e a bomba foi selecionado de forma a obter a vazão desejada (150 mL min^{-1}).

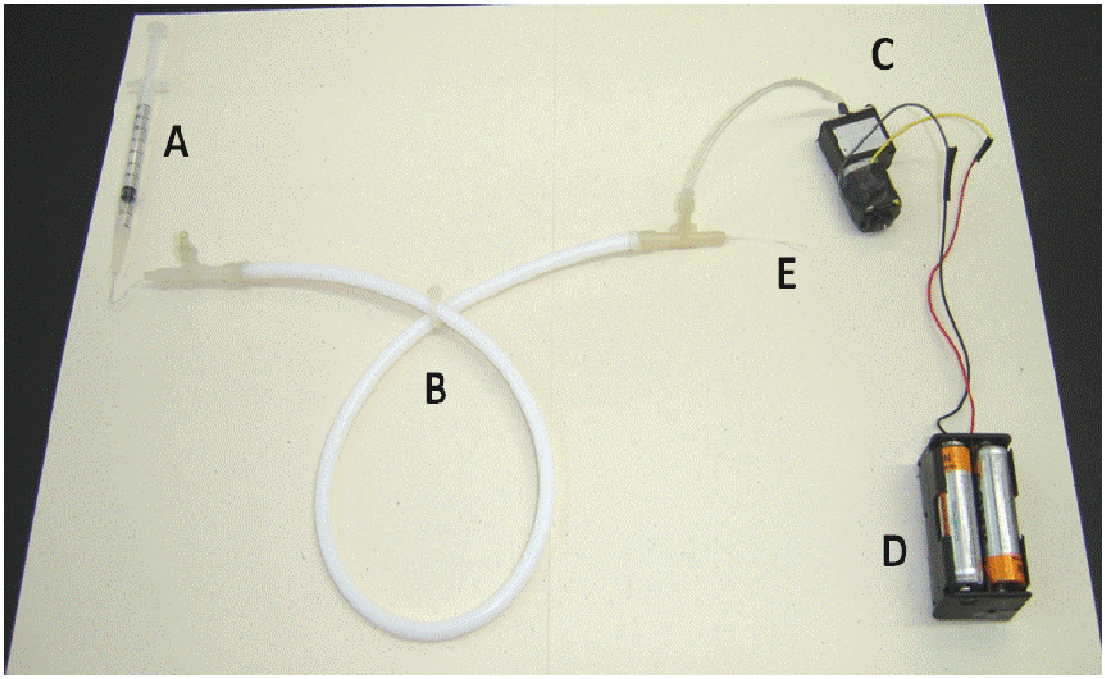


Figura 21: Sistema CMDS portátil para a coleta em campo A) seringa contendo solução aceptora de CHES/LiOH/ácido ascórbico; B) CMDS; C) bomba de pistão com motor DC; D) alimentação do motor – 8 pilhas AA; E) saída de solução, ejetada ao término da amostragem.

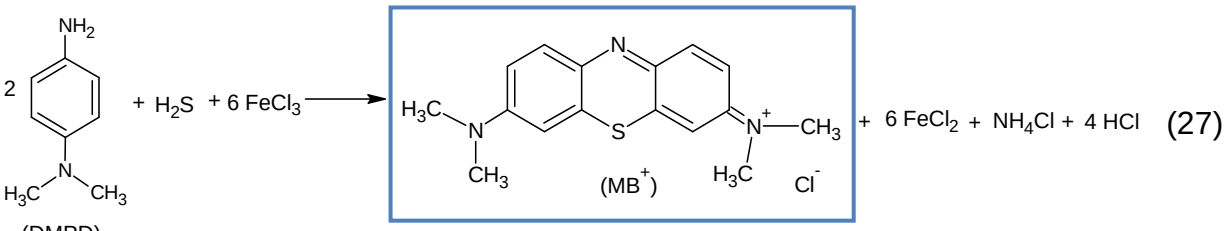
As amostragens de ar foram procedidas preenchendo o CMDS com solução 1 mmol L^{-1} de CHES, contendo 100 μmol L^{-1} de ascorbato (pH ajustado à 10 com LiOH). Após a coleta, a fase aceptora era recolhida em *vials* de 200 μL e estes eram armazenados em banho de gelo, para posterior estocagem em *freezer* em laboratório central até o momento da análise.

3.9.1. Comparação da metodologia desenvolvida para coleta e determinação de H_2S com método padrão baseado na amostragem em impinger seguida de determinação espectrofotométrica

Foram realizadas coletas de ar utilizando *impinger* contendo 5 mL de solução absorvedora alcalina (NaOH 0,1 mol L^{-1}) e uma pequena quantidade de acetato de

zinco (100 μmol L^{-1}) para a precipitação do sulfeto na forma de ZnS. Na forma de precipitado, o sulfeto fica protegido da oxidação pelo ar atmosférico. O ar amostrado foi borbulhado sobre a solução absorvedora a uma vazão de 200 mL min^{-1} (por 20 min) com auxílio da bomba de pistão, na qual foi adaptada um divisor de fluxo e outra válvula reguladora de vazão. As amostras coletadas foram estocadas em gelo e, quando não prontamente analisadas, armazenadas em *freezer*.

O método padrão utilizado para a detecção de sulfeto envolve a reação de N,N-dimetilfenil-1,4-diamina (DMPD), na presença de pequena quantidade de íons Fe^{3+}, com geração de uma tiazina heterocíclica de coloração azul, o Azul de Metileno (MB^+), conforme a reação [42]:



(27)

Azul de metileno

Os espectros foram registrados em espectrofotômetro *diode array* da Hewlett Parckard®, modelo 8452A, em 624 nm. O reagente colorimétrico foi preparado a partir de diluição das soluções de cloridrato de dimetil-p-fenilenodiamina e de $FeCl_3$ em uma solução 50 % (v/v) de H_2SO_4 mantido em banho de gelo. Os reagentes são estáveis por diversos meses quando mantidos sob refrigeração em frascos âmbar.

Para 5 mL da amostra coletada, utilizou-se 500 μL do reagente colorimétrico, conforme prescrito [43]. A solução fortemente ácida de p-fenilenodiamina e $FeCl_3$ provoca a dissolução do ZnS e produção de MB^+ (Equação 27). As medidas espectrofotométricas foram executadas 30 minutos após a adição de reagente. A análise deve ser realizada dentro de 24-26 h da coleta das amostras para evitar oxidação dos compostos. O limite de quantificação do método é de 3 μmol L^{-1} de sulfeto [44].

Os reagentes utilizados apresentavam grau analítico de pureza ou equivalente. As soluções foram preparadas com água deionizada (sistema Nanopure, Barnstead) e os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente.

3.10. Determinação de H_2S e alquil-mercaptanas por SPME – GC – FID

3.10.1. Amostragem da fase líquida coletada por CMDS com microextração em fase sólida (SPME) e determinação por cromatografia a gás com detecção por ionização com chama (GC-FID)

Os estudos foram realizados utilizando amostragem por SPME foram realizados com dispositivo de amostragem (Supelco, Pensilvânia, EUA) que consiste de um acionador (*holder*) de aço inoxidável e uma agulha-guia dentro da qual está inserida a fibra. No presente estudo utilizou-se uma fibra de 75 μm de Carboxen/ polidimetilsiloxano (Car/PDMS).

As determinações das amostras coletas por SPME foram realizadas em cromatógrafo à gás da Shimadzu (modelo GC-17A) equipado com detector por ionização com chama (*Flame Ionization Detector* - FID). A coluna utilizada foi Carbowax (30 m x 0,25 mm) e a temperatura da porta de injeção foi fixada em 210 ºC para a dessorção das espécies retidas na fibra de Car/PDMS. A temperatura da coluna, bem como do detector, foram mantidas em 90 ºC. A fase móvel utilizada foi $H_{2(g)}$ a uma vazão de 1 mL min^{-1}.

Após amostragem, a agulha-guia do dispositivo de SPME era rapidamente inserida na porta de injeção do GC-FID, split fixado em 1:1, e a fibra exposta por 20 s. Esse intervalo de tempo é requerido para que os analitos possam dessorver da

superfície da fibra e ser transportados para a coluna cromatográfica pelo gás de arraste.

3.10.2. Calibração do dispositivo de coleta SPME e determinação de compostos reduzidos de enxofre por GC-FID

Preparou-se soluções alcalinas hidroxialcoólicas (10% v/v de etanol em solução 1 mmol L^{-1} de NaOH) de HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$. De cada solução, 100 μL foram transferidos para frascos de vidro de 1,5 mL fechados com septo de silicone (referência 27531, Supelco, Pensilvânia, EUA). Os frascos foram mantidos à 30 ºC com auxilio de um banho termostático. A agulha-guia do dispositivo de SPME foi inserida nos frascos pelo septo e expondo-se a fibra à fase gasosa, já em equilíbrio com a líquida presente no frasco (*headspace*). O efeito do tempo de amostragem foi avaliado no intervalo de 0,5 a 30 min, utilizando os frascos com 20 μmol L^{-1} de cada analito. Como se verá na discussão, o tempo de 10 min de exposição foi considerado apropriado, sendo adotado na obtenção de curvas analíticas no intervalo de 5 a 200 μmol L^{-1}

Testes com potenciais interferentes comumente presentes na fase gasosa da atmosfera, a saber: formaldeído, acetaldeído, ácido carboxílicos de baixo peso molecular e acetona, também foram realizados sob as mesmas condições descritas.

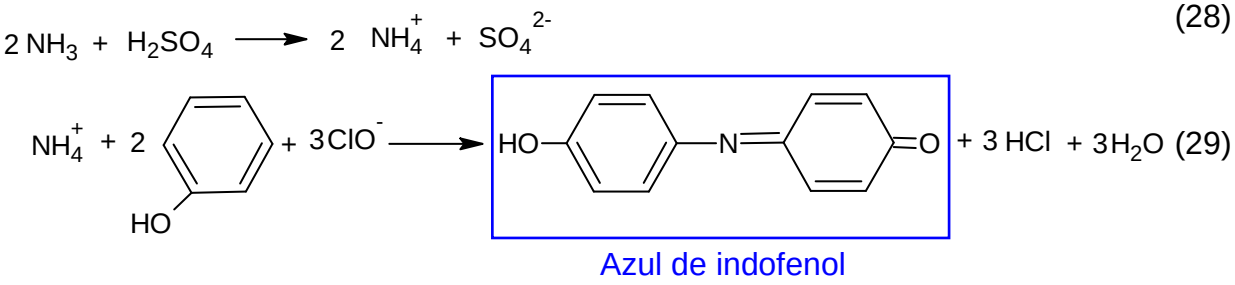
Amostras de ar foram coletadas no dispositvo CMDS portátil a cada 20 min no córrego do Pirajussara, conforme descrito na seção 3.9., por 3 horas consecutivas. Quando não prontamente analisadas, as soluções foram congeladas em *freezer* e descongeladas no momento da análise. Uma alíquota de 10 μL das amostras foi transferida para frascos de vidro de 1,5 mL com septo de silicone e submetidas a aquecimento de 30 ºC, por pelo menos 30 min, com auxílio de banho termostático.

Após esse período, amostragens por SPME com *headspace* foram procedidas de maneira análoga à dos padrões.

3.11. Determinação de NH_3 no ar através da coleta em CMDS seguida da determinação por CE-C4D e comparação com o método padrão baseado na reação de Berthelot

Após a coleta, as amostras foram injetadas hidrodinamicamente em capilar de sílica fundida, conforme descrito na seção 3.6.3. Um percurso de apenas 10 cm até o detector condutométrico é suficiente para a detecção do NH_4^+ quando se aplica um potencial de +20 kV. Éter-coroa 18-crown-6 foi adicionado ao eletrólito de corrida (20 mmol L^{-1} MES/His) na concentração de 2 mmol L^{-1} para verificar uma possível interferência referente ao pico do K^+ [43]. Contudo, os eletroferogramas não apresentaram sinal referente a outros cátions que não NH_4^+ o que se explica, pois as paredes do Oxyphan® retém o material particulado do ar, inclusive sais de potássio e sódio. Assim, esse aditivo pode ser dispensado em determinações de rotina. Aplicou-se o método descrito tanto para amostras sintéticas, obtidas por atmosfera padrão de NH_3, quanto em amostras reais, coletadas no IQ-USP.

Os resultados obtidos para concentração de NH_3 no ar pelo método de amostragem no CMDS e determinação por CE-C4D foram comparados aos obtidos pelo procedimento de referência para NH_4^+ baseado na coleta em frasco borbulhador contendo solução de ácido sulfúrico diluída (Equação 28) e a subsequente determinação colorimétrica pela reação de Berthelot (Equação 29). A reação de Berthelot [44] se dá entre amônia, fenol e hipoclorito, sendo conduzida em meio alcalino, na presença de nitroprussiato de sódio como catalisador:



Azul de indofenol

O reagente colorimétrico utilizado foi preparado a partir de uma solução 10 mmol L^{-1} de fenol em 50 % (v/v) de etanol P.A. e um meio oxidante alcalino composto por citrato de sódio, NaOH e hipoclorito de sódio. O oxidante foi preparado misturando-se 20 mL de uma solução alcalina 0,5 mol L^{-1} de citrato dissódico (pH ~12 ajustado com NaOH) a 5 mL de NaClO (~2,5 % v/v) previamente padronizado. No momento da análise, 1 mL de solução contendo pelo menos 1 µmol L^{-1} de NH_4^+ foram tratados com 1 mL de solução de fenol, 1 mL de solução de nitroprussiato de sódio dihidratado (10 mmol L^{-1}) e 2 mL do oxidante citrato de sódio alcalino. Após a adição dos reagentes, as amostras devem permanecer 30 min em repouso ao abrigo de luz antes das medições colorimétricas. As análises espectrofotométricas foram procedidas em equipamento *diode array* da Hewlett Parckard modelo 8452A, medindo-se a absorbância do composto formado em 624 nm.

A amostragem de amônia foi feita borbulhando-se ar em *impinger* contendo 5 mL de H_2SO_4 1 mmol L^{-1}, numa vazão de 1 L min^{-1} por 1 hora. As amostras foram armazenadas em *freezer* (-15 ºC) e descongeladas apenas no momento da análise.

Os reagentes utilizados apresentavam grau analítico de pureza ou equivalente. As soluções foram preparadas com água deionizada (sistema Nanopure, Barnstead) e os experimentos conduzidos à temperatura ambiente.

3.12. Sítios de amostragem

Todas as amostragens foram realizadas na RMSP. O clima da região se caracteriza por invernos amenos e secos e verões quentes e úmidos. A precipitação úmida é em torno de 1500 mm/ano, sendo mais intensa de outubro até fim de março (grande parte da primavera e todo o verão). Circunstâncias metereológicas adversas à dispersão dos poluentes ocorrem, com maior frequência no período de setembro a abril devido aos sistemas frontais que vêm do sul e de convecções tropicais. Esses fenômenos geram inversões térmicas nos níveis mais baixos da troposfera, resultando numa elevada concentração de poluentes e, consequentemente, uma baixa qualidade do ar [8].

3.12.1. Coleta de amostras reais de formaldeído, ácidos carboxílicos e amônia

A amostragem de formaldeído, ácidos carboxílicos e amônia foi feita no Instituto de Química da USP, localizado na Cidade Universitária, situada na área sudoeste da RMSP (latitude = -23,564º; a longitude = -46,726º). A principal fonte emissora de poluentes é a imensa frota de veículos automotores, estimada em cerca de 6 milhões de carros dentro da área metropolitana. O local da amostragem está a cerca de 2 km de uma avenida de 14 pistas com intenso tráfego de veículos pesados abastecidos com gasolina, diesel e etanol combustível. A amostragem ocorreu em sala limpa, desprovida de outras fontes emissoras, no edifício do Instituto de Química a, aproximadamente, 6 m acima do nível do solo.

3.12.2. Coleta de amostras reais de compostos reduzidos de enxofre

Amostragens de H_2S e de alquil-mercaptanas foram realizadas às margens de um trecho do córrego do Pirajussara que passa pelo campus da Universidade de São Paulo (latitude = -23,564º; a longitude = -46,714º). Com relação aos aspectos físicos, a bacia hidrográfica do córrego Pirajussara possui uma área de drenagem de 70,7 km^2, perfazendo cerca de 18 km da desembocadura no canal do rio Pinheiros, até as vertentes, junto ao divisor de águas da bacia do rio Embu-Mirim. Os últimos 7,3 Km do córrego passam inteiramente na região metropolitana de São Paulo. Este trecho encontra-se canalizado em galerias na sua maior parte (6,2 Km), com uma avenida de tráfego pesado localizada sobre ele. Ainda, segundo censo realizado em 2001, cerca de 90% de sua margem apresenta edificações, com predominância de habitações de baixa renda, com precário acesso ao saneamento básico. Quanto a este aspecto, assume principal importância a ocupação das áreas ribeirinhas. Essa ocupação resulta num aumento relativo das cargas de esgoto e principalmente de lixo lançadas no córrego e, consequentemente, expõe um contingente populacional expressivo a riscos de contaminação por agentes causadores de doenças de veiculação hídrica, quer nas condições normais do córrego, quer nos episódios de inundação, caso em que os riscos são maiores, tanto pelo contato direto com as águas poluídas, quanto pelo contato com o lodo que resta após as inundações. Além desses problemas, a má qualidade do ar pelo odor ocasionado por matéria orgânica em decomposição e pelo H_2S determinam uma complicada situação de saúde pública da população local [45].

4

Aperfeiçoamento de sistema de amostragem difusional contendo múltiplos filamentos microporosos de polipropileno – coleta de formaldeído e ácidos carboxílicos no ar seguida de determinação posterior por CE-C4D ou amperometria em fluxo

4.1. Estratégias para a coleta de poluentes gasosos utilizando amostradores difusionais com membrana

Segundo Mulder *et al* [46], uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva entre duas fases. Quando uma força é aplicada através da membrana, o transporte de matéria ocorre de uma fase (a doadora) para outra (a aceptora), gerando o que é denominado fluxo. Idealmente, um ou mais componentes de interesse são transferidos para a fase aceptora, enquanto todos os outros componentes permanecem retidos na fase doadora.

As separações por membrana podem ser classificadas dependendo do tipo de força determinante do fluxo [47]. Os processos mais importantes são baseados em diferença de: i) concentração entre a fase doadora e a aceptora (estabelecendo-se um fluxo de transporte molecular), ii) potencial elétrico, originando um transporte de carga, iii) pressão, criando um transporte de volume do âmago de uma solução ou de um gás. Usualmente, mais de uma dessas forças dirigentes está presente nos processos de separação com membranas, embora uma delas possa ser a determinante do fluxo.

Muitos trabalhos na literatura utilizam membranas sintéticas poliméricas como as de polipropileno [48], politetrafluoretileno (PTFE) [49], polisulfona [50] e celulose [51]. A amostragem de gases com essas membranas é baseada, principalmente, na exclusão por tamanho; moléculas pequenas permeiam através dos poros da membrana enquanto que as maiores, assim como material particulado, são barrados. Uma maior seletividade pode ser conseguida com membranas de troca iônica, positiva (Selemion®) ou negativamente carregadas (Nafion®). A separação por esses materiais não se dá apenas por exclusão de tamanho, mas também por

interação (e repulsão) eletrostática entre as espécies presentes na fase doadora e a carga da membrana.

O amostrador difusional mais simples, do tipo cilíndrico, consiste de uma membrana porosa, em forma tubular, montada concentricamente no interior de um segundo tubo, de material inerte e não permeável. Usualmente, a fase gasosa flui pelo interior do tubo poroso e o aceptor líquido flui pela face externa; quando a posição dos fluidos é invertida, a denominação de amostrador anular tem sido utilizada. Eventualmente, o fluxo de gás a ser amostrado é passado no interstício entre duas membranas porosas de diâmetros distintos, caso em que (tal como para *denuders*) a designação de amostrador anular concêntrico tem sido aplicada. A disponibilidade de membranas planas deu ensejo ao desenvolvimento do amostrador de placas paralelas [20]. Em qualquer caso, se a velocidade do gás e o interstício por onde este circula forem suficientemente pequenos, será estabelecido um fluxo laminar (número de Reynolds < 2300) [24].

A utilização de membranas (porosas, permeáveis ou semipermeáveis) na interface entre o fluxo doador (no caso, um gás) e o aceptor (fase líquida) apresenta vantagens, p.ex., frente aos *impingers*, por melhorar a relação área de contato/volume e evitar a formação de aerossóis no colapso das bolhas. Por outro lado, introduz uma barreira adicional a ser vencida por difusão ou permeação ao longo do gradiente de concentração (estabelecido entre a face externa e interna da membrana), o que pode introduzir um atraso no tempo de resposta do dispositivo.

Dessa forma, para melhorar a etapa de pré-concentração de um analito a ponto de se obter quantidade suficiente para a análise requerida, e alcançar elevada eficiência de coleta, deve-se encontrar uma solução de compromisso entre o tipo e a espessura da membrana, as dimensões dos poros, o diâmetro e comprimento dos tubos e a vazão dos fluidos. Deve-se considerar também que a coleta em diminutos

volumes de fase absorvente ocasiona uma maior pré-concentração da espécie presente na fase gasosa. Analitos mais solúveis em água (com constantes de Henry favoráveis) apresentam melhor eficiência de coleta. Entretanto pode-se lançar mão do deslocamento de equilíbrio químico da espécie absorvida (por exemplo, H_2S em HS^-) para auxiliar na fixação do analito em meio aquoso. A Tabela 2 mostra a constante de Henry para alguns compostos presentes na atmosfera à 25 ºC [52].

Tabela 2: Valores das constantes de Henry para alguns compostos comumente encontrados na atmosfera (t = 25 ºC) [52].

Composto	***Constante de Henry (mol L^{-1} atm^{-1})***
Dióxido de enxofre	1,24
Dióxido de nitrogênio	$1,2 \times 10^{-2}$
Ozônio	$1,1 \times 10^{-2}$
Peróxido de hidrogênio	7×10^{-4}
Formaldeído	6×10^{3}
Acetaldeído	15
Ácido fórmico	$5,53 \times 10^{3}$
Ácido acético	$5,50 \times 10^{3}$
Amônia	62
Ácido clorídrico	$2,5 \times 10^{3}$
Ácido nítrico	$2,1 \times 10^{5}$
Sulfeto de hidrogênio	$1,0 \times 10^{-1}$

4.2. Considerações gerais sobre compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular na atmosfera

Mudanças no caráter oxidante da atmosfera podem ser responsáveis por fenômenos como a formação de aerossóis, aumento da temperatura, desencadeando o efeito estufa, e aumento da concentração de ozônio troposférico [6]. Entre as principais transformações químicas que ocorrem na troposfera estão

aquelas relacionadas a espécies oxidantes emitidas, principalmente, por fontes antropogênicas.

Dentre os principais oxidantes da atmosfera, importância deve ser dada aos peróxidos. Já foi demonstrado que alta concentração de peróxido em material depositado causa destruição da superfície foliar exposta [53]. Na atmosfera, destaca-se, majoritariamente, a presença de peróxido de hidrogênio, H_2O_2, e, em concentrações menores, alguns peróxidos orgânicos como o metilhidroperóxido e hidroximetilhidroperóxido. Os peróxidos presentes na atmosfera não são emitidos diretamente por fontes naturais, mas são formados, essencialmente, por reações fotoquímicas na troposfera [54], tais como reações bimoleculares entre radicais hidroperoxil (OH_2•) gerados, principalmente, pela oxidação de alcenos iniciada por O_3 troposférico [55,56]. A relevância do H_2O_2 reside no fato de ser um importante foto-oxidante nas etapas de acidificação da atmosfera. Acredita-se que o H_2O_2 possa ser utilizado como marcador dos processos fotoquímicos que ocorrem na troposfera [6].

Muitas outras espécies também são responsáveis pelo aumento do caráter ácido da atmosfera. Em trabalho publicado no grupo do orientador deste projeto [57], destaca-se a importância de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na acidez total da fase líquida (chuva) coletada na RMSP.

A presença de compostos carbonílicos na atmosfera é atribuída tanto a emissões primárias quanto à formação através de reações fotoquímicas (emissão secundária). As fontes naturais de compostos carbonílicos de menor impacto são as emissões biogênicas de plantas e de alguns insetos, sendo as queimadas a de maior relevância. Como fontes antropogênicas de compostos carbonílicos, destacam-se vários tipos de atividades industriais (petroquímica, plásticos, tintas e vernizes entre outras) e por veículos automotores [58].

O uso de etanol na elevada (e crescente) frota veicular incrementa a emissão e/ou formação fotoquímica de compostos carbonílicos na atmosfera, principalmente de formaldeído, acetaldeído e acetona, bem como de ácidos carboxílicos como o fórmico e o acético.

Trabalhos publicados na literatura demonstram que o formaldeído (CH_2O) é o composto carbonílico predominante na atmosfera dos grandes centros urbanos [12], emitido principalmente por veículos automotores. O CH_2O participa de várias reações, tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa da atmosfera. Favorecido pela solubilidade e pela elevada constante de Henry (6×10^3 mol L^{-1} atm^{-1}, t = 25 ℃), o formaldeído é encontrado na fase líquida da atmosfera em concentrações mais significativas que o acetaldeído, podendo ser oxidado a ácido fórmico [2] ou alterar a acidez da água de chuva ao interagir com o HSO_3^-, decorrente da solubilização do SO_2, formando o ácido hidroximetanosulfônico, um ácido forte e resistente à oxidação por H_2O_2. Entretanto, para as metrópoles brasileiras, o cenário é um pouco diferente; são observadas elevadas concentrações de acetaldeído (C_2H_4O) no ar em decorrência do uso extensivo de etanol e de gasolina, contendo em média 24% de álcool, como combustíveis [12,13]. A reação de C_2H_4O com radicais $OH^{\bullet}$ presentes na atmosfera ocasiona a formação do radical peroxiacetil que, ao reagir com NO_2, gera o nitrato de peroxiacetila (PAN) [13], considerado um agente irritante do trato respiratório, fitotóxico e de elevado potencial mutagênico [14].

Devido à sua elevada toxicidade, uma grande variedade de métodos foi desenvolvida para a determinação de formaldeído na fase gasosa da atmosfera [59-61]. Técnicas de medida *in situ*, utilizando diodo laser de tunelamento [62] e espectroscopia de fluorescência induzida por laser [63] são bastante seletivas, não destrutivas e quantitativas. Entretanto, requerem longos caminhos ópticos e instrumentação de alto custo, o que restringe estudos de campo [64]. Dessa forma,

as metodologias clássicas de análises baseadas na amostragem seguida de avaliação química ainda são amplamente utilizadas para estudos da composição atmosférica e ganharam uma série de aperfeiçoamentos nas últimas décadas dada a sua grande versatilidade para implementação [20].

Diversos métodos para a análise de compostos carbonílicos no ar podem ser encontrados na literatura, sendo que a maioria utiliza amostradores impregnados com soluções reativas [65]. As técnicas colorimétricas são bastante simples e populares, como os métodos do ácido cromotrópico e da pararosanilina. O método envolvendo o ácido cromotrópico baseia-se na formação de uma cor violeta por reação entre o formaldeído e o ácido 4,5-dihidroxinaftaleno-2,7-dissulfônico. A amostragem é feita em *impinger* contendo solução reagente (solução de bissulfito em água), residindo seu maior problema na sensibilidade, o que requer altos tempos de amostragem [66]. Por outro lado, o método da pararosanilina apresenta uma série de interferentes como o acetaldeído, acroleína e outras espécies capazes de reagir com o HSO_3^- formando adutos [67].

Técnicas que utilizam detecção por fluorescência para formaldeído apresentam elevada seletividade e se baseiam em reações bastante específicas como a de Hantzsch que ocorre entre acetilacetona, amônia e formaldeído, formando como produto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina [68, 69]. Outro método fluorimétrico de elevada sensibilidade (detecção na faixa de ppt) recorre à reação de 1,3-ciclohexadiona com formaldeído [70].

Atualmente, o método mais utilizado na determinação de compostos carbonílicos na fase gasosa da atmosfera é o que combina a coleta em cartuchos preenchidos por sílica gel (ou C18) funcionalizada com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) seguida da determinação por cromatografia liquida de alta eficiência (HPLC) [71]. Apesar de bastante sensível, esse método não funciona apropriadamente

quando a umidade do ar é muito alta e também não é isento de interferentes, sendo fortemente recomendado o uso de filtros para ozônio. O filtro usual contém KI, que é oxidado a iodo pelo ozônio, havendo, contudo, indicações de que o I_2 reage com certos compostos orgânicos durante a amostragem [72]. Além disso, a manipulação de hidrazinas, de elevado potencial carcinogênico, apresenta-se como outro problema dessa metodologia.

Os ácidos acético e fórmico são diretamente emitidos para a atmosfera por fontes antropogênicas (queima de combustíveis fósseis, queimadas e incineração de matéria orgânica), naturais (biossíntese de bactérias, fungos, insetos e plantas) e por reações fotoquímicas de poluentes primários, envolvendo a ozonólise de alcenos ou a oxidação de aldeídos por radicais OH_2•. Essas espécies são comumente encontradas na chuva, nuvens, neblina e orvalho.

Na literatura, há diversos métodos descritos para a coleta, estocagem e determinação desses ácidos carboxílicos de baixo peso molecular [73]. Por apresentar boa sensibilidade e seletividade, a cromatografia de íons (IC) com detecção condutométrica tem sido a técnica mais utilizada para a determinação desses ácidos orgânicos presentes na atmosfera [4].

Para a determinação de ácidos carboxílicos de alto e baixo peso molecular, pode-se recorrer às técnicas de cromatografia a gás ou líquido, ambas requerendo etapa prévia de derivatização [74]. A eletroforese capilar (CE) se apresenta como uma técnica alternativa para a determinação de ácidos orgânicos na atmosfera. Alguns trabalhos comparativos entre CE e IC foram realizados e encontram-se disponíveis na literatura [75].

4.3. Avaliação do sistema de coleta difusional com feixe de capilares microporosos de polipropileno

A eficiência ideal de um coletor é a de 100%, ou próximo disso, pois, nesta condição, o rendimento da coleta é menos influenciado por pequenas modificações em parâmetros experimentais como temperatura, vazões ou condição da membrana [20].

As características da membrana selecionada para a presente pesquisa (Oxyphan®) são particularmente favoráveis à eficiente absorção de gases por proporcionar elevada razão entre área de líquido exposta à fase gasosa nos microporos e volume de líquido contido no filamento. Coletas utilizando atmosfera padrão de CH_3COOH (emissão de 6,0 μg min^{-1}) foram realizadas variando-se o comprimento do tubo externo de Teflon, bem como o número de filamentos constituintes do feixe de capilares de forma a avaliar a melhor relação área superficial/eficiência de coleta. As amostras coletadas foram analisadas por CE-C4D. A Figura 21 ilustra o gráfico da área total do feixe, dada por $2\pi LRn$ (L = comprimento do feixe; R = raio do filamento de Oxyphan, estimado em 190 μm; n = número de filamentos que compõem o feixe), em função da eficiência de coleta conseguida em um fluxo de gás de 350 mL min^{-1}. A vazão do líquido coletor (água deionizada) foi fixada em 15 μL min^{-1}. A área total corresponde à soma da área geométrica externa de todos os tubos de polipropileno (e não à área interna dos tubos, 26% menor, ou à área dos poros, estimada em 50% da área da membrana).

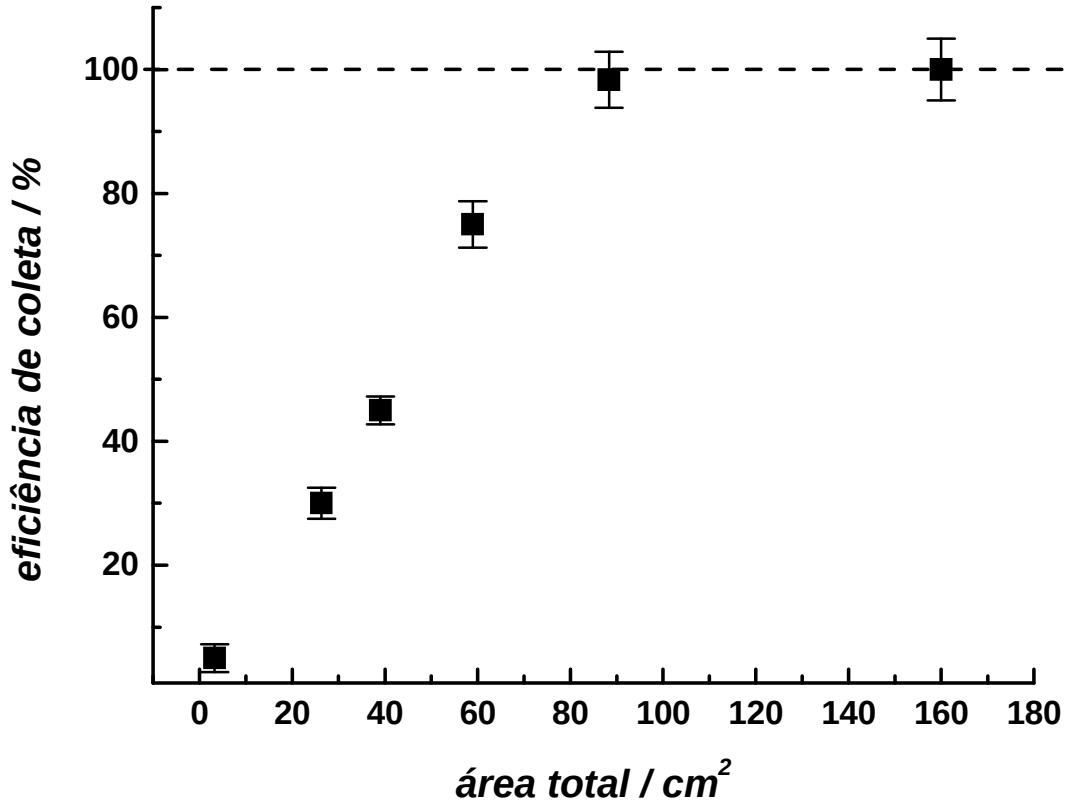


Figura 21: Avaliação da eficiência de coleta com a área superficial do Oxyphan®. Coleta de CH_3COOH a 350 mL min^{-1} e vazão (em contra-fluxo) do líquido coletor de 15 μL min^{-1}. Os desvios padrão são referentes à triplicata das coletas das amostras seguida de análise por CE-C4D.

Observa-se o crescimento linear da eficiência de coleta, ao menos, até a área de 60 cm^2, na qual a eficiência alcança 75%. Em seguida, a eficiência tende assintoticamente ao valor de 100%, ou seja, para área superior a 100 cm^2, mantidos os demais parâmetros de coleta, entra-se numa região em que o analito é removido quantitativamente do fluxo gasoso (a área de 100 cm^2 corresponde, aproximadamente, a um feixe de 20 filamentos de 50 cm).

O fator de pré-concentração para um sistema difusional de coleta deve ser elevado, uma vez que as espécies de interesse neste estudo apresentam-se em baixas concentrações na fase gasosa da atmosfera e o limite de detecção da CE-

C4D não alcança 1 x 10^{-6} mol L^{-1}. A concentração do analito na fase aceptora (C_{acep}) pode ser calculada por:

$$C_{acep} = \frac{Q}{V_{acep}}; \quad (1)$$

onde Q é o número de mols do analito de interesse, presente na fase doadora, e V_{acep} é o volume de fase aceptora contido no feixe de filamentos de Oxyphan®, estimado em 600 μL.

Elevação do fluxo de gás amostrado é vantajosa por reduzir o tempo de amostragem requerido para alcançar certo fator de pré-concentração. A Figura 22 mostra a eficiência de coleta para um dispositivo contendo 20 filamentos de Oxyphan®, de 50 cm de comprimento, variando-se a vazão de gás da atmosfera padrão de CH_3COOH entre 50 e 500 mL min^{-1}. A vazão da solução aceptora foi mantida em 15 μL min^{-1}.

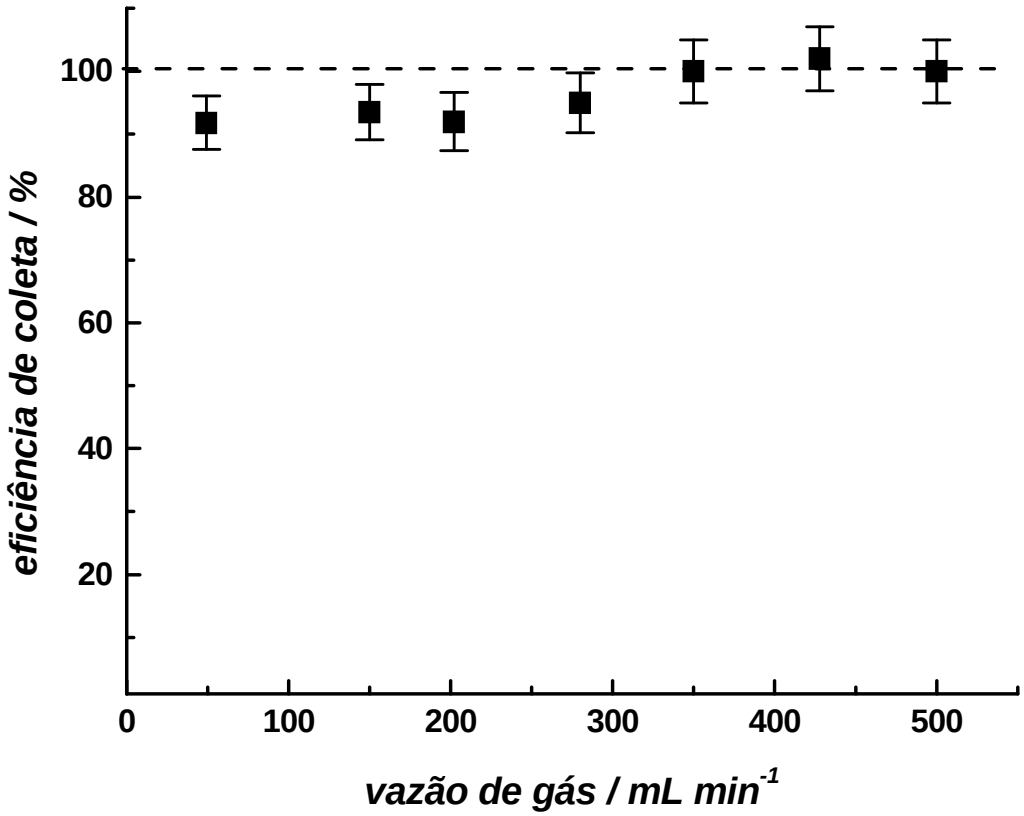


Figura 22: Avaliação da eficiência de coleta com a vazão do gás de coleta. Coleta de CH_3COOH em dispositivo contendo 20 filamentos de Oxyphan® de 50 cm cada e vazão do líquido aceptor de 15 μL min^{-1}.

Pode-se verificar que a eficiência de coleta se manteve elevada (95 ± 5%) por toda a faixa de vazão explorada (50 a 500 mL min^{-1}). A evaporação de água do fluxo aceptor através dos poros da membrana durante a amostragem deve ser avaliada, pois pode não ser desprezível em vazões altas e umidade relativa do ar baixa. A determinação da perda de água se fez por pesagem do líquido aceptor coletado sob vazão de ar nula ou nominal. Para umidade relativa de 60%, temperatura de 25ºC, vazão de ar de 500 mL min^{-1} e de aceptor de 15 μL min^{-1} determinou-se evaporação de aproximadamente 5% do aceptor durante a amostragem. A correção se torna expressiva com a redução da umidade relativa e aumento da temperatura. Em aplicações de rotina, poder-se-ia evitar a correção por pesagem anotando a

temperatura e a umidade durante cada amostagem e aplicando correção por equação com parâmetros ajustados empiricamente.

4.4. Determinação de CH_2O, CH_3COOH e HCOOH na fase gasosa da atmosfera através de coleta em dispositivo difusional com múltiplos filamentos e determinação posterior por CE-C4D

Conforme já demonstrado em trabalho anterior [23], a metodologia de coleta em dispositivo difusional com múltiplos filamentos de Oxyphan® seguida de determinação por CE-C4D é efetiva para a determinação de CH_2O e ácidos acético e fórmico na fase gasosa da atmosfera. A Figura 23 ilustra eletroferograma registrado para solução padrão contendo 50 μmol L^{-1} de $HCOO^-$, HMS^- e CH_3COO^-. Destaca-se a boa resolução conseguida nas análises e os tempos relativamente curtos (cerca de 5 min).

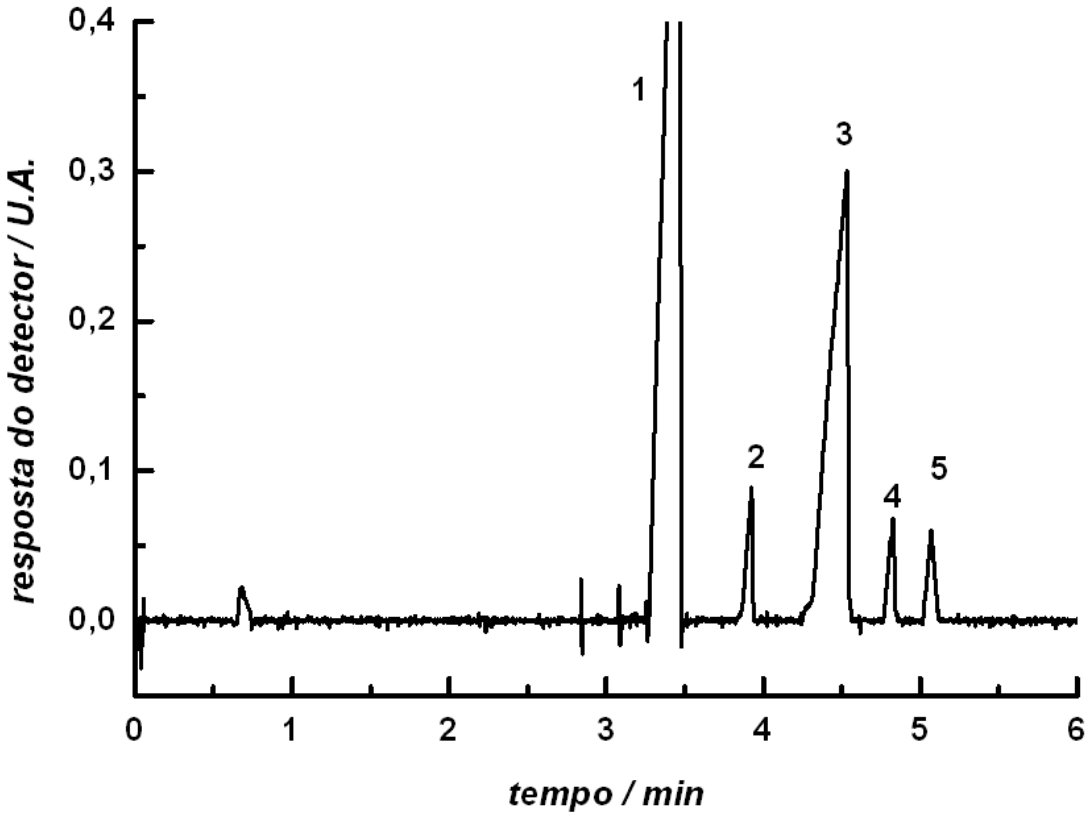
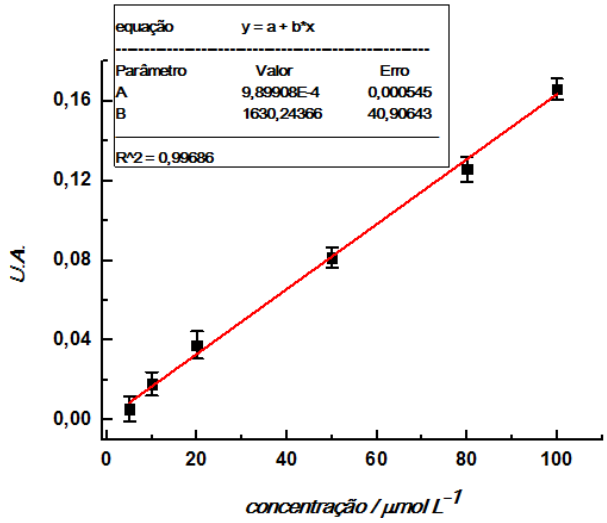


Figura 23: Eletroferograma de solução padrão. Sinais: 1) HCl 500 μmol L^{-1} + SO_4^{2-}; 2) formiato 50 μmol L^{-1}; 3) HSO_3^- 500 μmol L^{-1}; 4) formaldeído (HMS^-) 50 μmol L^{-1}; 5) acetato 50 μmol L^{-1}. Eletrólito de corrida 20 mmol L^{-1} MES/His contendo 0,2 mmol L^{-1} de CTAB. Parâmetros eletroforéticos: capilar de síilica (60 cm x 75 μm D.I.), potencial -25 kV, injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s), freqüência do detector condutométrico 550 kHz.

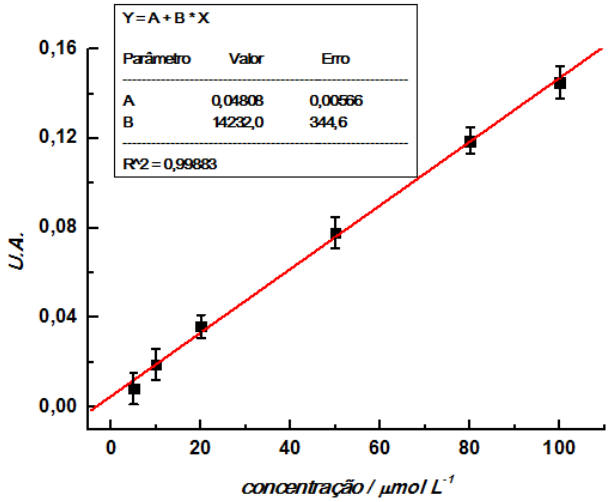
Nessas condições de trabalho, as curvas de calibração para as espécies analisadas apresentaram excelente linearidade na faixa de concentração de interesse (soluções aquosas contendo de 5 a 100 μmol L^{-1} de acetato, formiato ou HMS), como mostra a Figura 24.

O limite de detecção foi calculado pela razão $LD = 3\frac{\delta branco}{inclinação}$ obtida para as curvas e o de quantificação $LQ = 5\frac{\delta branco}{inclinação}$. Os limites de detecção para ácido fórmico, ácido acético e formaldeído (HMS^-), em fase líquida, foram estimados em 1,0, 1,5 e 1,2 μmol L^{-1} respectivamente. Tais valores correspondem à presença de 1,3 μg m^{-3} de HCOOH, 3,0 μg m^{-3} de CH_3COOH e 1,0 μg m^{-3} de CH_2O no ar.

A)



B)



C)

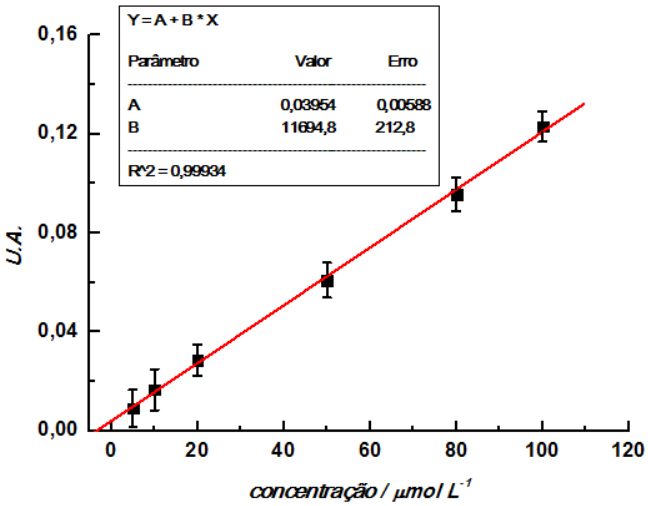


Figura 24: Curvas de calibração para determinação de A) ácido fórmico; B) formaldeído (HMS^-); C) ácido acético. Condições de determinação por CE-C4D descritas na *Figura* 23. Os DPRs correspondem à injeção dos padrões em triplicata.

A figura 25 ilustra um eletroferograma obtido para amostra de ar coletada em 26/02/07. As concentrações de $HCOO^-$, HMS^- e CH_3COO^- em fase líquida retornadas para injeção das amostras em triplicata foram (34,4 ± 2,7) μmol L^{-1}, (26,5 ± 3,0) μmol L^{-1} e (28,7 ± 1,9) μmol L^{-1}, respectivamente. Essas concentrações equivalem à presença de (44,7 ± 3,5) μg m^{-3} de HCOOH, (22,1 ± 2,5) μg m^{-3} de CH_2O e (57,4 ± 3,8) μg m^{-3} de CH_3COOH no ar.

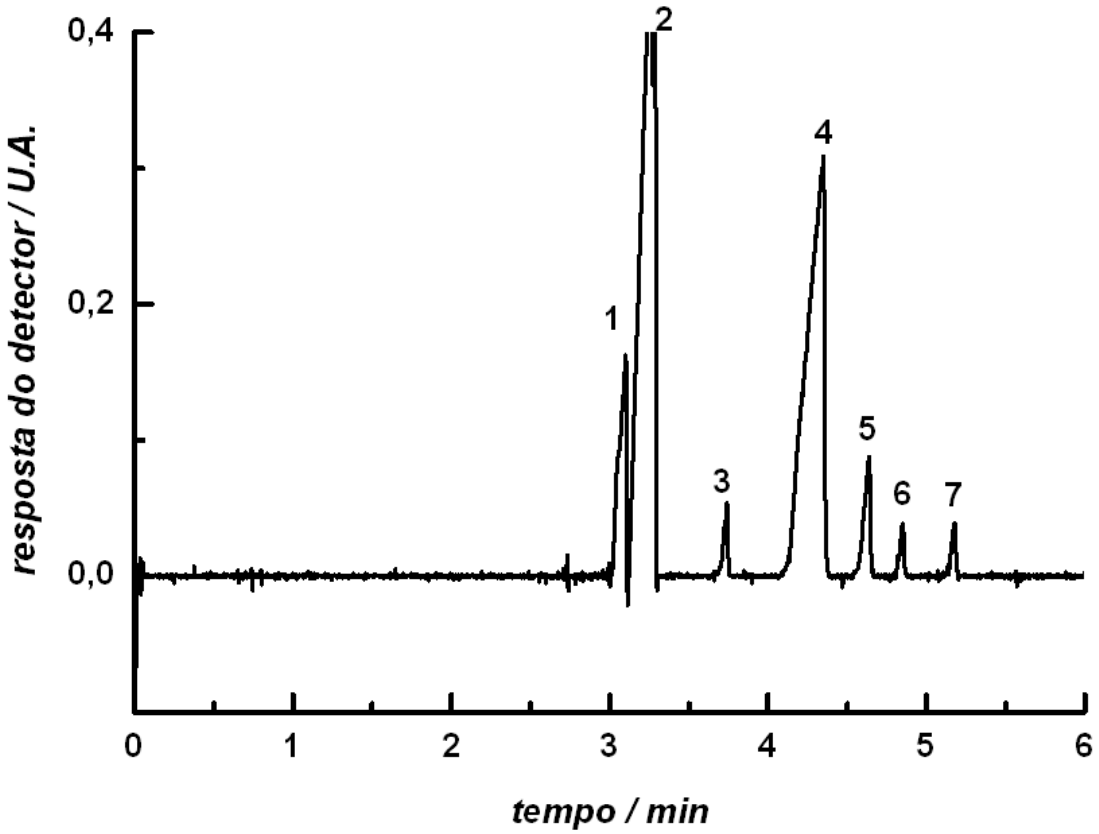


Figura 25: Eletroferograma de amostra de ar coletada em 26/02/07 em coletor com múltiplos filamentos de Oxyphan® seguida da determinação por CE-C4D. Condições de determinação: Coleta de ar em água deionizada (vazão de 15 μL min^{-1}) por 1 h a uma vazão de ar de 350 mL min^{-1}. Sinais registrados na CE-C4D: 1) Cl^-; 2) SO_4^{2-}; 3) $HCOO^-$; 4) HSO_3^-; 5) HMS^-; 6) CH_3COO^-; 7) pico não identificado. Eletrólito de corrida 20 mmol L^{-1} MES/His contendo 0,2 mmol L^{-1} de CTAB. Parâmetros eletroforéticos: capilar de síilica (60 cm x 75 μm D.I.), potencial -25 kV, injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s), freqüência do detector condutométrico 550 kHz.

A respeito da preservação da amostra o procedimento de refrigeração dos *vials* durante a coleta e o posterior armazenamento em *freezer* não ocasionou perdas significativas (>5%) no sinal eletroforético para os ânions de ácidos carboxílicos e HMS^-.

4.5. Comparação entre a metodologia proposta e a determinação de CH_2O por amostragem em cartuchos (DNPH) seguida da análise por HPLC

Um ciclo de amostragens, realizado em 26/02/07, foi utilizado para avaliar a metodologia analítica proposta para coleta e determinação de CH_2O. Amostras de ar foram coletadas por períodos de 1h em dispositivo difusional contendo feixe de membranas de polipropileno e quantificadas, posteriormente, por CE-C4D. Simultaneamente, as amostras de ar foram coletadas em cartuchos de sílica contendo DNPH por períodos de 2h e determinadas por HPLC após eluição com acetonitrila. A Figura 26 ilustra um cromatograma obtido para uma das amostras coletadas, destacando o sinal referente ao CH_2O – DNPH.

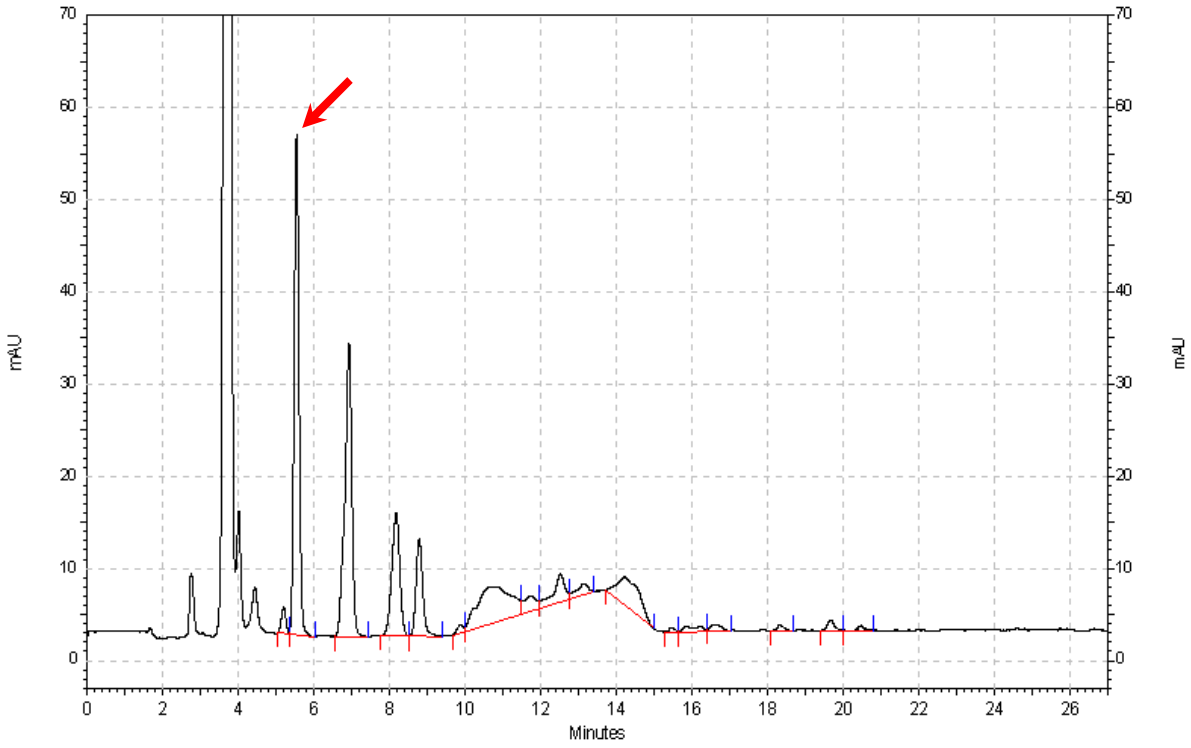


Figura 26: Cromatograma de amostra de ar coletada em 26/02/07 em cartuchos de sílica-DNPH. Fase móvel: 70% acetonitrila, 30%THF, vazão: 2 L min^{-1}; fase estacionária: coluna Supercosil® LC18 (25 cm x 4,6 mm). O pico assinalado correspondente à CH_2O-DNPH. Concentração de CH_2O estimada em (16,3 ± 0,6) µmol L^{-1}, o que corresponde à (10,2 ± 0,1) µg m^{-3} da espécie no ar.

A Figura 27 ilustra a correlação entre as concentrações de formaldeído determinadas pelos dois métodos. Para facilitar a comparação, os resultados obtidos por CE-C4D foram traçados a cada duas horas como médias das duas medidas consecutivas de uma hora.

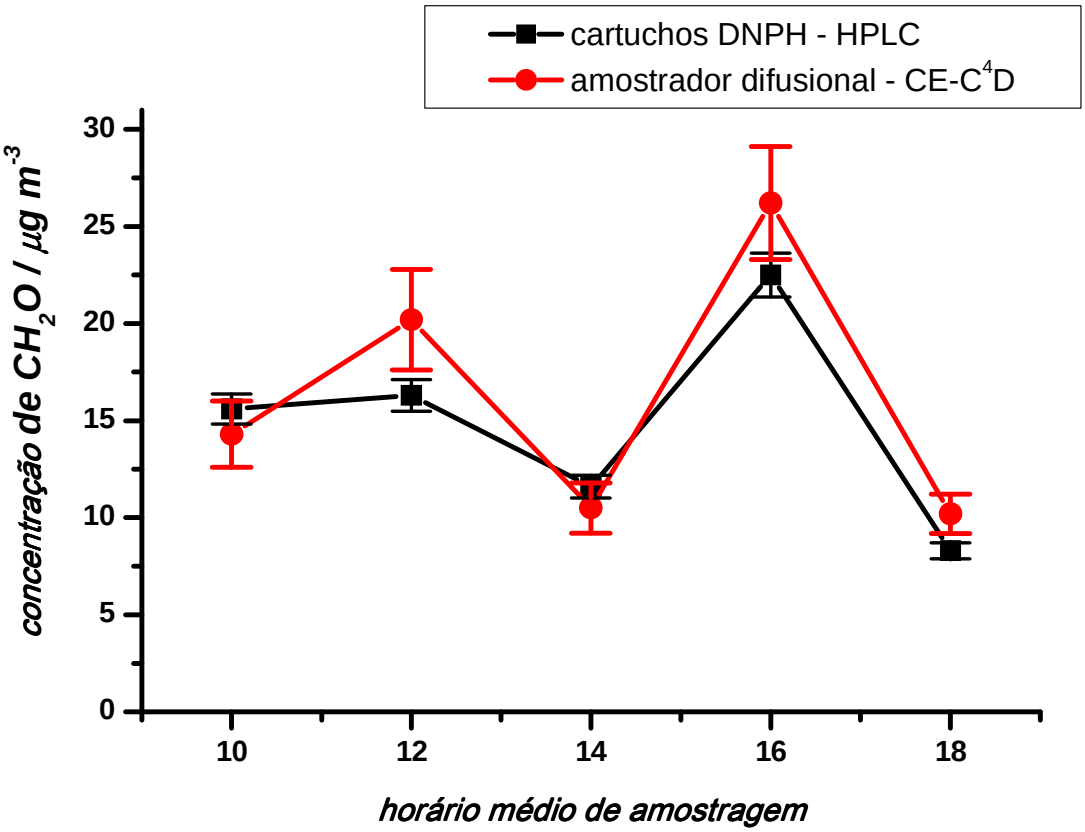


Figura 27: Correlação entre as concentrações de CH_2O em amostras de ar coletadas em 26/02/07 determinadas por coleta com dispositivo difusional de múltiplos filamentos seguida de determinação por CE-C4D e coleta em cartuchos de sílica impregnada com DNPH e posterior análise por HPLC.

Os perfis da concentração obtidos para CH_2O pela metodologia de coleta em amostrador difusional seguida de análise por CE-C4D são compatíveis com os aqueles observados pela determinação em cartuchos contendo DNPH e análise por HPLC. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as replicatas das duas metodologias, considerando um intervalo de confiança de 95%. O desvio padrão relativo médio entre os resultados obtidos pelas duas técnicas foi estimado em 15%. A Tabela 3 ilustra as figuras de mérito das metodologias de coleta e determinação empregadas na análise de CH_2O no ar atmosférico.

Tabela 3: Figuras de mérito dos métodos de coleta e determinação de CH_2O utilizados no presente estudo.

Parâmetro		***Coletor difusional – CE-C^4D***	***Cartucho DNPH – HPLC***
Limite de detecção em fase líquida (μmol L^{-1})		1,2	< 0,01
Limite de detecção em fase gasosa (μg m^{-3})		1,0	< 0,01
Tempo gasto por análise	**coleta**	~1h	~ 2h
	determinação	6 min	6 min
Volume de amostra por determinação		< 1 μL	10 μL
Volume de resíduo gerado por determinação		< 10 μL	~ 15 mL (acetonitrila + THF)
Potencialidade de análise simultânea de outras espécies		✓ ácidos orgânicos e íons inorgânicos	✓ outros aldeídos e cetonas

Ressalta-se que mesmo sob condição de precipitação atmosférica, a amostragem de ar saturado de umidade utilizando tubos microporosos de polipropileno pode ser satisfatória, o mesmo não ocorrendo quando se faz uso dos cartuchos impregnados com DNPH.

4.6. Desenvolvimento de método para determinação amperométrica em fluxo de formaldeído

Investigou-se o melhor eletrólito para a determinação eletroquímica de CH_2O em CD-trodos de Au. Apenas em meio alcalino foi possível observar um sinal de oxidação dessa espécie sobre a superfície do eletrodo. Nessas condições, a desprotonação do metilenoglicol se dá segundo a equação:

$$H_2C(OH)_2 \leftrightarrows H_2C(OH)O^- + H^+ \qquad pK_a = 12,5 \qquad (30)$$

A oxidação do ânion metilenoglicolato ($H_2C(OH)O^-$) é acompanhada de desprendimento de $H_{2(g)}$, segundo a equação [76]:

$$2\ H_2C(OH)O^- + 2OH^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HCOO^- + 2H_2O + 2e^- \quad (31)$$

$$HCOO^- \rightarrow CO_2 + H^+ + e^- \quad (32)$$

Os estudos eletroquímicos seguintes foram realizados em eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH ajustado para 10 com NaOH, inicialmente, em eletrodo de ouro (ativado por ciclagem em $HClO_4$). A Figura 28 ilustra um voltamograma obtido para solução 5 mmol L^{-1} de formaldeído (velocidade de varredura = 50 mV s^{-1}).

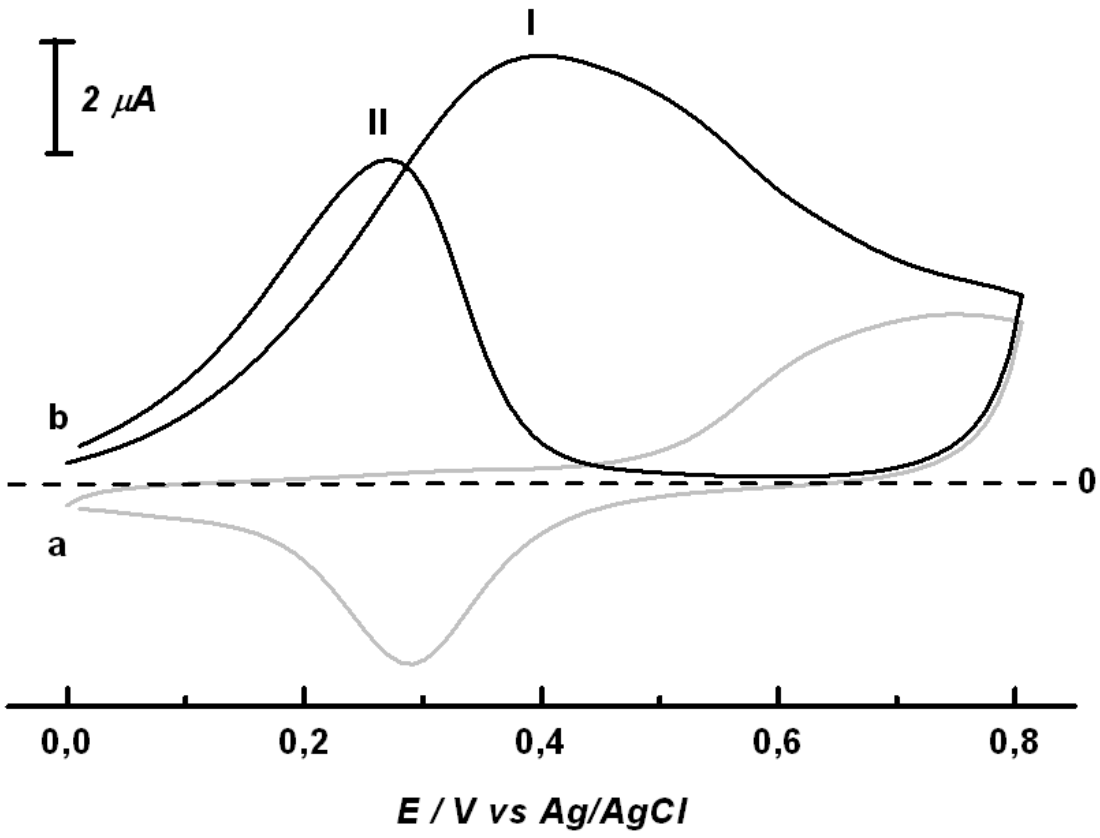


Figura 28: Voltamograma cíclico de CH_2O em eletrodo de Au. Eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 10. Velocidade de varredura = 50 mV / s. I) sinal anódico em 0,4 V na varredura positiva; II) sinal anódico em 0,25 V na varredura reversa. a) branco eletrólito fosfato 0,1 mol L^{-1}; b) solução 5 mmol L^{-1} de CH_2O.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos variando-se a velocidade de varredura de 10 a 200 mV s^{-1}. O registro dos sinais obtidos para solução 1 mmol L^{-1} de formaldeído, varrendo-se o potencial de 0,0 à 0,8 V vs. Ag/AgCl, pode ser verificado na Figura 29.

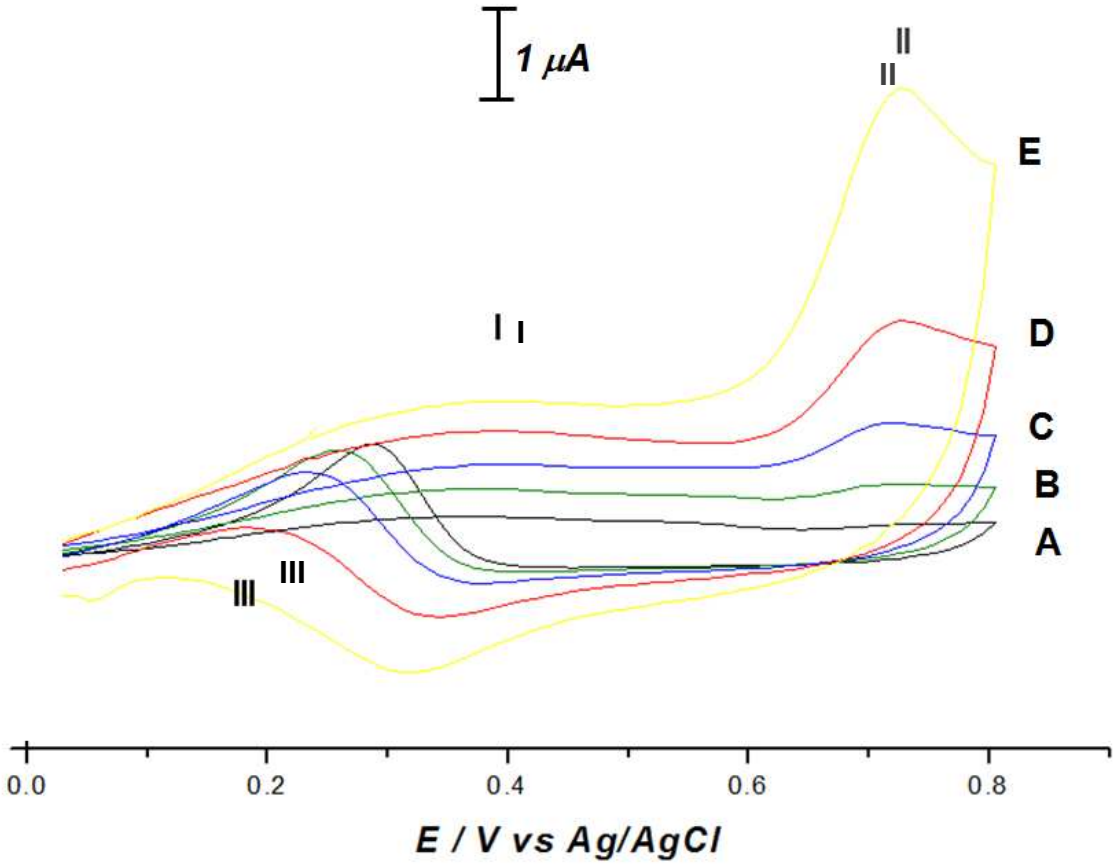


Figura 29: Voltamogramas cíclicos de solução 1 mmol L^{-1} de CH_2O variando a velocidade de varredura sobre eletrodo de Au. A) 10 mV s^{-1}, B) 25 mV s^{-1}, C) 50 mV s^{-1}, D) 100 mV s^{-1}, E) 200 mV s^{-1}. Eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 10.

Observa-se nos voltamogramas iniciados em 0 V *vs.* Ag/AgCl uma subida gradual da corrente anódica até ser alcançado um patamar ao redor de 0,4 V (pico I). Na varredura reversa, se observa corrente catódica baixa e um pico de oxidação ao redor de 0,3 V (pico III). Segundo descrito por Bick & Griffith [76], o mecanismo de oxidação do CH_2O se dá por duas vias – pela oxidação direta do CH_2O ainda presente no sistema e pela oxidação do metilenoglicol (Equação 29).

O sinal registrado em 0,7 V (pico II) corresponde à oxidação do formaldeído pelo óxido de ouro formado na superfície. Segundo descrito por Beltowska [77], a exposição prolongada do filme de Au a uma solução de formaldeído ocasiona a formação de um óxido que passiva a superfície do eletrodo, mesmo com limpeza eletroquímica subseqüente. Essa passivação da superfície de ouro impossibilita estudos prolongados envolvendo a oxidação do formaldeído. Além disso, a sensibilidade encontrada foi aquém da requerida para a determinação de CH_2O em fase gasosa, mesmo após acumulação em amostradores com elevada capacidade de pré-concentração.

Uma mudança no potencial inicial de 0 para -0,1 ou -0,4 V não modifica o restante do voltamograma. Variação do potencial de reversão entre 0,8 e 1,1 V tampouco causa mudanças significativas da curva registrada durante a varredura no sentido negativo do potencial.

Um aumento na concentração do eletrólito fosfato pH = 10 de 0,1 mol L^{-1} para 1 mol L^{-1} não alterou os parâmetros de pico do formaldeído.

Os estudos voltamétricos subsequentes foram realizados à uma velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} em eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 10. Adições de CH_2O foram realizadas a fim de verificar a linearidade da resposta da corrente de pico. A Figura 30 ilustra a resposta obtido para adições de 1 a 4 mmol L^{-1} de formaldeído.

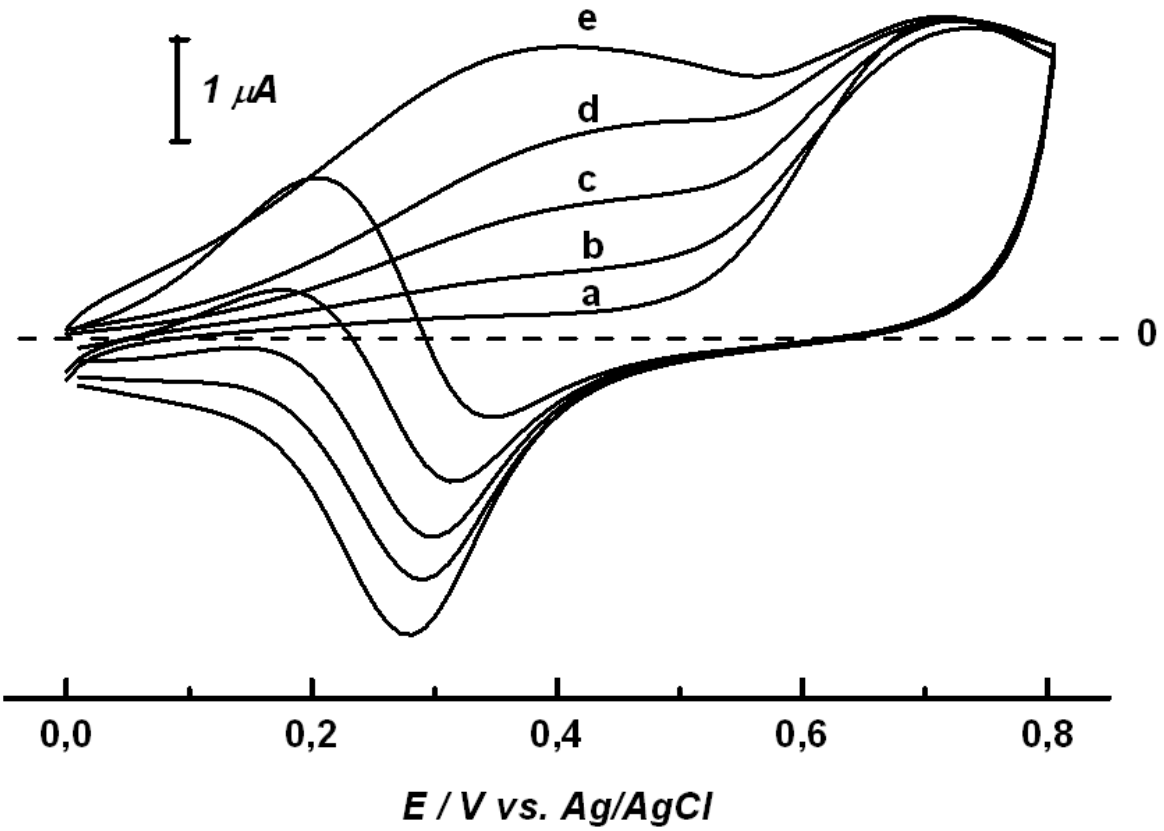


Figura 30: Voltamogramas cíclicos variando a concentração de CH_2O em eletrodo de Au. a) branco eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 10; b) 1 mmol L^{-1}; c) 2 mmol L^{-1}; d) 3 mmol L^{-1}; e) 4 mmol L^{-1}. Velocidade de varredura = 200 mV s^{-1}.

A adição de concentrações crescentes de formaldeído aumenta linearmente a corrente medida a 0,4 V de 1,0 até 10,0 mmol L^{-1}. O limite de detecção foi estimado em 0,4 mmol L^{-1}.

A sensibilidade conseguida foi pouco satisfatória, vez que a onda anódica irreversível apresentava baixa corrente (comparada à esperada para processo faradaico sob controle difusional). Além disso, a necessidade de se trabalhar em meio alcalino para realizar a oxidação do formaldeído desencadeia desgaste da fina camada de Au do eletrodo em algumas horas de uso, mesmo em pH = 10. Dessa forma, investigou-se a possibilidade de quantificação voltamétrica em eletrodo de platina eletrodepositada sobre a superfície de CD-trodo de Au.

De maneira análoga à procedida com os CD-trodos de Au, realizou-se estudos voltamétricos para a escolha da faixa potencial de trabalho. A Figura 31 ilustra um voltamograma cíclico obtido para solução 1 mmol L^{-1} de CH_2O sobre eletrodo de Pt em meio de fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH = 10) e velocidade de varredura = 50 mV s^{-1}).

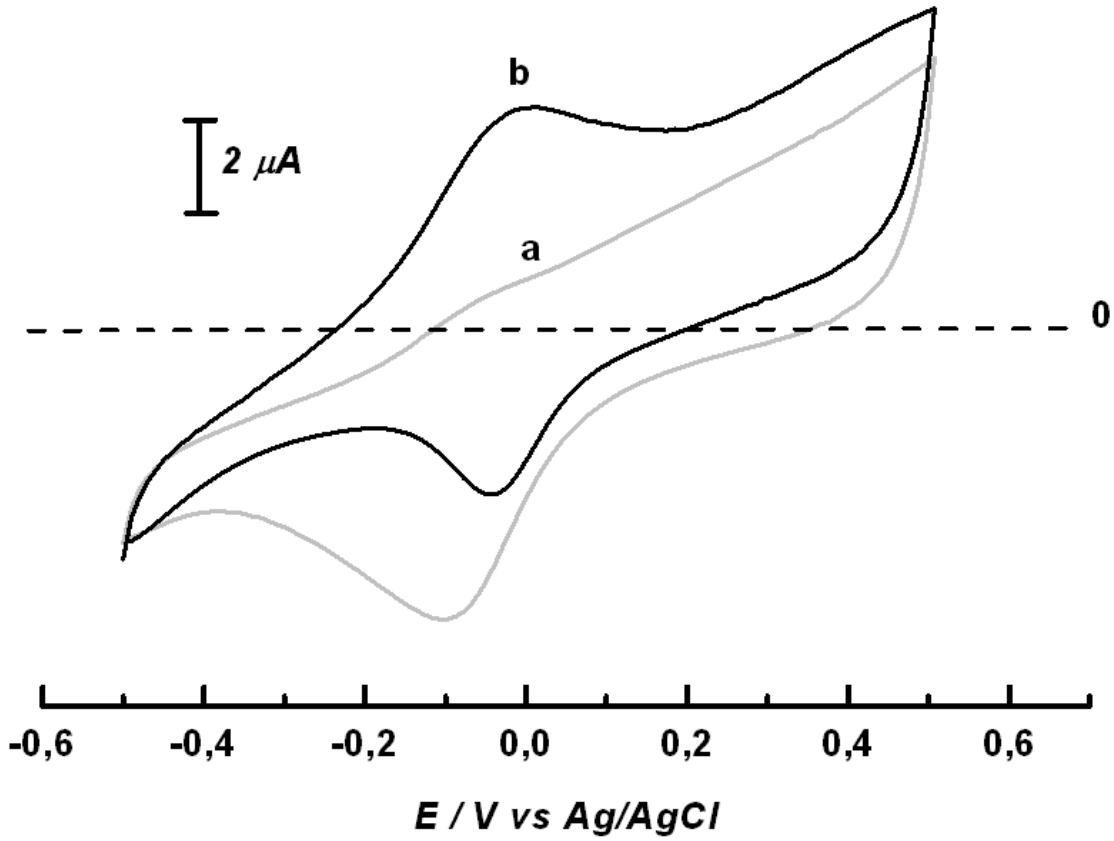


Figura 31: Voltamograma cíclico de uma solução CH_2O em eletrodo de Pt. a) branco do eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 10; b) 1 mmol L^{-1} de CH_2O. Velocidade de varredura = 50 mV / s.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos, em eletrodo de Pt, variando-se a velocidade de varredura de 10 a 200 mV s^{-1} para uma solução 1 mmol L^{-1} de formaldeído. O registro do sinal foi feito varrendo-se de -0,5 a 0,5 V em solução 0,1 mol L^{-1} de fosfato pH = 10, conforme pode ser verificado na Figura 32. Os subseqüentes estudos voltamétricos foram realizados a uma velocidade de varredura de 200 mV s^{-1}. Observou-se incremento gradual de sensibilidade

utilizando potenciais iniciais mais negativos para a varredura, sendo fixado o valor de –0,5 V.

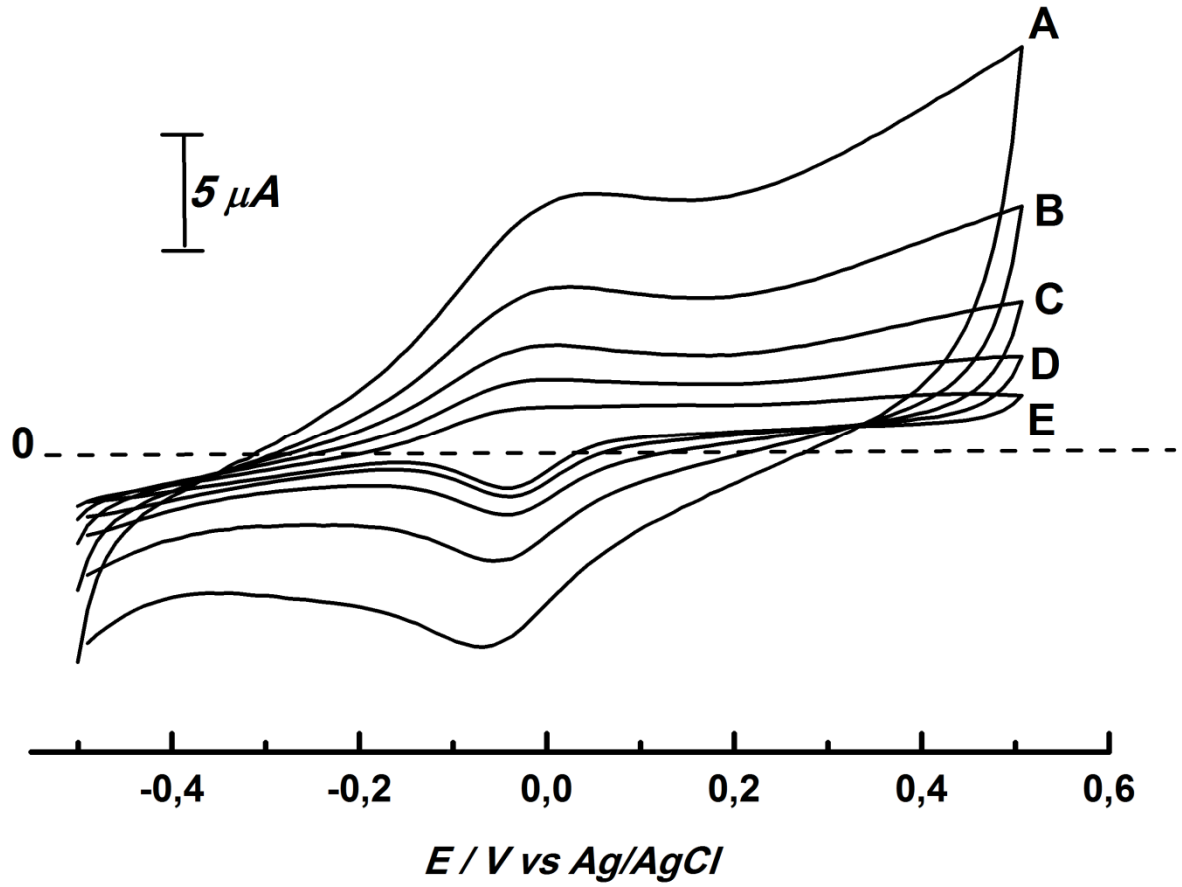


Figura 32: Voltamogramas cíclicos variando a velocidade de varredura em eletrodo de Pt. Solução 1 mmol L^{-1} em CH_2O. Eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 10. A) 200 mV s^{-1}; B) 100 mV s^{-1}; C) 50 mV s^{-1}; D) 25 mV s^{-1}; E) 10 mV s^{-1}.

Avaliou-se, também, o melhor pH de trabalho e concentração do eletrólito. A Figura 33 ilustra os voltamogramas registrados para soluções de 1 mmol L^{-1} a 5 mmol L^{-1} de formaldeído em eletrólito 0,1 mol L^{-1} de fosfato, variando-se o pH de 6 até 11.

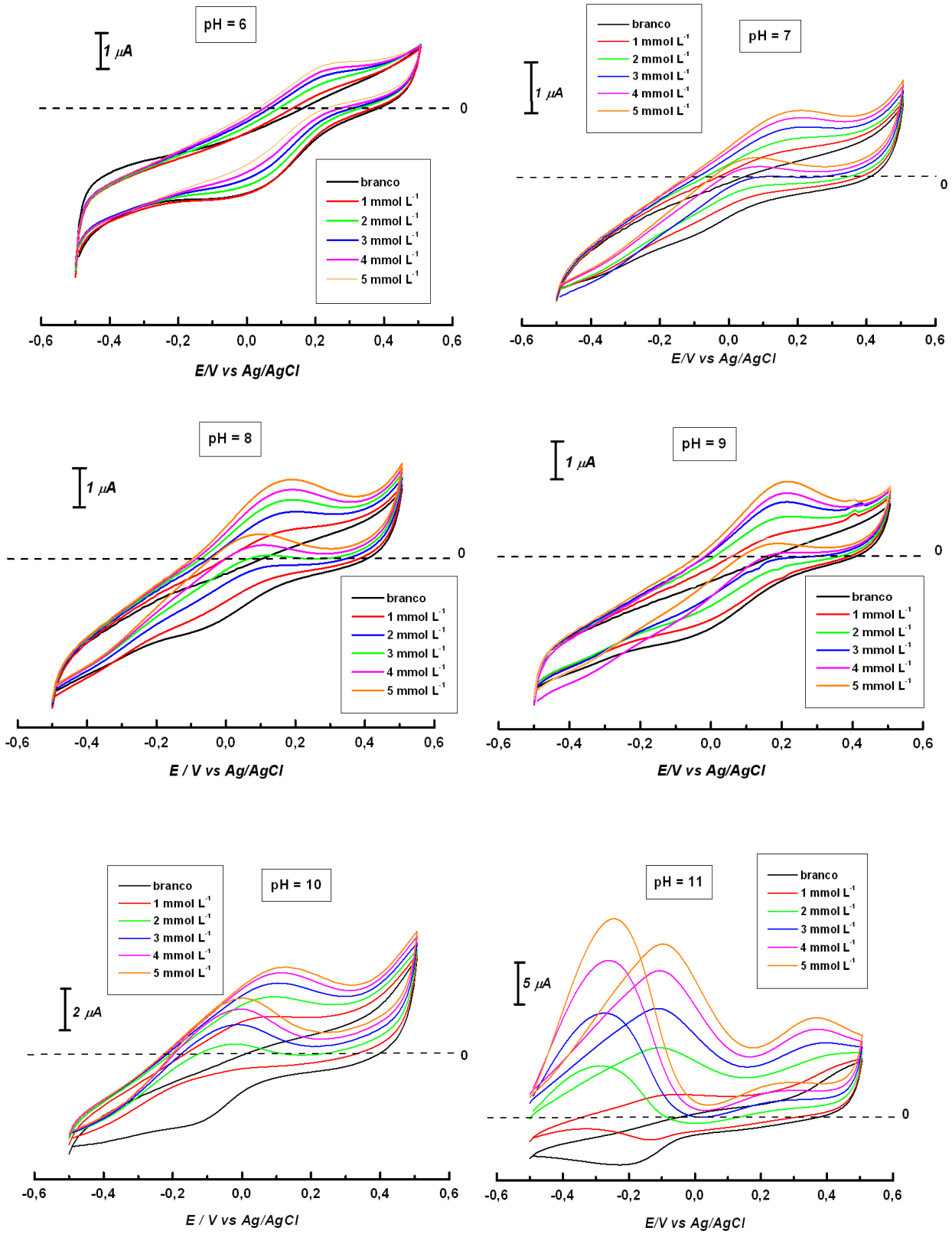


Figura 33: Voltamogramas cíclicos em eletrodo de Pt variando o pH do eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) entre 6 e 11. As concentrações de CH_2O variaram de 1 a 5 mmol L^{-1}. Velocidade de varredura = 200 mV s^{-1}.

O mecanismo para oxidação do formaldeído sobre Pt, em meio alcalino, é análogo ao descrito para a oxidação em eletrodo de Au [78]. Os voltamogramas do metilenoglicol em meio alcalino, sobre eletrodo de Pt, podem apresentar dois sinais anódicos no sentido de varredura positiva (–0,15 e 0,35 V), perfeitamente distinguíveis em concentração superior a 2 mcol L^{-1} a pH 11 na Figura 33. Esses picos têm sido atribuídos às duas etapas consecutivas de oxidação, seguidas da passivação da superfície por óxido e/ou adsorção de produtos formados na oxidação, como formiato e CO_2 [76]. Após a inversão do sentido de varredura, a corrente se mantém próxima de zero até –0,05 V, quando ocorre a reativação da superfície do eletrodo de Pt (por redução do óxido), restabelecendo as condições para oxidação do CH_2O, resultando em pico anódico durante a varredura no sentido negativo (Figura 33, pH>7).

Optou-se por trabalhar com solução fosfato pH = 11, uma vez que houve uma maior sensibilidade nessa condição e, em pH superior a 11, não se verificou aumento considerável na corrente de pico em –0,15 V. A Figura 34 ilustra o perfil do voltamograma cíclico para adições de 50 μmol L^{-1} a 3 mmol L^{-1} de CH_2O (velocidade de varredura = 200 mV s^{-1}) e as curvas analíticas levantadas em –0,15 V (a) e –0,30 V (b).

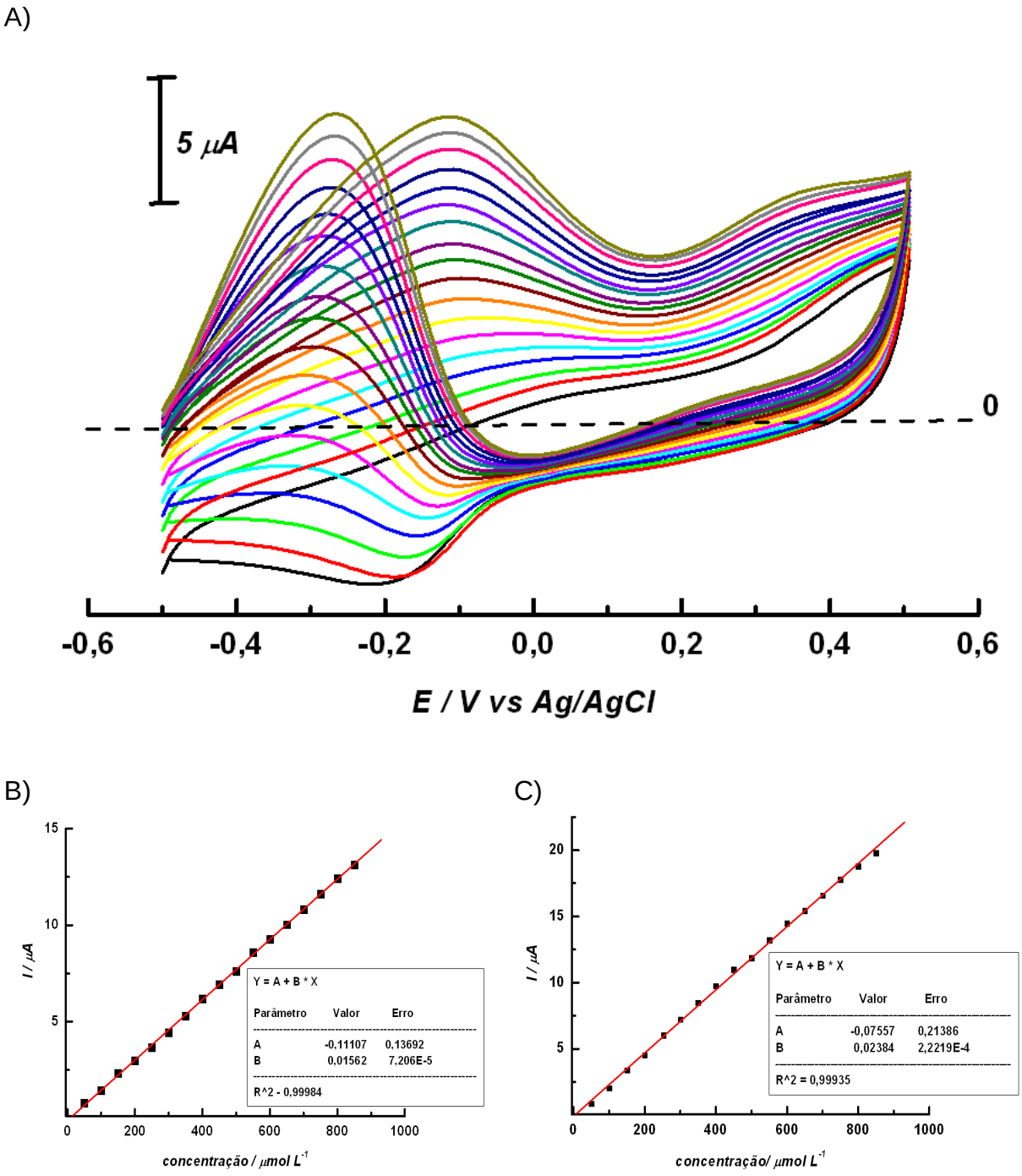


Figura 34: a) voltamogramas cíclicos em meio de fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH = 11). Adições de 50 μmol L^{-1} a 3 mmol L^{-1} de CH_2O. Velocidade de varredura = 200 mV s^{-1}; b) curva de calibração a partir do pico anódico em –0,15 V (R = 0,9998); c) curva de calibração baseada no pico anódico em –0,30 V (R = 0,9993).

Para o primeiro processo de oxidação de CH_2O sobre Pt, observado tanto na varredura em sentido positivo, com pico em –0,15 V, como no retorno do voltamograma (pico em –0,30 V), quer se use um dos sinais ou o outro, a faixa linear

de trabalho se estende de 50 μmol L^{-1} e 5 mmol L^{-1} e o limite se situa ao redor de 30 μmol L^{-1}. Já para o segundo processo de oxidação, observado em 0,4 V, a sensibilidade e o limite de detecção apresentam-se menos favoráveis. Para a definição do método amperométrico, adotou-se, pois, o primeiro processo de oxidação, fixando o potencial na região de –0,2 V.

O sistema com detecção amperométrica em fluxo foi propelido com auxílio de uma bomba pneumática, avaliando-se a melhor vazão (de 0,1 a 1,0 mL min^{-1}) mediante injeção de triplicatas de solução 20 μmol L^{-1} de CH_2O utilizando uma alça de amostragem de 100 μL. A Figura 35 ilustra o efeito da vazão na intensidade de corrente anódica para oxidação do CH_2O.

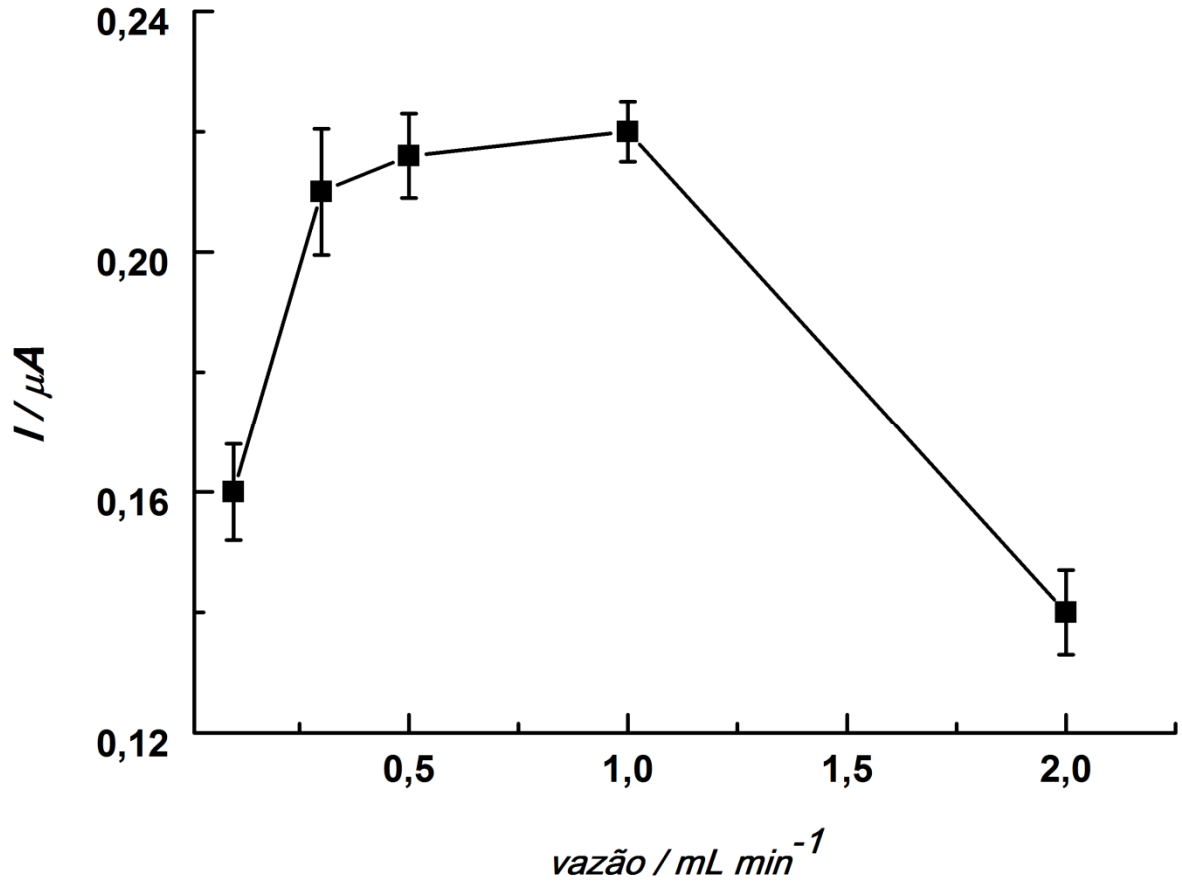


Figura 35: Efeito da vazão na intensidade de corrente anódica do CH_2O. Injeção de triplicatas de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de CH_2O. Eletrólito fosfato (0,1 mol L^{-1}) pH = 11 e volume de amostra de 100 μL. Potencial fixado em 0,2 V *vs*. Ag/AgCl.

Foram realizadas medidas com volumes de amostra entre 25 e 200 μL variando-se o comprimento da alça de amostragem, sendo que os resultados estão representados na Figura 36. Observa-se declínio da corrente máxima alcançada para volumes injetados superiores a 50 μL, o que se explica pelo fato de o sistema FIA ter sido configurado em linha única e os padrões (e as amostras) terem sido injetados sem prévia adição de tampão com pH=11. Essa escolha, justificada pela simplicidade e praticidade, ocasiona o surgimento de região não tamponada de pH inferior a 11 na região central do "plug" de amostra, tanto mais acentuada quanto maior o volume injetado, com reflexos na sensibilidade, como esperado dos voltamogramas da Figura 33.

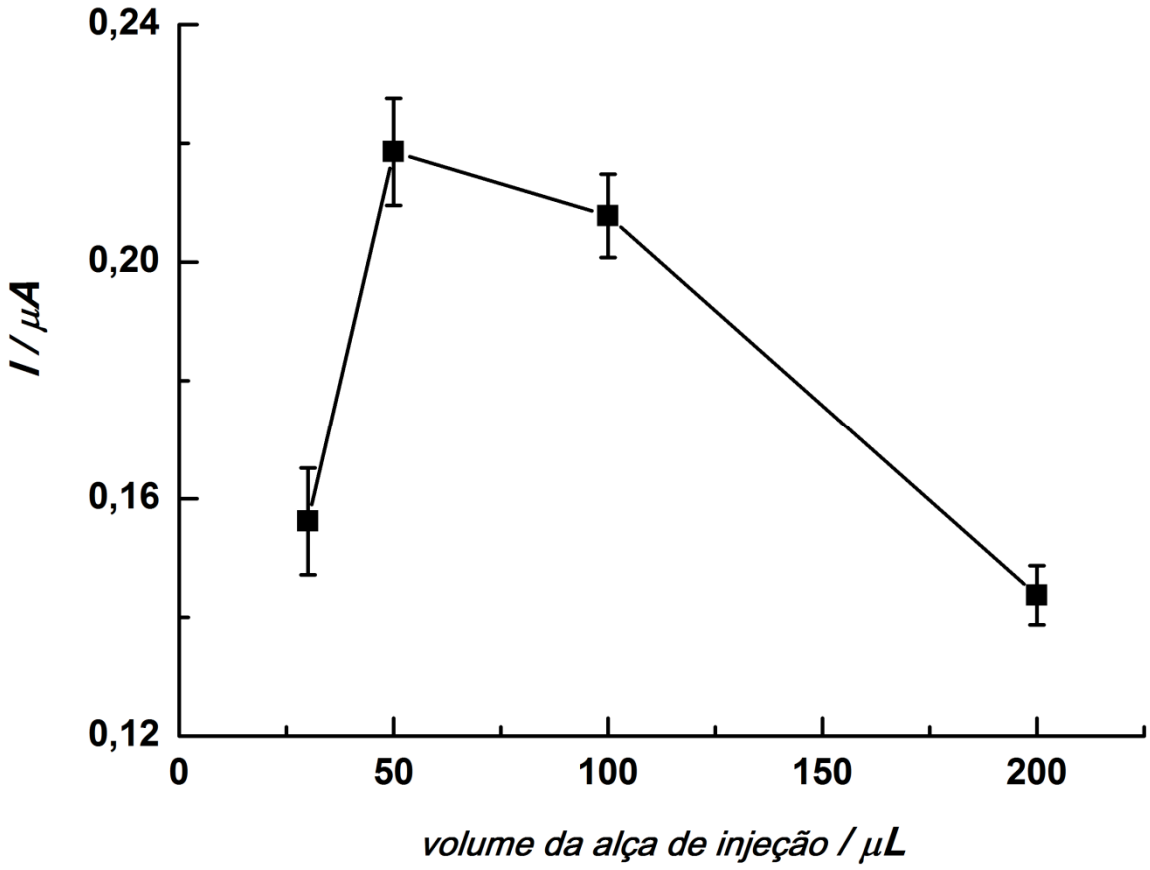
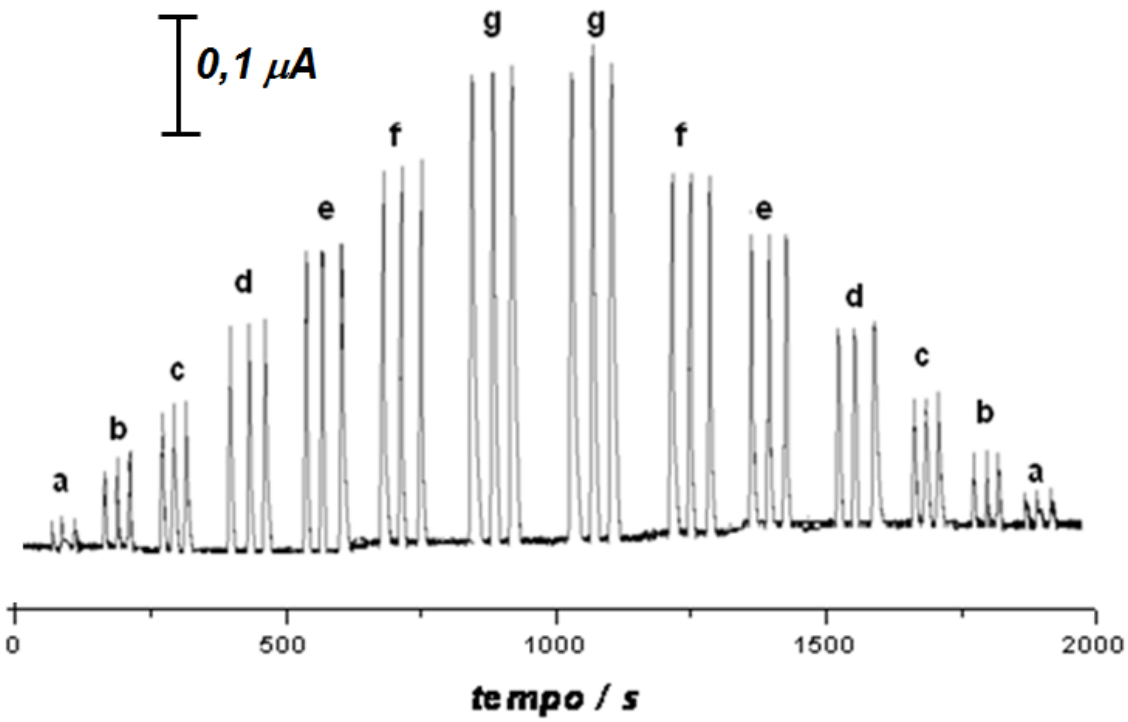


Figura 36: Efeito do volume da alça de amostragem na corrente anódica do CH_2O. Injeção de triplicatas de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de CH_2O. Eletrólito fosfato (0,1 M) pH = 11 e vazão de 0,5 mL min^{-1}. Potencial fixado em 0,2 V *vs*. Ag/AgCl.

Ótimos resultados foram obtidos ao combinar vazão de 0,5 mL min^{-1} com injeção de 50 µL de amostra, como pode ser observado na Figura 37, em que se cobre o intervalo de 1 a 20 µmol L^{-1} de formaldeído.

A)



B)

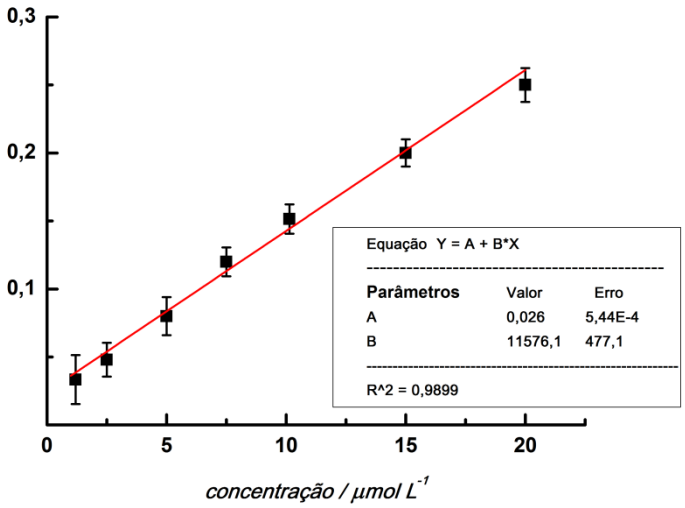


Figura 37: A) Fiagrama obtido para injeções consecutivas de: a) 1,0; b) 2,5; c) 5,0; d) 7,5; e) 10,0; f) 15,0; g) 20,0 µmol L^{-1} de CH_2O. Eletrólito fosfato (0,1 M) pH = 11 sob vazão de 0,5 mL min^{-1} e volume de amostra de 50 µL.

B) Curva de calibração em destaque. Potencial fixado em 0,2 V *vs* Ag/AgCl.

O limite de detecção alcançado foi de 2 x 10^{-7} mol L^{-1} e a freqüência analítica estimada em 72 injeções h^{-1}. A melhora do limite de detecção, frente às medidas estacionárias por voltametria cíclica, foi de 300 vezes. Todavia, há que reconhecer que a seletividade é inferior, ao se trabalhar em potencial constante na detecção amperométrica, vez que a interferência de espécies eletroativas no potencial fixo adotado, seria detectada por diferenças na curva voltamétrica.

A repetibilidade do sistema FIA-amperométrico foi avaliada para a injeção de solução 20 μmol L^{-1} de CH_2O (n = 30), obtendo-se um DPR de 4,1%.

4.6.1. Aplicação a amostras reais e estudo de interferentes

Amostras de ar, em número de 8, coletadas com atmosfera padrão de CH_2O foram analisadas pela metodologia FIA-amperométrica desenvolvida. A Figura 38 ilustra um fiagrama registrado para uma amostra real (a) e uma adição de 2 μmol L^{-1} de formaldeído (b).

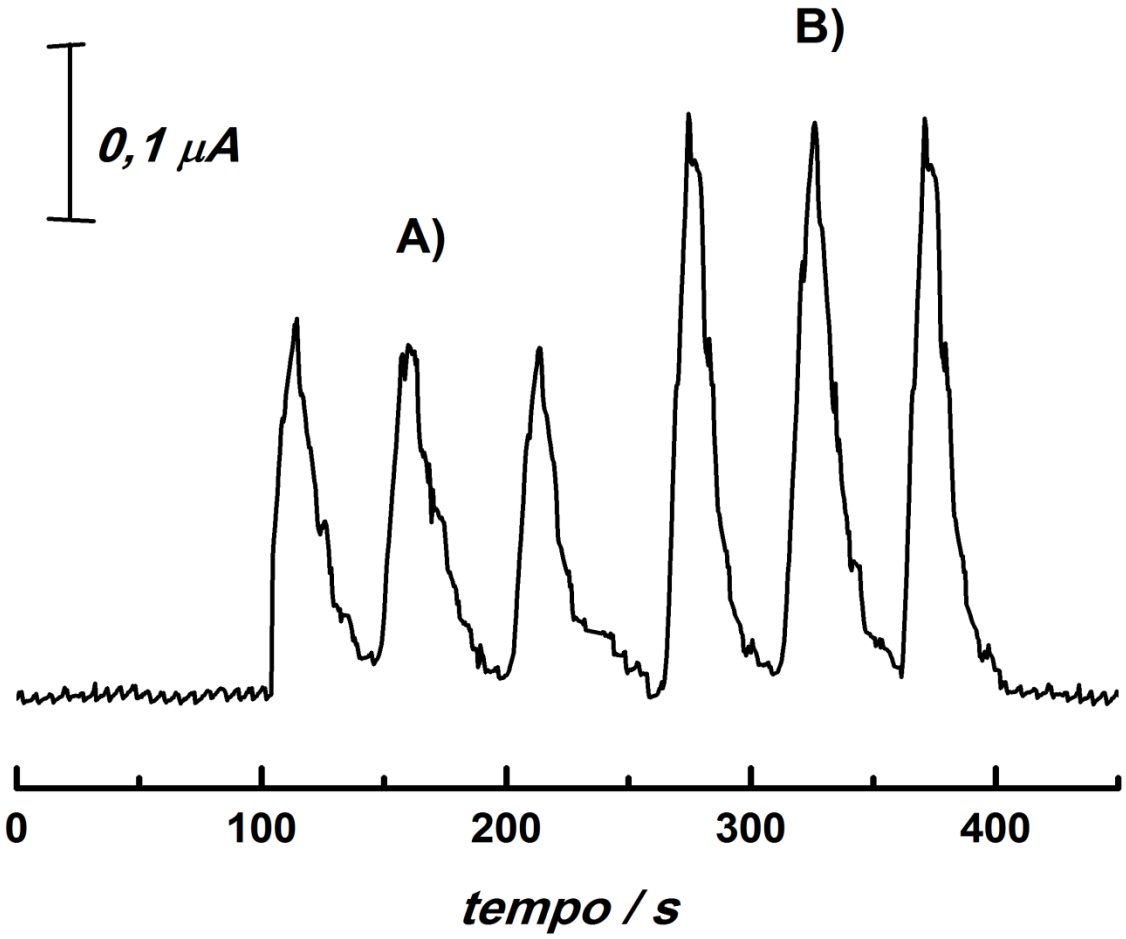
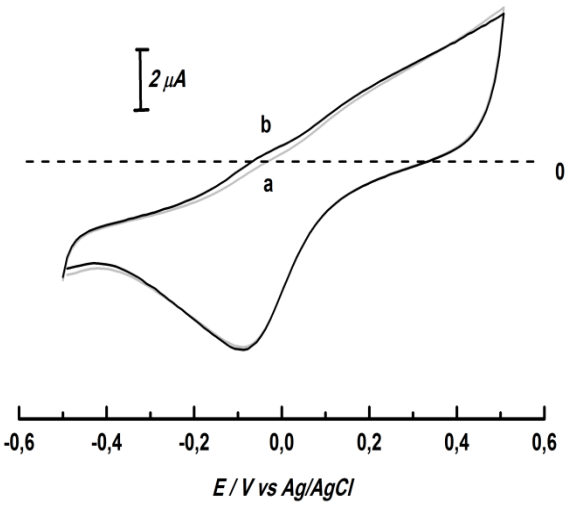


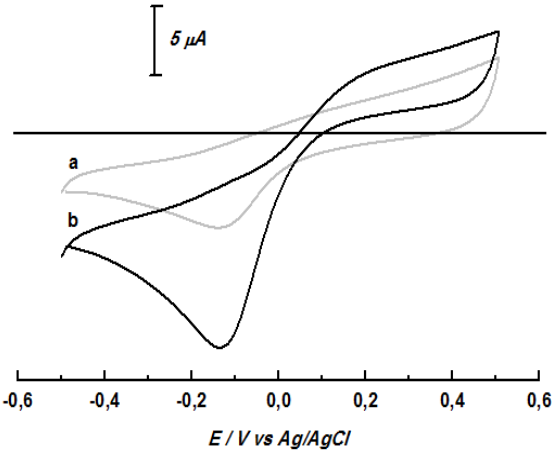
Figura 38: Fiagrama obtido para injeções consecutivas de: A) amostra de CH_2O coletada com atmosfera padrão. Potencial fixado em 0,2 V *vs.* Ag/AgCl. Concentração calculada de (13,6 ± 1,2) μmol L^{-1}; B) amostra com adição de 2 μmol L^{-1} de CH_2O. Eletrólito fosfato (0,1 M) pH = 11 sob vazão de 0,5 mL min^{-1} e volume de amostra de 50 μL.

Para avaliar a potencialidade da determinação de formaldeído na fase gasosa da atmosfera, procedeu-se a testes de interferência com espécies comumente encontradas no ar. Elegeu-se alguns compostos carbonílicos (acetaldeído, acroleína e acetona), ácidos fórmico e acético, álcoois alifáticos (metanol, etanol e 2-propanol), nitrito, peróxido de hidrogênio e sulfito para a avaliação da interferência na oxidação do CH_2O sobre eletrodo de Pt em meio alcalino. Apenas H_2O_2, acetaldeído e sulfito apresentaram algum sinal eletroquímico nas condições de trabalho. A Figura 39 ilustra os voltamogramas hidrodinâmicos para soluções 1 mmol L^{-1} dessas espécies em eletrodo de Pt (velocidade de varredura = 200 mV s^{-1}).

A)



B)



C)

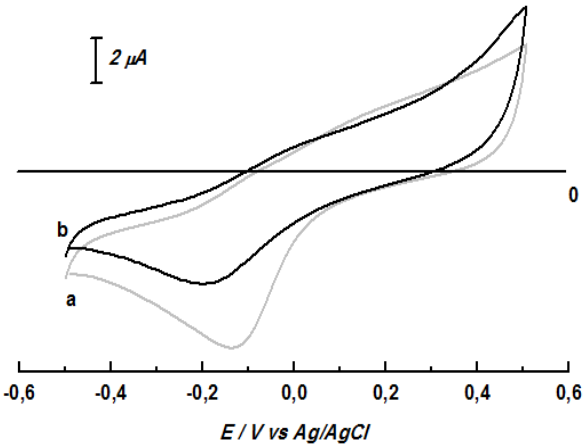


Figura 39: voltamogramas cíclicos dos interferentes na determinação de CH_2O: a) 1 mmol L^{-1} de acetaldeído; b) 1 mmol L^{-1} de H_2O_2; c) 1 mmol L^{-1} de sulfito. Eletrólito fosfato 0,1 M (pH = 11). Velocidade de varredura = 200 mV s^{-1}.

A quantidade mínima dessas espécies para causar uma interferência na oxidação do formaldeído foi avaliada injetando-se soluções dessas espécies no sistema FIA. Constatou-se que 0,7 μmol L^{-1} de H_2O_2, 3 μmol L^{-1} de sulfito e 180 μmol L^{-1} de acetaldeído acarretam uma interferência de 10% no sinal analítico de 20 μmol L^{-1} de CH_2O.

A interferência do acetaldeído só causa preocupação em amostras de ar com relação acetaldeído/formaldeído elevada (>10), condição não observada até o momento, mesmo em atmosferas urbanas. Já a interferência causada pelo H_2O_2

deve ser levada em consideração, vez que esta espécie é encontrada em concentrações variáveis em atmosferas urbanas e remotas. Em trabalhos anteriores, tem-se recorrido a enzimas como a catalase para destruir o H_2O_2, sem provocar interferência nos sinais amperométricos obtidos [37]. Mais prática que a adição de catalase à amostra é utilizar a enzima imobilizada, por exemplo, em resina Amberlite® IRA-743, para destruição do peróxido de hidrogênio. A Figura 40 mostra um fiagrama obtido para uma solução 1 μmol L^{-1} em H_2O_2 antes (a) e depois (b) da passagem pelo reator enzimático.

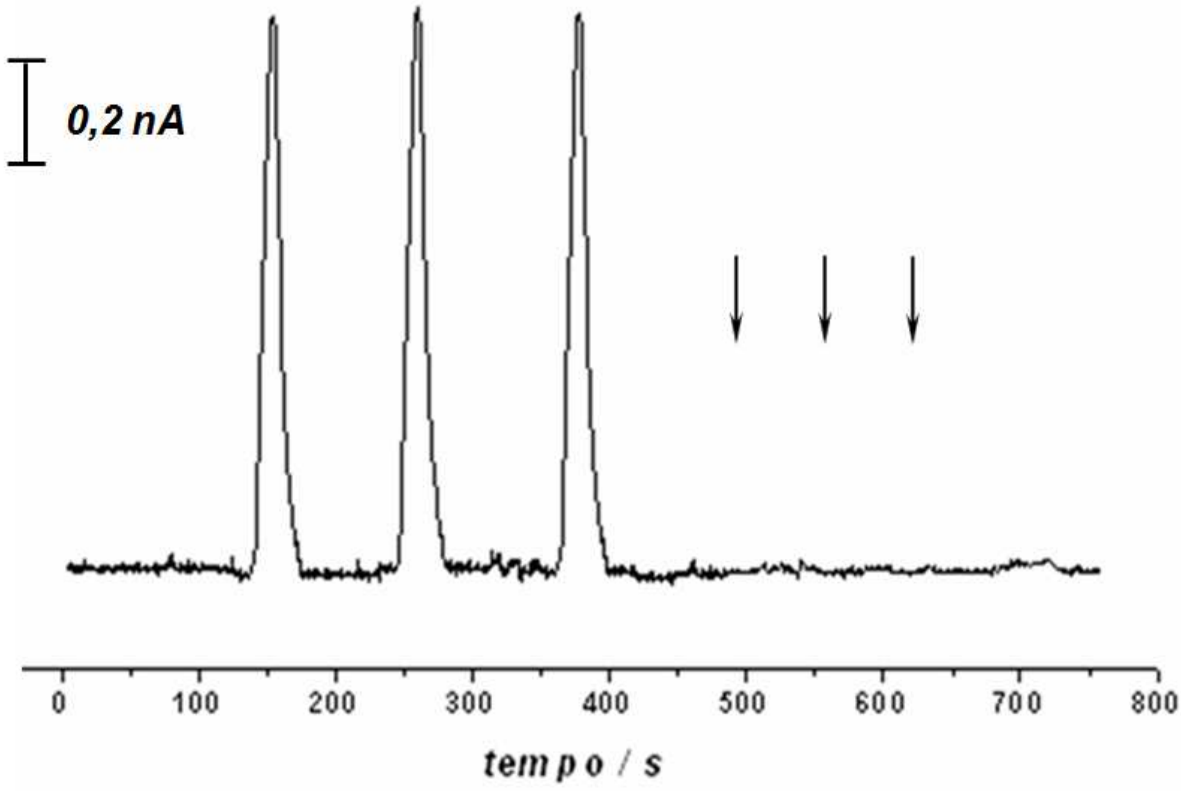


Figura 40: Sinais amperométricos a –0,2 V de H_2O_2 de concentração 1μmol L^{-1}, antes e após passagem por reator de catalase. Eletrólito fosfato (0,1 M) pH = 11 sob vazão de 0,5 mL min^{-1} e volume de amostra de 50 μL.

A absorção de SO_2 do ar conduz ao aparecimento de HSO_3^- no líquido coletor, convertido, por sua vez, em sulfito no eletrólito alcalino usado na amperometria, causando interferência. Há que lembrar, neste ponto, que sulfito reage com

formaldeído, formando HMS, espécie esta aproveitada para a detecção indireta do CH_2O por CE. Em meio alcalino, este aduto é desfeito, liberando os dois analitos eletroativos. Em suma, a presença de SO_2 no ar em concentração que, na fase líquida, resulte superior a 10% da de formaldeído, pode causar interferência positiva na determinação. Em locais remotos com elevada insolação e em regiões urbanas nas quais se utiliza combustíveis com baixo teor de enxofre, a concentração de H_2O_2 no ar pode ser superior à de SO_2, com o que, logo após a absorção em fase aquosa, a oxidação do S(IV) a S(VI) pelo peróxido ocorre em competição com a formação do aduto com formaldeído. Dessa forma, propõe-se a adição de H_2O_2 na fase coletora do amostrador difusional para que haja a oxidação do sulfito a sulfato (não eletroativo) antes que a solução de coleta seja propelida em direção à célula eletroquímica. O excesso de H_2O_2 foi decomposto passando a amostra pelo reator contendo catalase. A Figura 41 ilustra os sinais para injeção de amostras coletadas em água deionizada na ausência (a) e na presença de 1 mmol L^{-1} de H_2O_2 (b). A diminuição do sinal refere-se ao HMS formado durante a etapa de coleta.

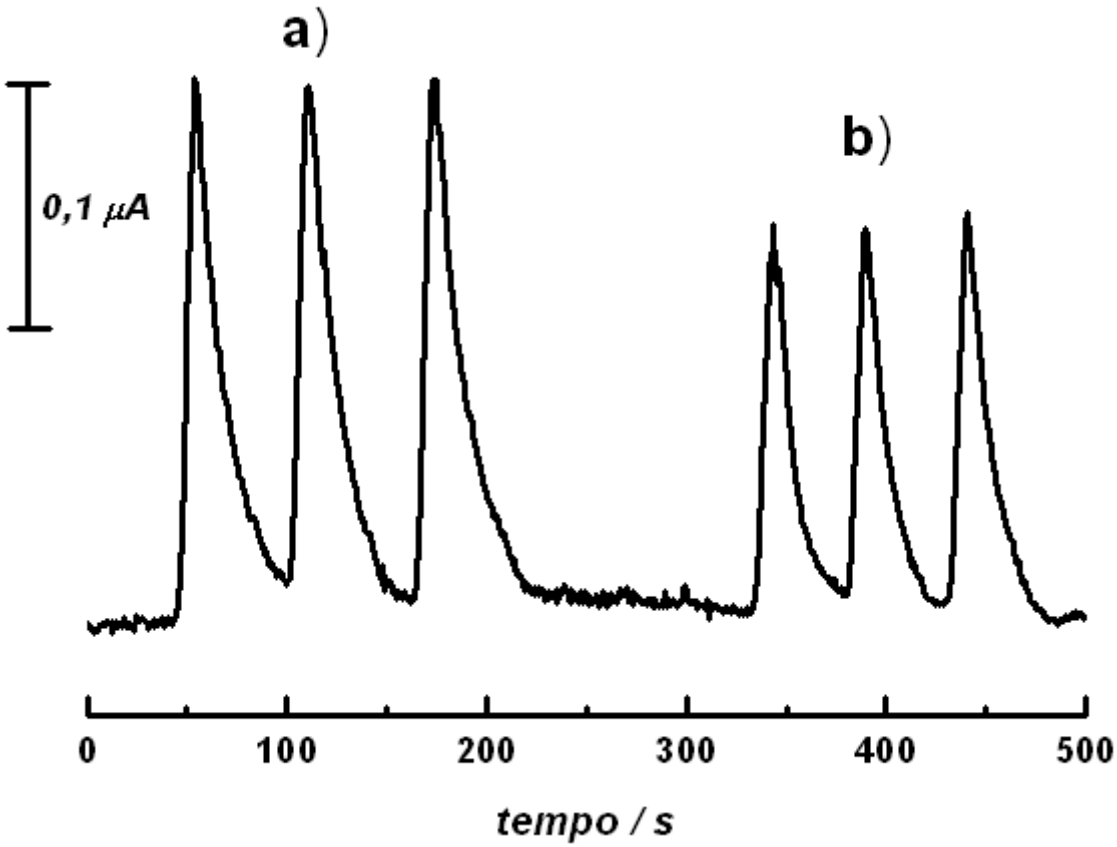


Figura 41: Sinais amperométricos a –0,2 V de amostra de ar contendo CH_2O: **a)** coleta em água deionizada; **b)** coleta em 1 mmol L^{-1} de H_2O_2 e passagem da amostra por reator contendo enzima catalase imobilizada. Eletrólito fosfato (0,1 M) pH = 11 sob vazão de 0,5 mL min^{-1} e volume de amostra de 50 μL. Concentração estimada na amostra de (23,6 ± 1,5) μmol L^{-1} em água deionizada e de (18,9 ± 2,0) μmol L^{-1} em meio de H_2O_2 e passagem por reator contendo catalase.

As amostras coletadas, tanto em meio de água deionizada quanto em meio de H_2O_2, (5 coletas de 1h cada), foram analisadas por amperometria em fluxo. Os resultados obtidos para a concentração de CH_2O no ar nos dois meios de coleta podem ser apreciados na Tabela 4. Adições subseqüentes de enzima catalase na própria amostra não mostraram alteração no sinal analítico, indicando que todo o H_2O_2 foi destruído no reator enzimático.

Tabela 4: Concentrações obtidas para CH_2O por método amperométrico em fluxo com amostras coletadas em meio de água deionizada e de solução 1 mmol L^{-1} H_2O_2.

Horário da coleta	***Água deionizada (μmol L^{-1})***	***Solução 1 mmol L^{-1} H_2O_2 (μmol L^{-1})***
10 h – 11 h	(26,6 ± 1,7)	(22,9 ± 2,2)
11 h – 12 h	(24,7 ± 1,0)	(20,2 ± 1,3)
12 h – 13 h	(23,6 ± 1,8)	(18,9 + 2,0)
13 h – 14 h	(23,5 ± 2,0)	(21,4 ± 1,1)
14 h – 15 h	(25,1 ± 1,5)	(21,4 ± 1,7)

As amostras de CH_2O coletadas nos dois meios foram analisadas por CE-C4D para verificação da concentração de SO_4^{2-} gerada pela oxidação do SO_2 por peróxido no fluido coletor. A Tabela 5 ilustra a concentração de SO_2 na forma do aduto HMS, calculada por amperometria em fluxo, após diminuição do sinal anódico com a passagem do fluxo pelo reator enzimático, e por CE-C4D através da diferença nas concentrações de sulfato encontradas na coleta com e sem H_2O_2. Deve-se ressaltar que a injeção dessas amostras na eletroforese foi feita ainda sem adição do sulfito para que não houvesse um sinal muito intenso de sulfato advindo da oxidação dessa espécie, o que poderia atrapalhar na quantificação. O limite de detecção para SO_4^{2-} por CE-C4D foi estimado em 1,2 μmol L^{-1}.

Tabela 5: Concentrações obtidas para HMS^- formado durante a coleta de CH_2O. Valores calculados pela diferença no sinal do CH_2O em meio de água deionizada e de H_2O_2. Comparação entre o método amperométrico em fluxo e a CE-C4D.

Horário da coleta	***Amperometria em fluxo (μmol L^{-1})***	***CE-C4D (μmol L^{-1})***
10 h – 11 h	3,7	3,4
11 h – 12 h	4,5	3,5
12 h – 13 h	4,7	5,0
13 h – 14 h	2,1	2,7
14 h – 15 h	3,7	3,3

Pode-se considerar que a coleta em meio de H_2O_2 representa uma alternativa viável para minimizar a interferência de HMS formado durante a etapa de coleta do CH_2O. Na determinação por CE-C4D dispensa-se qualquer tratamento da amostra, enquanto que na amperométrica em fluxo pressupõe-se a destruição do excesso de H_2O_2 pelo reator enzimático. Entretanto, deve-se considerar que a vida da enzima exposta ao carregador alcalino é bastante diminuída, ou seja, para aplicação rotineira, é necessário substituir (ou recuperar) diariamente o reator, ou modificar o sistema em fluxo, de modo a alcalinizar a solução somente após a passagem pelo reator.

A Tabela 6 mostra as figuras de mérito para o método amperométrico em fluxo de determinação de CH_2O em fase gasosa da atmosfera.

Tabela 6: Figuras de mérito para a determinação amperométrica em fluxo de CH_2O no ar após amostragem em dispositivo difusional multifilamentar.

Parâmetro		***Coletor difusional – FIA-amp***
Limite de detecção em fase líquida (μmol L^{-1})		0,2
Limite de detecção em fase gasosa (μg m^{-3})		0,2
Tempo gasto por análise	**coleta**	1 hora
	determinação	< 2 min
Volume de amostra por determinação		50 μL
Volume de resíduo gerado por determinação		< 1 mL de soluções não tóxicas
Potencialidade de análise simultânea de outras espécies		Determinação indireta de SO_2

4.7. Conclusões parciais

A otimização dos parâmetros do coletor por difusão (vazão de gás e de solução coletora e comprimento do dispositivo) permitiu alcançar uma eficiência de coleta superior a 95 % para os compostos carbonílicos avaliados nesse trabalho. A união do sistema de coleta difusional com a determinação por CE-C4D possibilitou a determinação de formaldeído (na forma de HMS^-) e dos ácidos acético e fórmico (como será visto, em detalhes, no próximo capítulo), alcançando limites de detecção, na atmosfera, comparáveis aos das técnicas cromatográficas comumente utilizadas.

A técnica de eletroforese capilar apresentou rapidez, simplicidade e versatilidade, consumindo pequena quantidade de amostras e reagentes, praticamente não gerando efluentes, e sendo de baixo custo operacional.

O desenvolvimento de um método para a determinação eletroquimica de CH_2O em Pt, eletrodepositada sobre a superfície de uma seção de CD-trodo de Au, mostrou-se bastante promissor. Nas determinações de CH_2O por amperometria em fluxo, a presença de SO_2 no ar, em concentração superior a 10% da de formaldeído, pode causar interferência positiva na determinação. Em locais remotos com elevada insolação e em regiões urbanas nas quais se utiliza combustíveis com baixo teor de enxofre, a concentração de H_2O_2 no ar costuma ser superior à de SO_2, com o que, logo após a absorção em fase aquosa, ocorre oxidação do S(IV) a S(VI) pelo peróxido. Em ambientes com prevalência de SO_2 frente ao peróxido, demonstrou-se ser possível eliminar a interferência do sulfito, com a adição de H_2O_2 à fase coletora, com posterior destruição do excesso dessa espécie por passagem na coluna com enzima catalase imobilizada.

5

Desenvolvimento de sistema de amostragem difusional com monofilamento microporoso de polipropileno – coleta de formaldeído, ácidos carboxílicos e amônia no ar seguida de determinação por CE-C4D

5.1. Desenvolvimento do coletor de membrana capilar microporosa (CMDS)

Os primeiros estudos envolvendo a transferência de um gás pelas paredes de uma membrana permeável foram desenvolvidos por Gormley e Kennedy [79]. O amostrador difusional anular utilizado nesse trabalho consiste em membrana oca porosa. O interior tubo é preenchido por um fluido aceptor e a superfície externa é percolada por um gás em contrafluxo. Se a velocidade e o diâmetro da membrana forem pequenos, o número de Reynolds (R_e) é pequeno (R_e < 2300) [24] e o fluxo é considerado laminar, como pode ser comprovado pela equação:

$$R_e = \frac{Ud}{\nu}; \tag{2}$$

onde U é a velocidade do fluxo, d é o diâmetro da membrana e ν é a viscosidade cinemática do ar (1,5 x 10^{-5} m^2 s^{-1} à 20 ºC e 1 atm). Se as condições de fluxo laminar forem mantidas, a eficiência de coleta de um sistema (f) pode ser expressa pela equação de Gormley-Kennedy [77]:

$$f = 1 - 0{,}81905e^{-3{,}6568\mu} - 0{,}09753e^{-22{,}305\mu} - 0{,}0325e^{-56{,}961\mu} - 0{,}01544e^{-107{,}62\mu}; \tag{3}$$

onde:

$$\mu = \frac{\pi DL}{F}; \tag{4}$$

O parâmetro f é calculado para uma membrana de comprimento L e com capacidade de permeação quantitativa do analito gasoso, com coeficiente de difusão D (m^2 s^{-1}), propelido a uma vazão F (m^3 s^{-1}). Quando a eficiência de coleta é superior a 20% (f > 0,2), os termos a partir do segundo descritos na equação (4) tornam-se pouco relevantes e pode-se reescrever a equação utilizando uma aproximação de apenas dois termos:

$$f = 1 - 0{,}819 e^{-3{,}657\mu};$$ (5)

Para se obter maiores eficiências de coleta deve-se encontrar uma solução de compromisso entre o tipo e a espessura da membrana, bem como o diâmetro dos poros e vazão do líquido aceptor e do gás coletado [20]. Para o sistema em questão, onde o comprimento L do coletor é 0,5 m, o coeficiente de difusão do ácido acético $D_{CH3COOH}$ é estimado em 0,12 x 10^{-4} m^2 s^{-1} (t = 20 ℃) e a vazão do gás amostrado F = 5,8 x 10^{-6} m^3 s^{-1}, tem-se uma eficiência f muito próxima da unidade.

A quantidade, em mols, de analito coletada em fase líquida (Q) é obtida através da equação de estado dos gases dada em função da temperatura T (em K), pressão atmosférica P (Pa), concentração do analito em fase gasoso C_g e a constante dos gases R (8,31 J K^{-1} mol^{-1}) [24]:

$$Q = \frac{PfFC_g}{RT};$$ (6)

Considerando pressão P de 1 atm, temperatura de 20 ℃ (T = 293 K) e concentração do gás gerado C_g ~ 3 x 10^{-7} mol L^{-1} (partindo de 6,0 μg min^{-1} de CH_3COOH emitido pelo gerador padrão e uma vazão de gás de arraste de 350 mL min^{-1} por 30 min), tem-se um valor de Q da ordem de 10^{-7} mols. Para muitas aplicações que visam estudos de Química Atmosférica, deve-se realizar diluição em linha com N_2 ou ar purificado para se obter concentrações mais baixas na fase gasosa (abordagem utilizada no presente trabalho).

Geralmente, a concentração do analito efetivamente medida é aquela pré-concentrada na solução aceptora (C_{acep}) que pode ser expressa pela razão entre o número de mols do gás coletado (Q) e o volume da solução aceptora (V_{acep}), conforme já descrito na equação (1) da seção 4.2. Assim, as baixas concentrações de analitos gasosos presentes na atmosfera (da ordem de 10^{-11} mol L^{-1}) podem ser

pré-concentradas em fase líquida até concentrações na ordem de 10^{-5} mol L^{-1}, mensuráveis por uma gama de técnicas analíticas. Assim, torna-se fácil compreender porque microextratores difusionais são vantajosos quando se requer uma elevada pré-concentração. Entretanto, trabalhar com pequenos volumes de amostra coletada implica o uso de técnicas analíticas como a CE-C4D que requerem diminutos volumes por determinação (da ordem de dezenas nanolitros).

De maneira análoga à realizada com o dispositivo contendo múltiplos filamentos, procedeu-se à variação dos parâmetros operacionais para dimensionar o dispositivo monofilamentar com a eficiência desejada. Para operar o coletor com vazões mais baixas de aceptor, a bomba peristáltica foi substituída por uma bomba pneumática que pressuriza o líquido, cuja vazão é regulada por um capilar de sílica fundida (50 μm d.i. x 20 cm de comprimento), em série com uma válvula de agulha, que não é determinante da vazão, mas serve para abrir e fechar o fluxo. Com este arranjo simples e de baixo custo foi possível operar com vazão estável tão baixa como 0,5 μL min^{-1}, determinada por pesagens a cada 30 min.

Coletas foram realizadas variando-se o comprimento do tubo de Oxyphan® de modo a encontrar a extensão necessária para alcançar ou ultrapassar a eficiência de 95%. A Figura 42 apresenta a eficiência de coleta medida em função da área total do filamento, utilizando-se uma atmosfera-padrão de CH_3COOH para as coletas e um fluxo de gás de 200 mL min^{-1}.

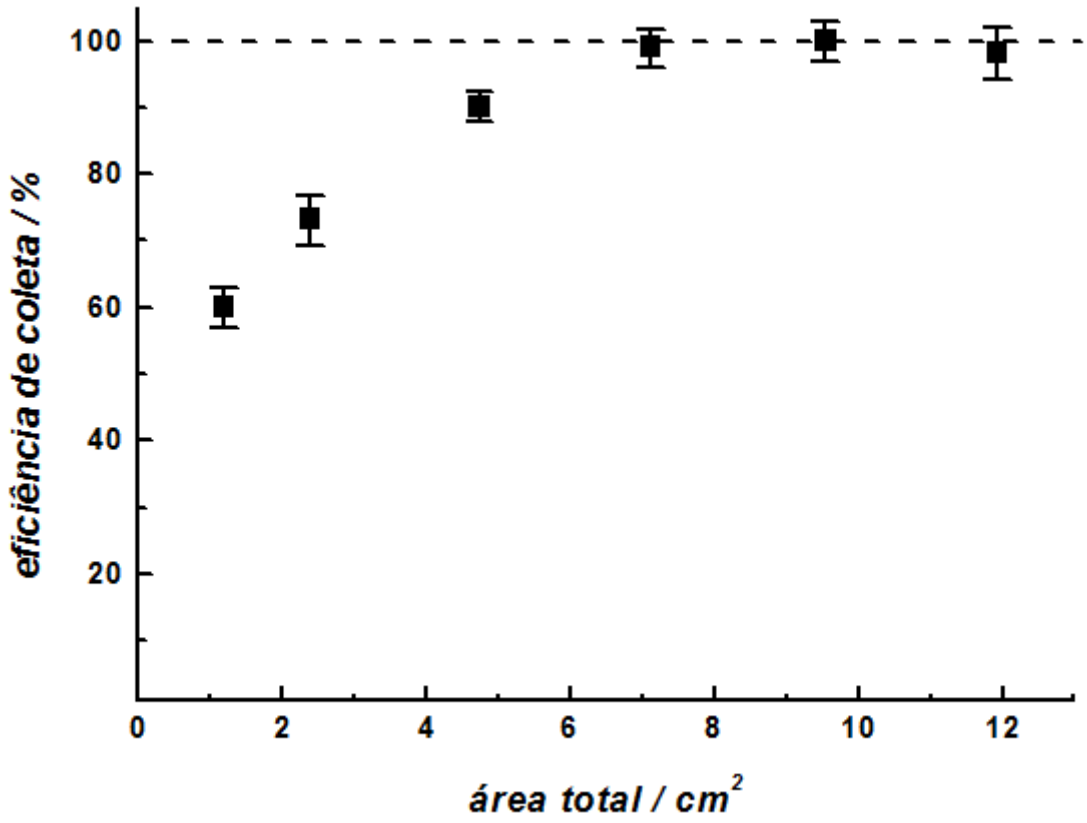


Figura 42: Avaliação da eficiência de coleta com a área superficial do CMDS. Coleta de CH_3COOH, proveniente de atmosfera padrão, a 200 mL min^{-1} e vazão do líquido coletor de 1,0 μL min^{-1}.

A eficiência de 95% foi alcançada com uma área de 6 cm^2, ou seja, equivalente a um capilar microporoso de 50 cm de comprimento (e que contém volume interno da ordem de 30 μL).

A Figura 43 ilustra a variação da eficiência de coleta com a vazão de gás da atmosfera padrão de CH_3COOH para um dispositivo monofilamento de 50 cm de comprimento. A vazão do gás foi variada entre 45 e 400 mL min^{-1} e a vazão da solução aceptora mantida em 1,0 μL min^{-1}.

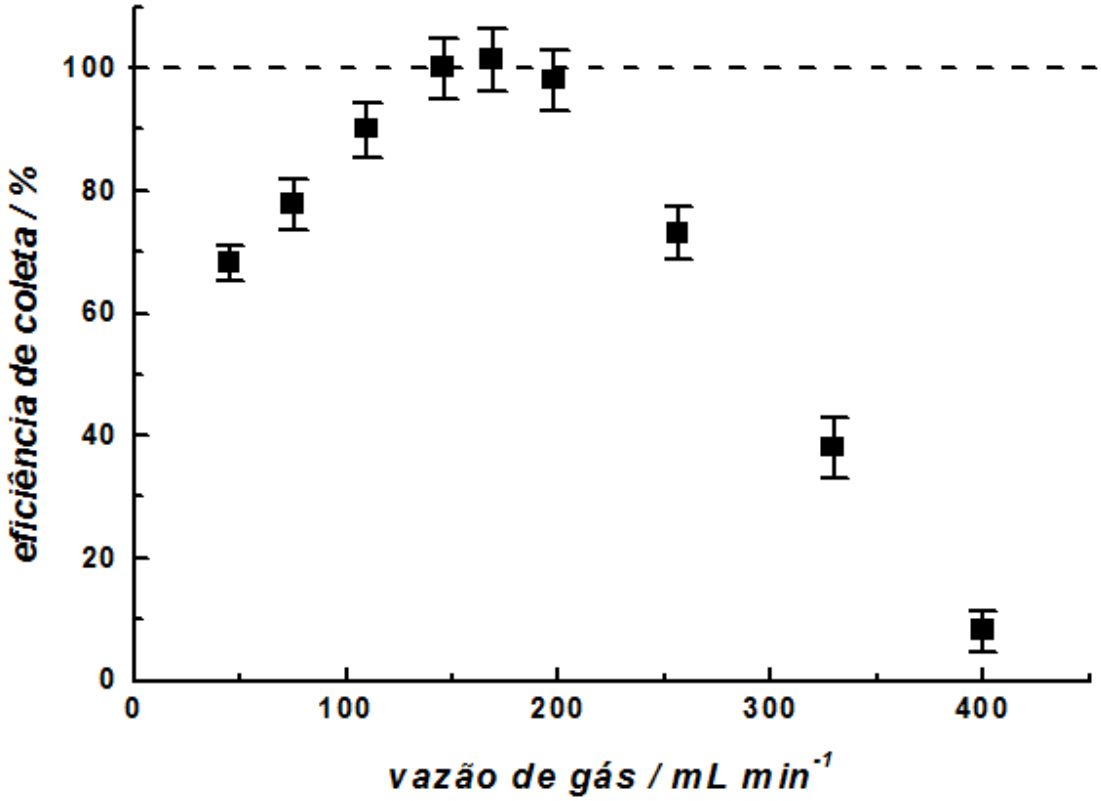


Figura 43: Avaliação da eficiência de coleta do sistema CMDS em função da vazão do gás amostrado. Coleta de CH_3COOH, gerado a partir de atmosfera padrão, em CMDS de 50 cm e vazão do líquido coletor de 1,0 μL min^{-1}

O propósito desta avaliação foi encontrar a mais alta vazão de gás em que ainda se tem retenção quantitativa de todo o analito no coletor pois, desta maneira, se opera com fator de pré-concentração mais alto, ou seja, pode-se determinar concentrações mais baixas do analito na fase gasosa para concentração na fase aceptora igual ao limite de quantificação ditado pela CE-C4D. Para vazão de gás acima de 200 mL min^{-1} (tempo médio de residência de 5,3 s) observa-se gradual redução na eficiência de coleta, seja porque nem todas as moléculas do analito alcancem os poros da membrana, seja porque não conseguem atravessá-los a tempo por difusão. Operação superior a esta vazão é, pois, indesejável tanto porque obrigaria a usar calibrações dependentes de temperatura como porque, especialmente com baixa umidade relativa, incrementaria a evaporação da solução

de coleta através dos poros, aumentando a correção a ser aplicada por pesagem do volume coletado.

Na coleta de amostras reais, optou-se por trabalhar com um CMDS de 50 cm a uma vazão de solução aceptora de 1,0 μL min^{-1} e de gás a ser amostrado de 150 mL min^{-1}.

Outro parâmetro avaliado foi o tempo necessário para que o sistema entre em regime (tempo de resposta), após mudança súbita de concentração do analito no ar. Para tanto, estabeleceu-se um fluxo de CH_3COOH com auxílio da atmosfera padrão, a uma vazão de 150 mL min^{-1}. Considerou-se como tempo = 0 o momento em que o fluxo de gás é ativado no coletor já preenchido por água deionizada. Alíquotas de solução aceptora são coletadas no fim do sistema difusional a cada 5 min. Os diminutos volumes de amostra obtidos (da ordem de 5 μL) foram coletados em tubos de polietileno selados à quente com auxílio de uma pinça ou em *vials* de polipropileno (do tipo utilizados para PCR, com capacidade para 200 μL de solução) e conservados em *freezer* (-15 ℃) para posterior análise por CE-C4D. Após 4 0 min de coleta, o fluxo de N_2 contendo CH_3COOH foi trocado por N_2, sob a mesma vazão. A Figura 44 ilustra a eficiência de coleta obtida com o tempo de exposição a um fluxo de CH_3COOH (até 40 min) seguido de N_2 (até 85 min).

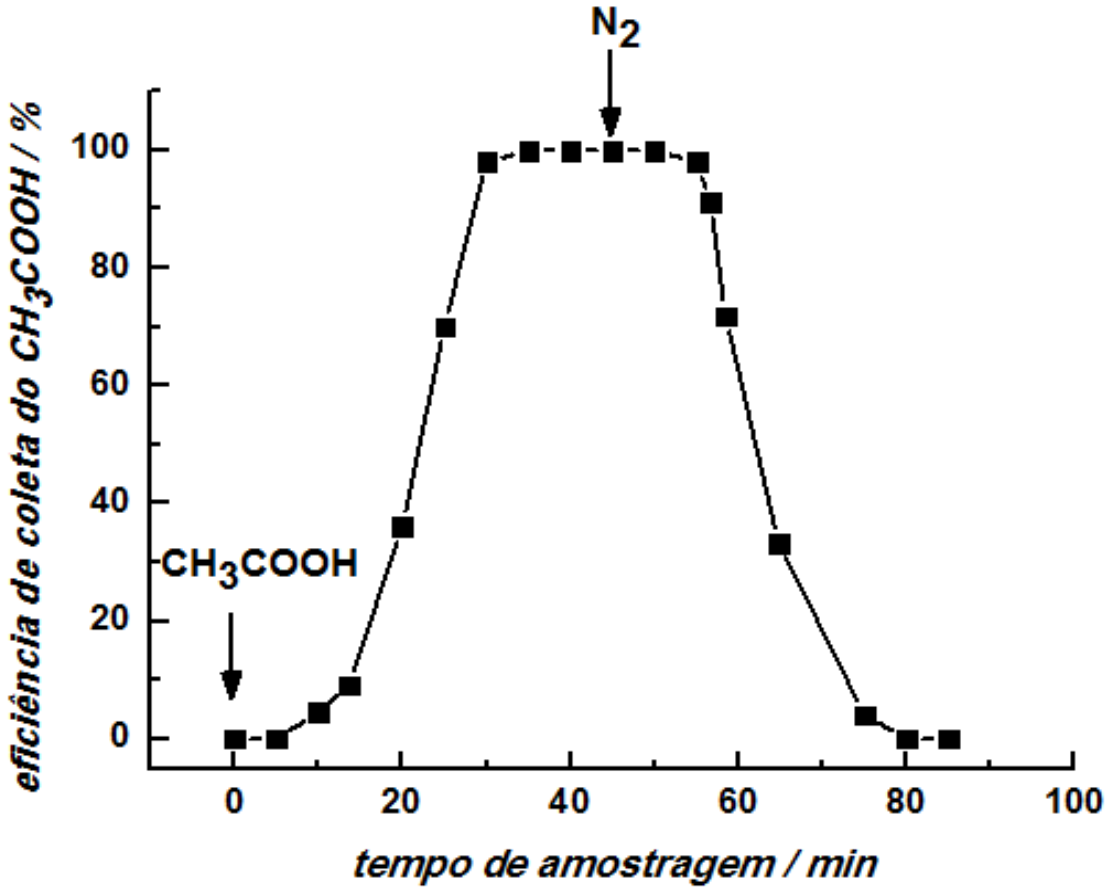


Figura 44: Avaliação da eficiência de coleta do CMDS com o tempo de amostragem. Coleta de CH_3COOH, gerado por atmosfera padrão, seguida de fluxo de N_2 no CMDS de 50 cm e vazão do líquido coletor de 1,0 μL min^{-1}. Vazão dos gases amostrados fixada em 150 mL min^{-1}.

Verifica-se que são necessários 30 min para que o sistema coletor entre em regime. O retorno à linha base, ao purgar o sistema com nitrogênio (150 mL min^{-1}) requereu aproximadamente 25 min. Para a vazão baixa de aceptor utilizada (1,0 μL min^{-1}), o tempo de residência previsto era de 30 min (considerando o volume interno de ~30 μL). Para os tubos de conexão da membrana microporosa (Tygon® e silicone) até a saída do coletor, estimou-se volume morto de, aproximadamente, 20 μL, resultando em cerca de 20 min de para o trânsito da amostra. Assim, considera-se que o trânsito da solução por esse volume morto seja o fator limitante do atraso na resposta observada na Figura 44, na qual a eficiência de coleta superior à 90% é observada após 20 minutos de amostragem, correspondendo ao esvaziamento dos

tubos de Tygon® e silicone em 4 ciclos de amostragem de 5 μL. Essa é constatação é de extrema relevância, por apontar onde devem ser feitos aperfeiçoamentos, uma vez que revela que o equilíbrio gás/líquido é rapidamente estabelecido no coletor com perfil de fluxo laminar.

Os mesmos estudos foram feitos utilizando-se atmosfera padrão de formaldeído, seguida da análise das amostras por CE-C4D, após derivatização com HSO_3^-. As condições para obtenção de eficiências de coleta superiores a 95% foram análogas às referentes ao CH_3COOH, indicando que o sistema pode ser utilizado na coleta de diversas espécies presentes na fase gasosa da atmosfera e com elevada constante de Henry.

Durante os estudos realizados, a temperatura média foi de 20 ºC e a umidade relativa permaneceu acima de 40%. A amostragem em ambientes mais secos (U.R.< 20%) poderia ocasionar uma evaporação parcial do solvente no interior da membrana capilar e gerar valores de concentração superestimados para os analitos de interesse. Para correção do efeito da evaporação de solução nestas condições, a solução consiste determinar a vazão efetiva na saída do coletor por pesagem dos volumes coletados (*vial* cheio menos *vial* vazio) ao longo de toda a amostragem, nos dias mais secos. Nas condições do presente trabalho, observou-se uma perda de massa de água inferior à 5%, não sendo necessária tal correção ponto a ponto, bastando pesagem da amostra coletada no início e no final do período para avaliar a vazão efetiva.

A respeito da durabilidade do capilar de Oxyphan®, embora se saiba que o ozônio ataca gradualmente o polipropileno, ocasionando perda na resistência mecânica da membrana [21], um mesmo tubo microporoso foi utilizado por 1 mês, em modo não contínuo, sem necessidade de substituição.

5.2. Determinação de CH_2O, CH_3COOH e HCOOH na fase gasosa da atmosfera através de coleta em CMDS e análise posterior por CE-C4D

Conforme mencionado repetidas vezes, a CE-C4D requer volumes diminutos de amostra; apenas alguns nanolitros são introduzidos efetivamente no capilar, sendo que, no total, poucos microlitros bastam para realizar a injeção hidrodinâmica da amostra. Não há necessidade, pois, de recorrer a um feixe de filamentos de Oxyphan® sob tais circunstâncias. Dessa forma, investiu-se na redução de escala do sistema de amostragem por difusão com capilar microporoso para realizar coletas de volumes diminutos de líquido.

Amostras de ar foram coletadas no dispositivo difusional com monofilamento em 28/10/06, no período das 8 h às 20 h, no Instituto de Química-USP, bloco 12 superior.

No momento da análise, as amostras eram descongeladas e tratadas com HSO_3^- 500 μmol L^{-1} e injetadas no equipamento de CE-C4D. Comprovou-se que o pico de HSO_3^-, bem maior que o dos analitos e relativamente próximo do de HMS^-, podia ser antecipado por adição de H_2O_2 para a conversão do bissulfito em excesso à sulfato, sem que se observasse perda de HMS. Esse recurso mostrou-se, contudo, dispensável nas condições adotadas.

Nessa amostragem, as concentrações de formaldeído, ácidos fórmico e acético na fase gasosa apresentaram variações no intervalo de 4,3 a 24,4 μg m^{-3}, 2,8 a 28,8 μg m^{-3} e 7,2 a 44,7 μg m^{-3}, respectivamente, conforme pode ser visualizado nas Figura 45.

No período de 12 h de amostragem (dia ensolarado) a que se refere a figura observa-se aparente correlação entre as concentrações de formaldeído e ácido fórmico, sendo que o segundo analito parece refletir, com atraso de 1h, as variações

do primeiro, em consonância com a reportada produção fotoquímica do ácido carboxílico. Desperta atenção nos dados a aparente correlação inversa dos ácidos acético e fórmico ao redor das 14h. Naturalmente, maior volume de dados é requerido para dar suporte a tais especulações, o que está fora do alcance desta tese, voltada ao desenvolvimento de métodos.

Para o CH_2O, as variações das concentrações encontradas ao longo do dia são muito semelhantes às observadas na literatura [23]. O conjunto de dados obtidos nessa coleta encontra-se reproduzido na Tabela 7.

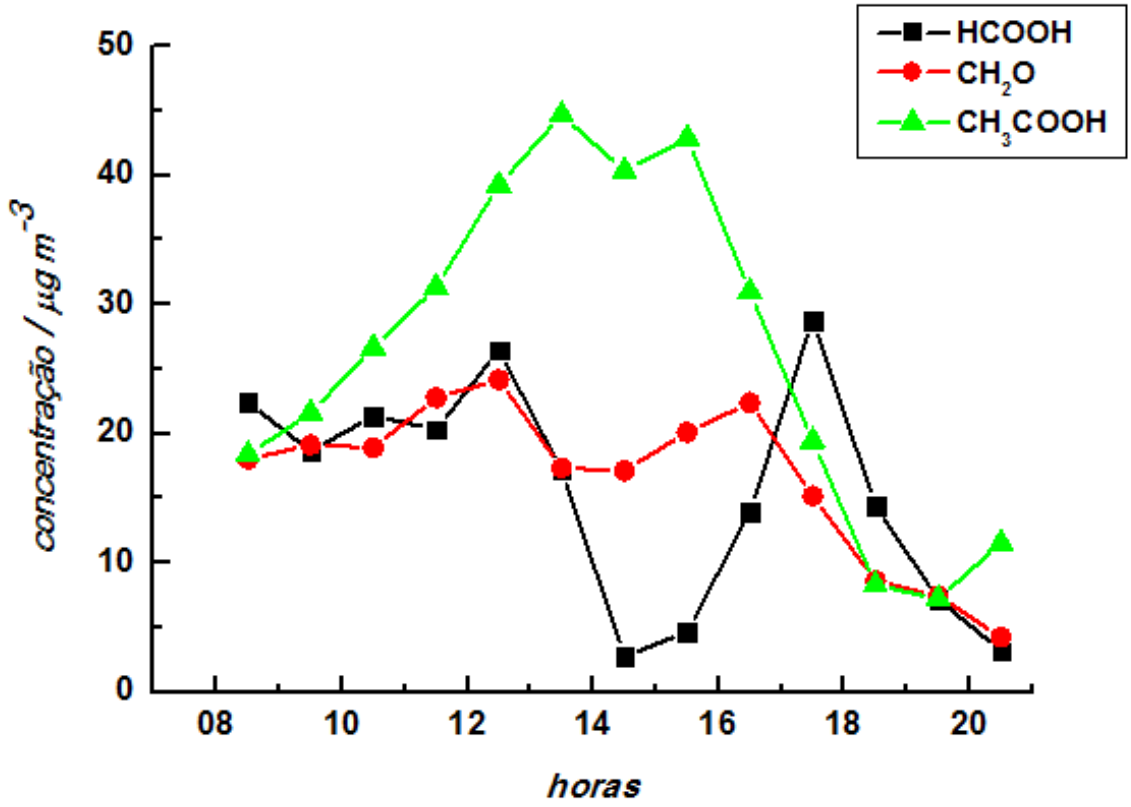


Figura 45: Variações nas concentrações de ácido fórmico, formaldeído e ácido acético na fase gasosa da atmosfera em amostragem consecutiva de 12 horas em 28/10/06. Coleta em CMDS sob vazão de líquido aceptor (água deionizada) de 1 µL min^{-1} e vazão de gás amostrado de 150 mL min^{-1}.

Tabela 7: Determinação de CH_3COOH, HCOOH e CH_2O na atmosfera no dia 28/10/2006 através de coleta em CMDS e determinação posterior por CE-C4D.

Horário da coleta	***Conc. CH_3COOH ($\mu g\ m^{-3}$)***	***Conc. HCOOH ($\mu g\ m^{-3}$)***	***Conc. CH_2O ($\mu g\ m^{-3}$)***	***Temp. (ºC)***	***Umidade Relativa do Ar (%)***
7 h – 8 h	18,4	22,4	18,0	22	55
8 h – 9 h	21,6	18,6	19,1	25	57
9 h – 10 h	26,7	21,4	18,9	25	55
10 h – 11 h	31,3	20,3	22,8	25	50
11 h – 12 h	39,2	26,5	24,2	25	50
12 h – 13 h	44,7	17,1	17,3	25	50
13 h – 14 h	40,3	2,8	17,1	24	46
14 h – 15 h	42,9	4,7	20,1	24	46
15 h – 16 h	31,0	14,0	22,4	24	46
16 h – 17 h	19,4	28,8	15,1	24	46
17 h – 18 h	8,3	14,4	8,6	23	50
18 h – 19 h	7,2	7,2	7,4	23	50
19 h – 20 h	11,5	3,2	4,3	21	55

5.3. Considerações gerais sobre amônia na atmosfera

A amônia (NH_3) é emitida para a atmosfera como resultado de processos bioquímicos e de atividades antropogênicas, sendo o único gás alcalino presente em concentrações significativas. Como principais fontes emissoras de NH_3 destacam-se a decomposição de matéria orgânica, principalmente por microorganismos, a produção industrial de amônia, o uso de fertilizantes em larga escala e os veículos automotores [80, 81]. Em certas regiões, a produção agrícola é considerada responsável por aproximadamente 90% das emissões antropogênicas de NH_3 [82]. Aproximadamente 10^8 toneladas de NH_3 são emitidas para a atmosfera por ano [9].

A amônia é removida da atmosfera por sua afinidade com água e pelo seu caráter básico, que possibilita a formação de aerossóis, em ambientes poluídos, através de reações com ácidos nítrico, sulfúrico e clorídrico, formando sais como NH_4NO_3, NH_4Cl e $(NH_4)_2SO_4$ [1].

Atualmente, a cromatografia de íons (IC) e a espectrofotometria com absorção no visível (após reação de formação de azul de indofenol) são as técnicas mais utilizadas e indicadas pelas organizações mundiais para a determinação de NH_3 (OSHA, EPA), sendo que ambas necessitam de etapa de pré-concentração. Usualmente, além de *impingers* contendo solução de ácidos não voláteis, utilizam-se tubos de difusão (*denuders*) tratados com ácido fosfórico ou sulfúrico [80].

Medidas diretas de NH_3 podem ser obtidas por monitores com detecção por quimiluminescência baseada na conversão de NH_3 a NO [83]. Porém, este método apresenta sensibilidade aquém da necessária para a detecção de baixas concentrações de NH_3 no ar. Monitores espectroscópicos com diodo laser baseados na absorção da radiação infravermelho também estão disponíveis para a determinação de NH_3, sendo seu elevado custo a maior desvantagem dos equipamentos [84].

Para a pré-concentração de NH_3 pode-se utilizar filtros ou *impingers* contendo solução ácida. 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 NH_4^+. Ainda assim, estas estratégias de pré-concentração são passíveis da formação de artefatos, ocasionando distorção da medida analítica [81,85].

Com a implementação da coleta em *denuders* o problema de formação de artefatos é significativamente reduzido, uma vez que o equilíbrio de partição entre NH_3/NH_4^+ não é perturbado. Entretanto, o tempo de residência das espécies no interior dos dispositivos de difusão deve ser curto (da ordem de poucos décimos de segundo).

Dessa forma, desenvolver metodologia que possibilite o monitoramento de NH_3 de forma contínua em tempo real ou intermitente com intervalos de tempo curtos,

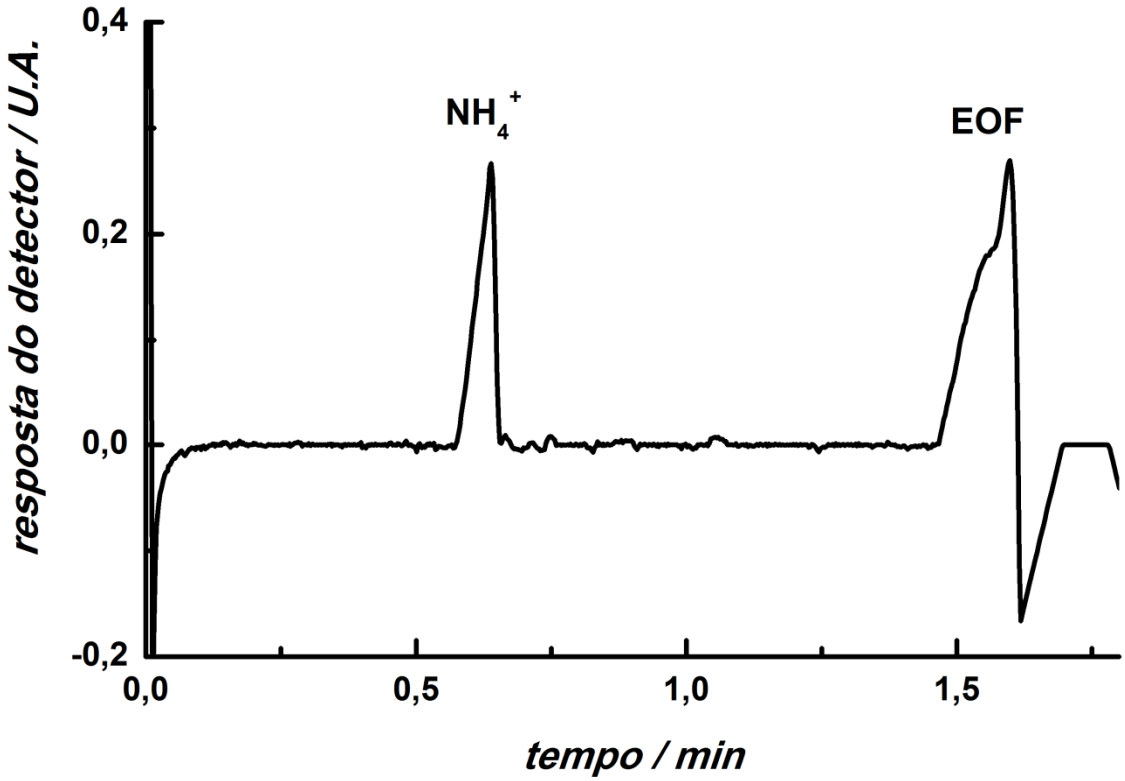
contornando longas etapas de preparação e determinação, vem ao encontro das necessidades atuais.

5.4. Determinação de NH_3 na fase gasosa da atmosfera por coleta em CMDS e determinação posterior por CE-C4D

O método proposto para a coleta de NH_3 mostrou-se bastante eficiente. Amostragens feita com auxílio de atmosfera padrão de NH_3 apresentaram uma eficiência de coleta superior à 95% nas condições explicitadas na seção 3.11.

A injeção de padrões de NH_4^+ na CE-C4D revelou uma faixa linear de trabalho muito ampla (de 5 à 1500 μmol L^{-1}). A Figura 46A ilustra um eletroferograma obtido na injeção de padrão contendo 50 μmol L^{-1} em NH_4^+. A curva de calibração referente a parte do intervalo linear de concentrações para NH_4^+ (entre 5 e 500 μmol L^{-1}) pode ser verificada na Figura 46B. O limite de detecção foi estimado em 1,2 μmol L^{-1}, correspondendo à cerca de 0,7 μg m^{-3} dessa espécie no ar.

A)



B)

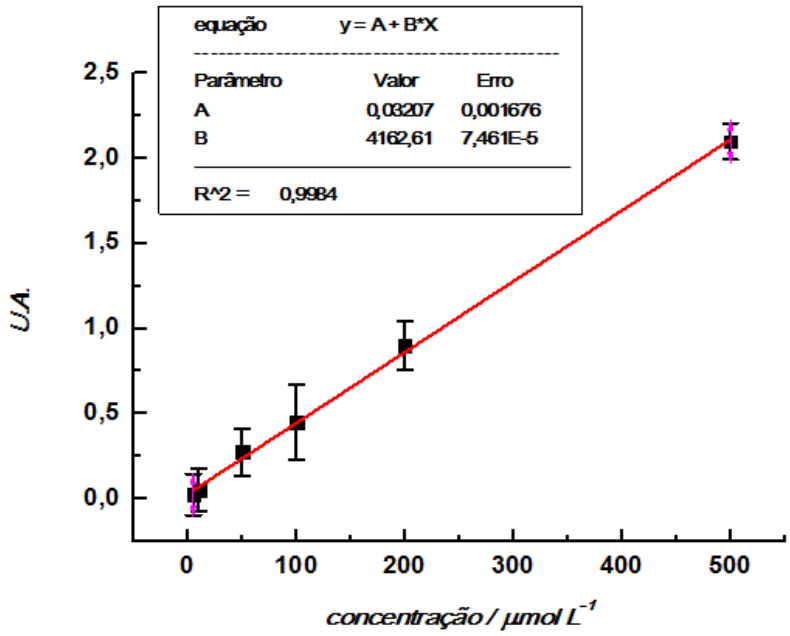


Figura 46: a) Eletroferograma de padrão contendo 50 µmol L^{-1} em NH_4^+ Injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 40 s); capilar de sílica fundida (75 µm D.I. x 30 cm, sendo 10 cm at o C4D); potencial +20 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz; b) curva de calibração para a determinação de NH_4^+ por CE-C4D (concentrações de 5 a 500 µmol L^{-1}).

A Figura 47 ilustra um eletroferograma obtido para a injeção de amostra de ar coletada em 05/09/07 em dispositivo CMDS.

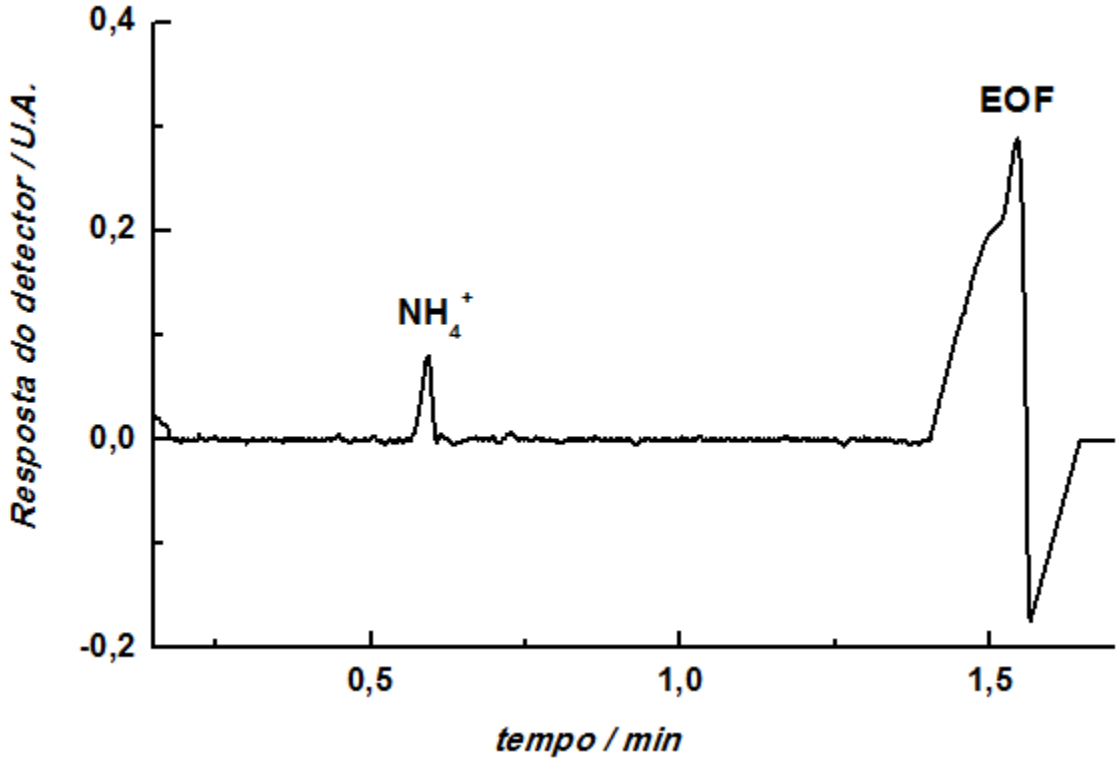


Figura 47: Eletroferograma de amostra de ar coletada em 05/09/07 no CMDS. A concentração de NH_4^+ determinada foi (13,4 ± 1,7) μmol L^{-1}, equivalente à (7,9 ± 1,0) μg m^{-3} no ar. Condições eletroforética semelhantes às descritas na *Figura* 46.

A concentração de NH_3 na fase gasosa da atmosfera variou entre 5,0 e 37,8 μg m^{-3} durante o período amostral, valores dentro do intervalo esperado para ambientes poluídos (5 à 50 μg m^{-3}) [86].

Coletas de ar foram realizadas no laboratório. Procedeu-se à amostragem simultânea em *impinger* contendo H_2SO_4 e no dispositivo CMDS, durante intervalos de 1 h ao longo de 5 horas. As amostras foram analisadas, num mesmo dia, tanto por espectrofotometria quanto por CE-C4D. A Figura 48 mostra um espectro obtido para uma das amostras analisadas após reação de formação do azul de indofenol.

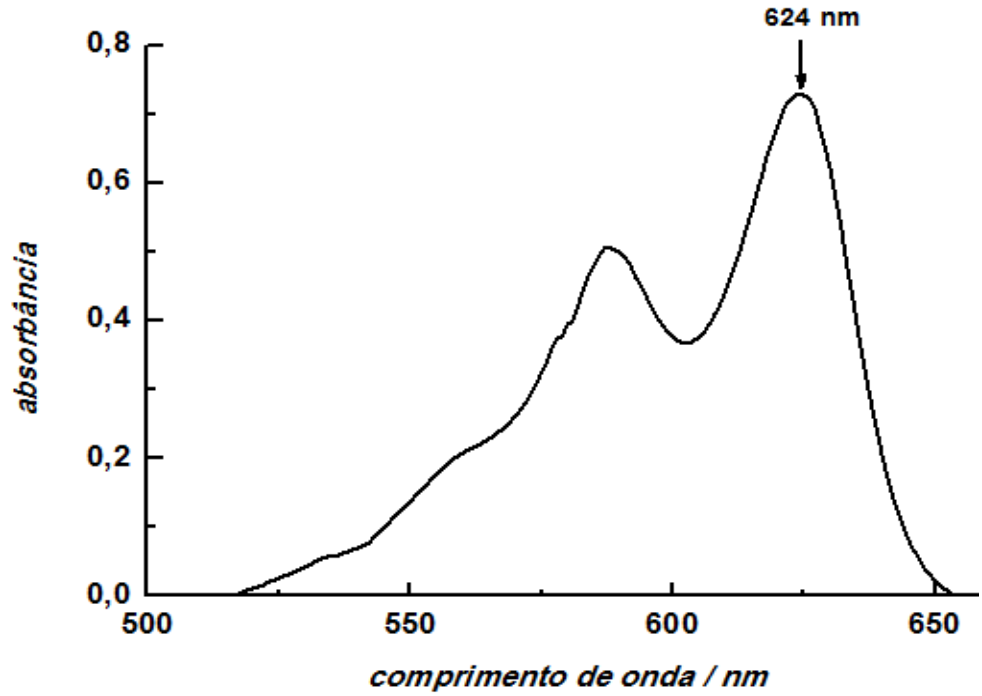


Figura 48: Espectro obtido para padrão 100 μmol L^{-1} de NH_4^+ após formação do azul de indofenol. Varredura entre 500 – 650 nm; cela de 1 cm de caminho óptico.

A Tabela 8 mostra as concentrações obtidas para NH_3 no ar para um conjunto de 5 amostras (coletadas por períodos consecutivos de 1h em 03/07/07), por amostragem com CMDS e determinação posterior por CE-C4D e a amostragem com *impinger* contendo H_2SO_4 e subseqüente análise espectrofotométrica [44]. As amostras foram analisadas em triplicata.

Tabela 8: Comparação entre as concentrações obtidas para NH_3 em amostras de ar coletadas no laboratório em 03/07/07. Coleta em CMDS seguida da determinação por CE-C4D e amostragem em *impinger* com análise espectrofotométrica.

Horário da amostragem	***Umidade relativa do ar***	***Temperatura***	***Coletor difusional – CE-C^4D ($\mu g\ m^{-3}$)***	***Impinger – reação Berthelot ($\mu g\ m^{-3}$)***
11 h – 12 h	34%	25 ºC	(22,7 ± 4,0)	(20,5 ± 2,1)
12 h – 13 h	33%	25 ºC	(21,5 ± 3,1)	(25,9 ± 2,0)
13 h – 14 h	34%	23 ºC	(32,5 ± 3,5)	(29,9 ± 1,4)
14 h – 15 h	35%	22 ºC	(35,5 ± 4,0)	(33,0 ± 2,2)
15 h – 16 h	37%	21 ºC	(32,6 ± 3,4)	(31,4 ± 1,5)

A Figura 49 ilustra a correlação entre as concentrações de NH_3 determinadas pelos dois métodos e os respectivos desvios padrão.

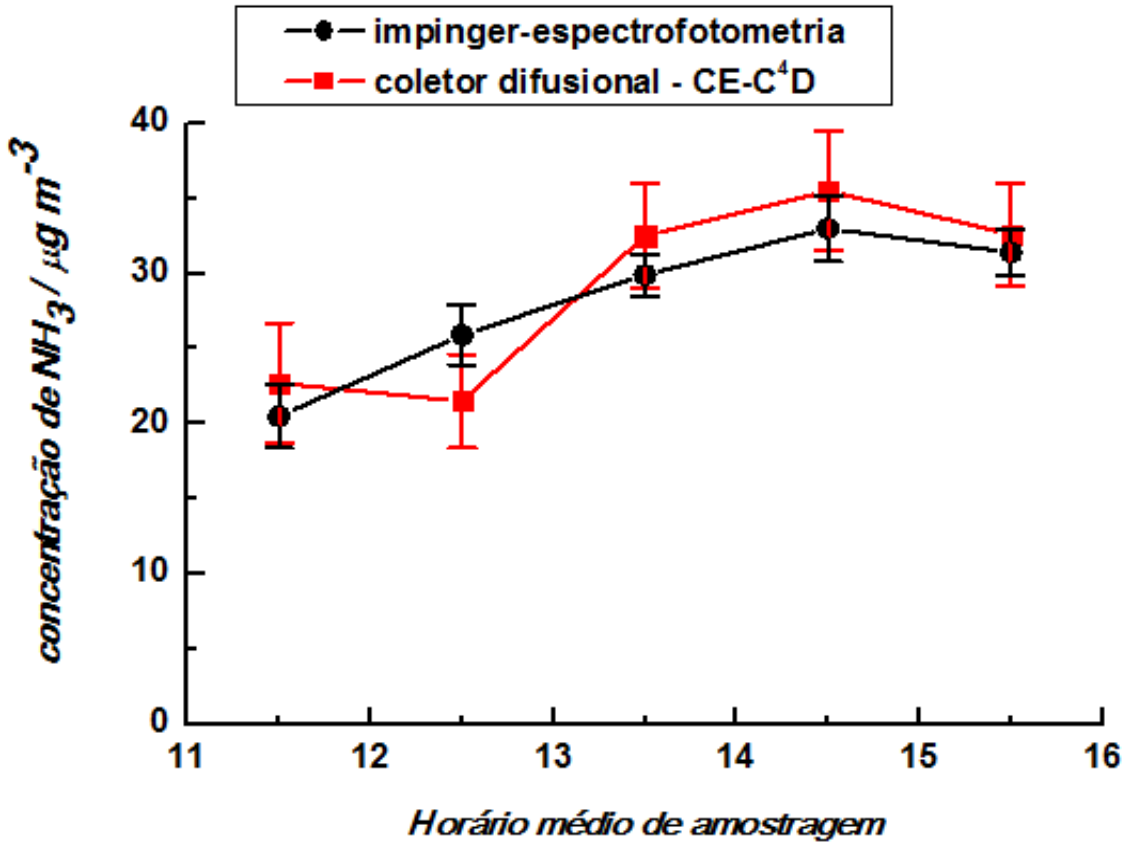


Figura 49: Correlação entre as concentrações de NH_3 em amostras de ar coletadas em 03/07/07 determinadas por coleta em CMDS e posterior determinação por CE-C4D e coleta em *impinger* seguida de avaliação por espectrofotometria.

As metodologias propostas apresentaram valores concordantes para a concentração de NH_3 no ar dentro do erro experimental, considerando-se um intervalo de confiança de 95%. A Tabela 9 mostra as figuras de mérito para as duas metodologias de coleta e determinação de NH_4^+.

Tabela 9: Figuras de mérito dos métodos descritos no presente trabalho para determinação de NH_3 na fase gasosa da atmosfera.

Parâmetros		***Coletor difusional – CE-C^4D***	***Impinger – método de Berthelot***
Faixa linear (μmol L^{-1})		5 - 1500	1 - 1000
Limite de detecção em fase líquida (μmol L^{-1})		1,2	0,5
Limite de detecção em fase gasosa (μg m^{-3})		0,7	0,7
Tempo gasto por análise	coleta	~1h	~ 1h
	determinação	< 3 min	~30 min*
Volume de amostra consumido por determinação		20 nL	100 μL**
Potencialidade de análise simultânea de outras espécies		✓ aminas	×
Geração de resíduos		mínima e não tóxica	5 mL solução contendo fenol

***** Tempo requerido pela cinética da reação de Berthelot [17]; pode ser reduzido por método FIA com aquecimento da bobina de reação [87].

****** Volume variável dependendo da concentração de NH_3 no ar e da pré-concentração no *impinger*.

5.5. Conclusões parciais

A redução nas dimensões do dispositivo CMDS representou um avanço em comparação com o amostrador previamente descrito com os capilares múltiplos polipropileno [21], utilizado no capítulo anterior, ou frente ao dispositivo comercial monofilamentar para amostragem difusional de gases comercializado pela Global FIA (Washington, EUA) [88]. Esse coletor consiste numa membrana de permeação anular, de silicone ou Nafion®, inserida num tubo de quartzo com encaixes em aço inoxidável. Embora compacto e robusto este dispositivo projetado para técnicas de análise em fluxo (FA) com parada ou por injeção seqüencial (SIA) apresenta um

volume interno da ordem de 100 μL para somente 10 cm de comprimento de tubo de permeação, dimensões desproporcionais para associação com técnicas que demandam pouquíssimo volume de amostra como a CE.

O CMDS descrito e avaliado neste capítulo opera com fluxo baixo de ar e fase aceptora – que pode ser água deionizada para espécies com constante elevada de Henry ou meios para promover a desprotonação (ou protonação) das espécies e consequente estabilização em meio aquoso (como no caso do NH_4^+).

Nas condições estabelecidas, os analitos são extraídos quantitativamente da fase gasosa para a líquida durante o tempo de residência no CMDS, de modo que o coletor se torna pouco dependente de calibração e do efeito de variação da temperatura. A coleta de poluentes gasosos pelo amostrador CMDS seguida do armazenamento em dispositivo refrigerado por elemento Peltier e da análise posterior por CE-C4D permitiu a determinação concomitante do formaldeído (no forma de HMS^-) e os ácidos acético e fórmico com limites de detecção, após pré-concentração, comparáveis aos obtidos quando se realiza coleta em cartuchos, seguida de etapa de extração e determinação posterior por IC ou HPLC [4].

A metodologia descrita para a amostragem e determinação de NH_4^+ mostrou-se apropriada para a coleta de baixas concentrações dessa espécie no ar. A CE-C4D apresenta vantagens frente à IC, principalmente em relação ao custo inicial do equipamento e da economia de reagentes. A sensibilidade proporcionada pela CE-C4D, aquém da conseguida por técnicas cromatográficas, não limita a aplicação do método devido à eficiente pré-concentração do analito no CMDS. Essa combinação apresenta uma melhor resolução temporal e maior seletividade que a proporcionada pela coleta por *impingers* e análise espectrofotométrica, após reação de Berthelot.

6

Desenvolvimento de sistema portátil de amostragem difusional com monofilamento microporoso de polipropileno – amostragem de compostos reduzidos de enxofre no ar e determinação por CE-C4D

6.1. Considerações gerais sobre compostos de enxofre na atmosfera

A Figura 50 ilustra os principais compostos envolvidos no ciclo natural do enxofre, a saber: sulfeto de hidrogênio (H_2S), alquil-mercaptanas (R-SH), SO_2, SO_3 e sulfatos. Aproximadamente, 100 milhões de toneladas de compostos de enxofre são lançados anualmente na atmosfera tanto por fontes antropogênicas (principalmente na forma de SO_2 originário da queima de combustíveis fósseis), quanto por fontes biogênicas ou naturais [1]. Nessas últimas, destaca-se a emissão de compostos pela atividade biológica em solo, pântanos e oceanos. O *spray* marinho e o efeito do vulcanismo promovem a emissão de H_2S, CS_2, OCS e sulfetos orgânicos [89].

O ciclo do S envolve muitos processos de reação mediados por microorganismos. Dentre esses, destaca-se a ação das bactérias sulfato-redutoras (p.e. *Desulfovibrio*) que utilizam sulfato como aceptor de elétrons na oxidação de matéria orgânica $\{CH_2O\}$, conforme a reação:

$$SO_4^{2-} + 2\ \{CH_2O\} + 2\ H^+ \rightarrow H_2S + 2\ CO_2 + 2\ H_2O \qquad (33)$$

O H_2S emitido para a troposfera é rapidamente oxidado por radicais OH•, gerando SO_2, conforme as reações [30]:

$$H_2S_{(g)} + OH\bullet \rightarrow HS\bullet + H_2O \qquad (34)$$

$$HS\bullet + O_2 \rightarrow OH\bullet + SO \qquad (35)$$

$$SO + O_2 \rightarrow SO_{2(g)} + O \qquad (36)$$

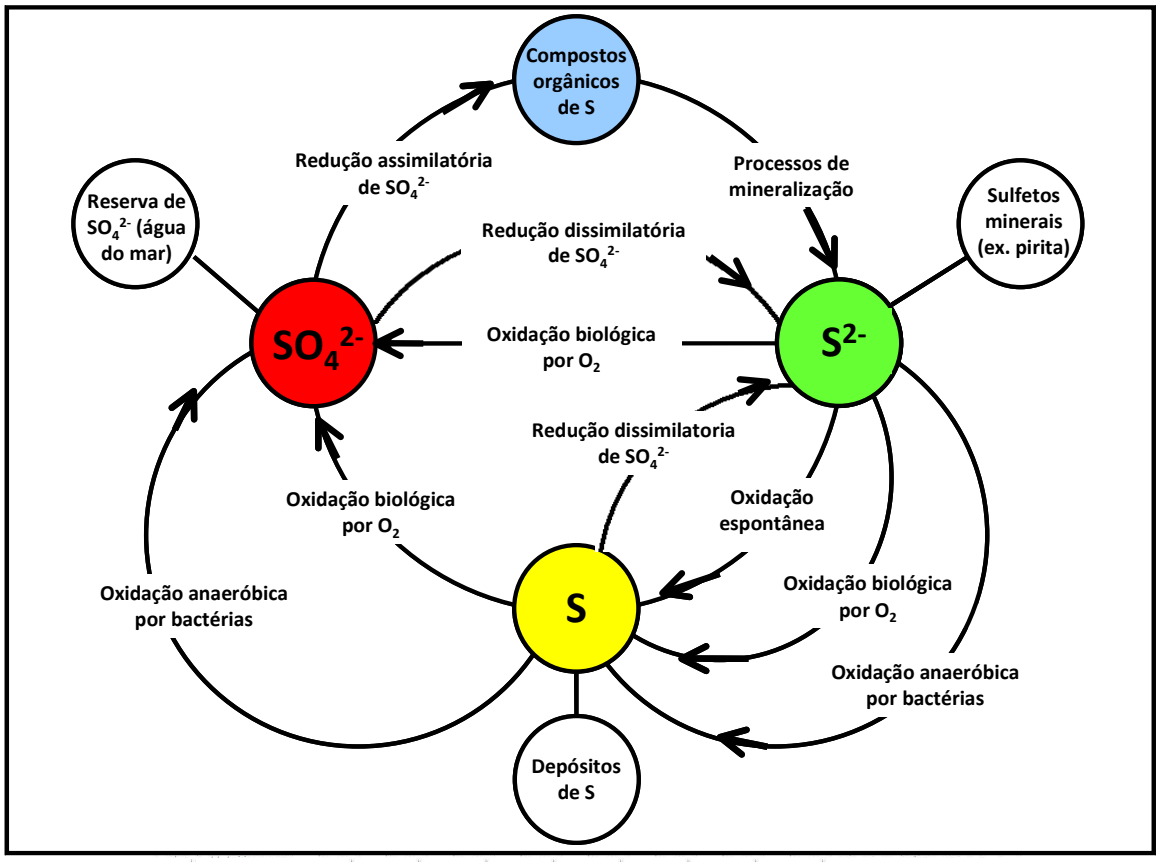


Figura 50: Ciclo natural do enxofre e os processos de interconversão entre as espécies. Esquema adaptado de Saltzman [30].

Uma vez presente no ar, o $SO_{2(g)}$ pode ser oxidado, seja na fase gasosa, seja na fase líquida da atmosfera, originando H_2SO_4 e sulfatos. Muitos estudos vêm sendo realizados sobre os parâmetros que influenciam na oxidação do SO_2. Dentre esses fatores, destaca-se a umidade relativa do ar, a intensidade da radiação solar e a presença de espécies oxidantes. Em fase liquida, especialmente em meio ácido, pode prevalecer a oxidação do SO_2 por peróxido de hidrogênio, representada, simplificadamente, pelas seguintes reações [90]:

$$SO_{2(g)} + H_2O \leftrightarrows SO_2 .H_2O \quad (37)$$

$$SO_2 .H_2O \leftrightarrows H^+ + HSO_3^- \quad (38)$$

$$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow SO_2OOH + H_2O \quad (39)$$

$$SO_2OOH + H^+ \rightarrow H_2SO_4 \quad (40)$$

Na fase gasosa da atmosfera, o H_2SO_4 forma-se, principalmente, pela oxidação catalisada do SO_2 por radicais OH• [17].

$$SO_{2(g)} + OH\bullet \xrightarrow{Cat.} HOSO_2 \quad (41)$$

$$HOSO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2\bullet \quad (42)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (43)$$

O ácido sulfúrico, ao lado do nítrico de ácidos carboxílicos, é um dos principais componentes da chuva ácida. Adicionalmente, o H_2SO_4 formado pode reagir com NH_3 presente no ar e sofrer processo de deposição úmida ou atuar como núcleo de condensação de vapor d' água [2].

6.1.1. Métodos para a coleta e determinação de H_2S no ar

O H_2S é um gás mais tóxico que o HCN, emitido tanto por fontes naturais (bactérias ou efeito do vulcanismo) ou por fontes antropogênicas (indústrias, principalmente as de refino e processamento de petróleo e de fabricação de papel). Elevadas concentrações de H_2S podem ser encontradas em regiões próximas ao despejo de esgoto, onde o ambiente anóxico não favorece a oxidação dos compostos de enxofre à SO_4^{2-}, podendo ocorrer sua redução. Em algumas partes do mundo observa-se uma elevada emissão de H_2S em decorrência da exploração e extração do petróleo.

O olfato humano é especialmente sensível na detecção do H_2S, sendo possível a percepção do odor desagradável ocasionado por 0,5 ppb da espécie no ar. Concentrações superiores à 100 ppb podem ocasionar fadiga do trato respiratório e a perda da capacidade olfativa [9]. O H_2S age como supressor da respiração aeróbia das células ocasionando morte por asfixia.

Muitos métodos estão descritos na literatura para a análise de H_2S. Dentre as técnicas analíticas comumente utilizadas, destaca-se a espectrofotometria, seguida das medidas eletroquímicas e cromatográficas.

A preservação das amostras de sulfeto é um dos grandes problemas na sua determinação analítica. De modo geral, o H_2S precisa ser fixado em meio aquoso utilizando soluções alcalinas de coleta para minimizar a volatilização do gás (conversão do H_2S à HS^-, mais solúvel em água). Espécies redutoras como ascobarto [91] e tetrahidroborato de sódio [92] são adicionadas à solução de coleta para evitar a oxidação do HS^-, juntamente a agentes complexantes como o EDTA [91] ou a ácido cítrico [92] para bloquear a catálise por traços de metais. *Impingers* contendo solução de Zn^{2+} ou Cd^{2+} ou papéis de filtro impregnados com esses íons metálicos também são utilizados para retenção do sulfeto na forma dos precipitados de ZnS e CdS [91-93]. No caso dos filtros coletores, a determinação é feita por medida fotométrica do enegrecimento do papel por formação de precipitado, apresentando reprodutibilidade pouco satisfatória.

O método mais utilizado para a detecção de sulfeto envolve a reação de N,N-dimetilfenil-1,4-diamina (DMPD), na presença de pequena quantidade de íons Fe^{3+}, com geração de uma tiazina heterocíclica de coloração azul, o azul de metileno (MB) [42]. A determinação espectrofotométrica no UV/Vis é considerada o método padrão na detecção de H_2S pela simplicidade da reação aliada à elevada sensibilidade da metodologia, alcançando limite de detecção da ordem de 1 μmol L^{-1} dessa espécie na fase aceptora [44].

Técnicas para detecção de H_2S por fluorescência são altamente sensíveis e baseadas em reações bastante específicas. Comumente, esse tipo de detecção explora a afinidade do sulfeto por compostos de mercúrio. A reação de HS^- com o complexo de Hg^{2+} e 2,2-piridilbenzimidazol resulta na formação de HgS e liberação

de um fluoróforo que aumenta a intensidade do sinal de fluorescência emitida [94]. Outra metodologia analítica utiliza sistemas contendo o complexo acetato de mercúrio–fluoresceína, cuja fluorescência é suprimida pela presença de HS^- [95].

A detecção potenciométrica empregando eletrodo íon-seletivo para sulfeto é um procedimento muito atrativo em química analítica, principalmente por sua simplicidade e baixo custo. Comumente, se utilizam eletrodos compostos por pastilhas de Ag_2S como sensores [96]. Longos tempos de resposta, desvios do comportamento nernstiano e envenenamento do eletrodo de referência por eventual contaminação com sulfeto limitam o uso dos eletrodos íon-seletivos convencionais. Estratégias para minimizar esses problemas se baseiam na deposição de filmes eletropolimerizados contendo íonóforos, como derivados de ftalocianinas de cobalto [97]. Esses sistemas apresentam uma resposta dada pela reação redox do íon cobalto, com resposta nernstiana em uma ampla faixa de pH.

Metodologias empregando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) também são comumente utilizadas na detecção de sulfeto [98, 99]. A elevada capacidade de separação das técnicas cromatográficas é uma vantagem óbvia na detecção de sulfeto, principalmente em matrizes complexas, promovendo a quantificação simultânea de outras espécies de enxofre como as alquil-mercaptanas [100]. A detecção no UV-Vis prescinde do uso de etapa prévia de derivatização como a reação de formação do azul de metileno [44].

Técnicas de medida *in si*tu, tais como absorção por diodo laser de tunelamento [101] e espectroscopia de transmitância óptica [102] são bastante seletivas, não destrutivas e quantitativas. Entretanto, requerem longos caminhos ópticos e instrumentação de alto custo, o que restringe estudos de campo [20].

6.1.2. Métodos para a coleta e determinação de alquil-mercaptanas no ar

As alquil-mercaptanas comumente encontradas em fase gasosa da atmosfera são CH_3SH, CH_3CH_2SH, $(CH_3)_2S$ e CS_2. Mesmo apresentado elevada toxicidade e odor desagradável, não há limites de exposição fixados para esses compostos no ar na legislação brasileira.

Poucas metodologias analíticas estão descritas na literatura para a amostragem desses compostos. A coleta mais utilizada baseia-se no uso de *impinger* contendo solução de acetato de mercúrio ou *denuders* de sílica impregnados com sais orgânicos de mercúrio seguida da análise espectrofotométrica dos complexos formados. Comumente, esse tipo de coleta explora a afinidade do grupo -SH por compostos de mercúrio [103].

Técnicas para detecção por fluorescência explorando reação com Hg^{2+} também são amplamente utilizadas dada sua elevada sensibilidade [94, 104], mas os compostos apresentam interferência mútua, sendo possível, contudo, estimar a concentração total.

A cromatografia gasosa (GC) é a técnica mais empregada na determinação dos compostos voláteis. Entretanto, a sensibilidade e a seletividade ainda estão aquém das necessárias para a determinação das baixas concentrações dos vários compostos de enxofre presentes no ar. A combinação da separação por GC com a detecção por técnicas espectroscópicas como a espectrometria de massas (MS) fornece informações tanto qualitativas como quantitativas das espécies, com a sensibilidade requerida [104].

A CI também é amplamente utilizada na determinação das espécies reduzidas de enxofre, na sua forma aniônica, em meio alcalino. Entretanto, não é possível a determinação de todos os compostos supra citados em uma única análise com a

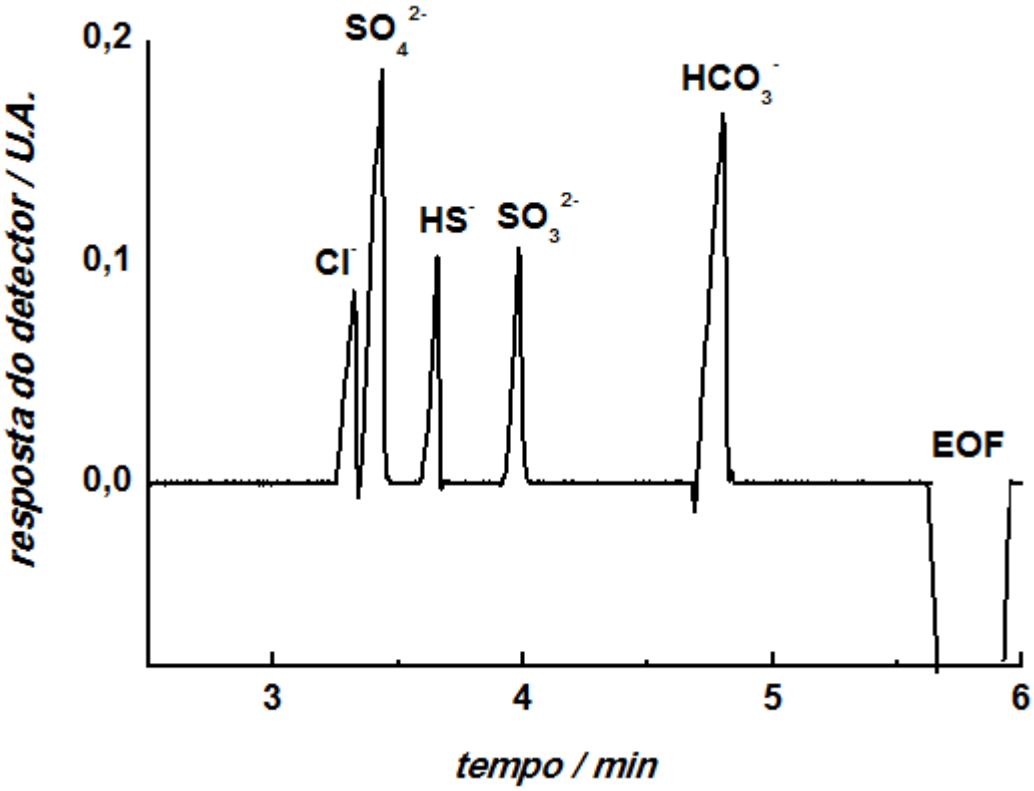
mesma sensibilidade. Adicionalmente, as mercaptanas podem adsorver na coluna de separação, ocasionando seu envenenamento [105].

A eletroforese capilar (CE) surge como alternativa interessante na avaliação conjunta de espécies inorgânicas e orgânicas de enxofre. Como essas espécies não absorvem na região do UV-Vis, sua detecção espectrofotométrica é viabilizada de forma indireta, ou seja, mediante adição de cromóforos como cromato [106], ftalato [107] e p-aminobenzoato [108] ao eletrólito de corrida. Geralmente, a detecção indireta apresenta menor sensibilidade em relação à detecção direta. O uso da detecção condutométrica em CE também foi explorado na determinação de compostos inorgânicos de enxofre e alquil-mercaptanas em eletrólitos alcalinos de baixa condutividade para promover a ionização das espécies de enxofre e um aumento na sensibilidade [109]. Entretanto, algumas dessas espécies, como o DMS e o CS_2, não são ionizáveis, impossibilitando sua separação por eletroforese capilar no modo de operação por zona.

6.2. Coleta de H_2S no ar com CMDS e determinação posterior por CE-C4D

A Figura 51A apresenta o eletroferograma de um padrão contendo 50 μmol L^{-1} em HS^-, não se observando interferência de sulfito e sulfato, espécies que poderiam provir da coleta simultânea de SO_2 no ar. A curva analítica para a determinação de HS^- por CE-C4D apresenta excelente linearidade na faixa de concentração de interesse (5 a 200 μmol L^{-1}), como mostra a Figura 51B. O limite de detecção foi estimado em 1,7 μmol L^{-1}.

A)



B)

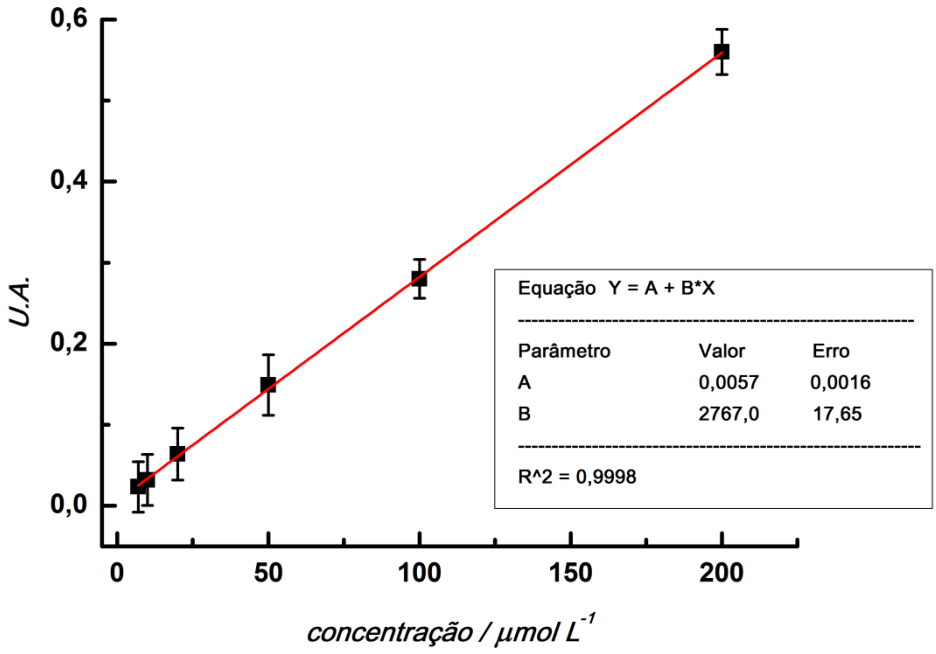


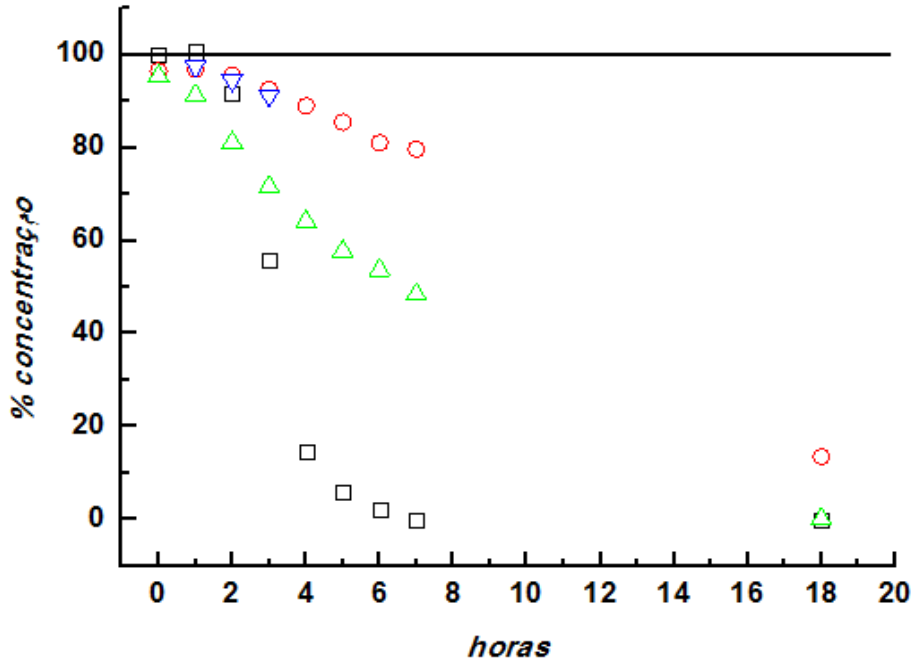
Figura 51: A) Eletroferograma de padrão contendo 50 µmol L^{-1} de HS^- na presença de 50 µmol L^{-1} de SO_4^{2-} e de SO_3^{2-}. Injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s); capilar de sílica fundida (75 µm d.i. x 70 cm); potencial -25 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz; B) curva de calibração para a determinação de H_2S por CE-C4D (concentrações de 5 a 200 µmol L^{-1}).

Quando se trabalha próximo ao limite de quantificação das técnicas, um importante requisito adicional do sistema de coleta passa a ser a sua capacidade de pré-concentração dos analitos extraídos, advindos da fase gasosa, caso do presente estudo. Constantes de Henry favoráveis e deslocamento do equilíbrio químico da espécie absorvida para outra não volátil colaboram neste sentido, como ocorre com o H_2S que, em meio alcalino, desprotona gerando uma espécie não volátil, o HS^-. Para a coleta do H_2S, gerado através de atmosfera padrão, em meio de OH^- (2 mmol L^{-1}) verificou-se uma eficiência de amostragem superior à 90% nas condições de vazão de gás e de solução coletora e comprimento do dispositivo descritas no item 3.6.2.

A elevada condutividade do meio coletor contendo OH^- ocasiona sinais de branco muito elevados na CE-C4D. Além disso, a acentuada diferença de condutividade entre o eletrólito de corrida e a amostra pode ocasionar perda de resolução por alargamento dos picos (formação de uma cauda frontal). Para minimizar esse problema, recorreu-se à coleta em meio de 1 mmol L^{-1} CHES/LiOH (pH 10), compatibilizando a condutividade da amostra com a do tampão de corrida da CE-C4D.

Apesar da melhor retenção, a coleta do H_2S em meio alcalino acelera a taxa de oxidação dessa espécie pelo O_2 do ar. Assim, adições de substâncias com caráter redutor como ascorbato, sulfito e salicilato foram feitas em padrões de HS^- para avaliar a preservação do sulfeto com possibilidade de detecção da espécie na eletroforese. Frascos contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, na ausência e na presença dos antioxidantes, foram expostos ao ar à temperatura ambiente, por até 18 horas, com amostragens a cada hora até a oitava hora e outra ao final do período. A Figura 52 ilustra os resultados obtidos desta forma ou em recipientes fechados (*vials* tampados), com e sem adição de um antioxidante.

A)



B)

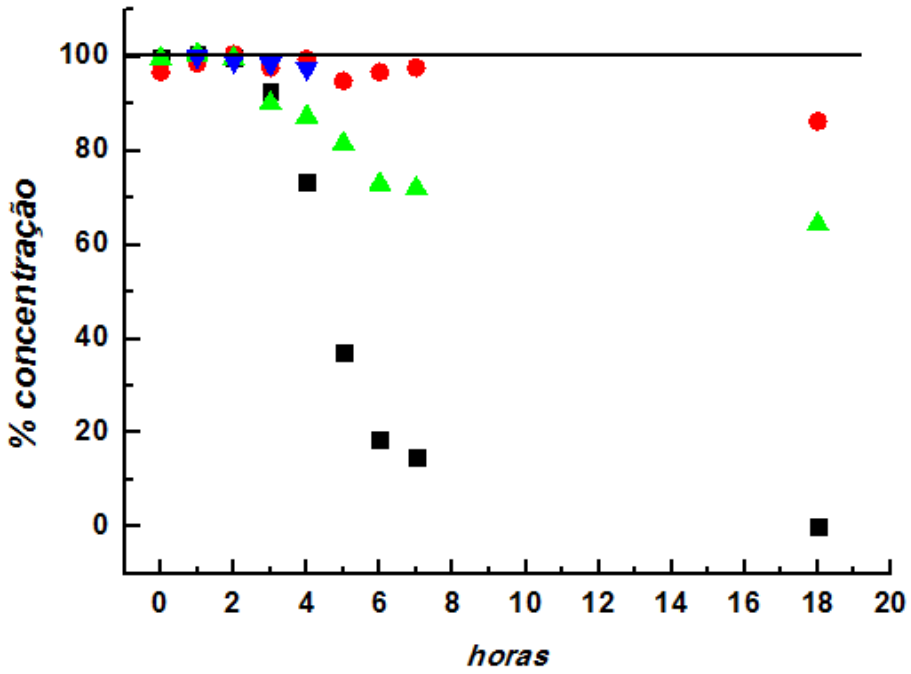


Figura 52: Concentração de sulfeto retornada por CE-C4D em amostras contendo HS^-. A) Sistema aberto: □ 20 µmol L^{-1} HS^-, △ 20 µmol L^{-1} + 100 µmol L^{-1} salicilato, ○ 20 µmol L^{-1} + 100 µmol L^{-1} ascorbato, ▽ 20 µmol L^{-1} + 100 µmol L^{-1} sulfito; B) Sistema fechado: ■ 20 µmol L^{-1} HS^-, ▲ 20 µmol L^{-1} HS^- + 100 µmol L^{-1} salicilato, ● 20 µmol L^{-1} HS^- + 100 µmol L^{-1} ascorbato, ▼ 20 µmol L^{-1} + 100 µmol L^{-1} sulfito. Sistema Valores expressos em % em relação ao valor inicial da solução 20 µmol L^{-1} HS^-.

Tanto para sistemas fechados quanto abertos, a adição de antioxidantes mantém os níveis de concentração de HS^- por um tempo mais longo, sendo que em sistema fechado ocorre uma perda de apenas 10% após 18 h de experimento. O ascorbato e sulfito agiram igualmente na preservação das amostras. Entretanto, o SO_4^{2-} resultante da oxidação gradual de sulfito em excesso interfere no sinal analítico referente ao sulfeto por sobreposição com perda de resolução. Após 4 h de exposição já não foi mais possível distinguir claramente entre os picos do sulfeto e sulfato. O salicilato não se apresentou como um antioxidante tão efetivo quanto o ascorbato. Embora tenha preservado melhor o HS^- da oxidação em relação ao sistema sem aditivo algum, em 4 horas de exposição do sistema fechado houve perda de 20% na concentração de HS^- no sistema contendo salicilato, enquanto no frasco contendo ascorbato, sob essas mesmas condições, observou-se um decréscimo de apenas 10% no sinal eletroforético correspondente ao HS^-. A Figura 53 ilustra os eletroferogramas para solução de sulfeto (A), com adição de sulfito (B), de ascorbato (C) e de salicilato (D).

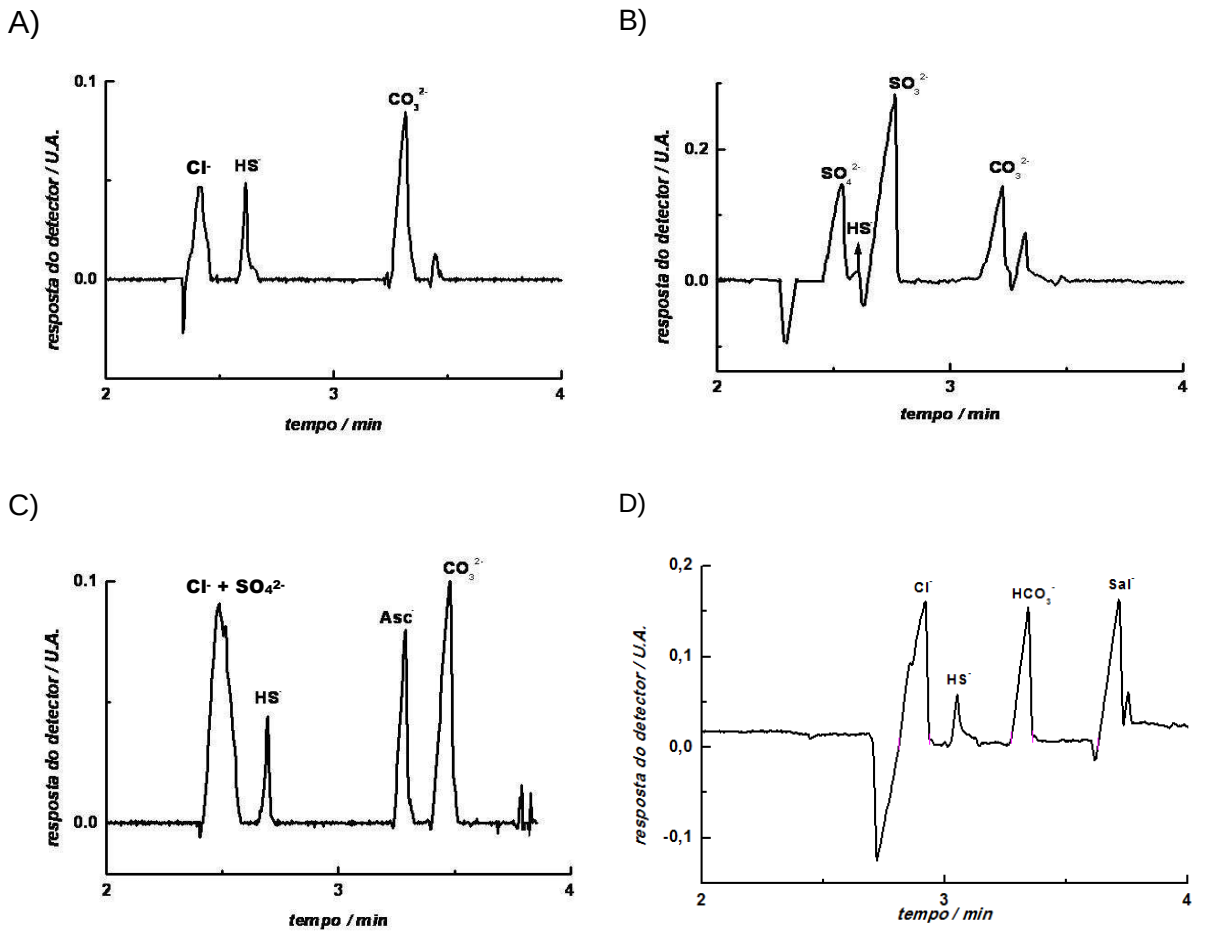


Figura 53: Eletroferogramas :A) padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^- ; B) adição de 100 μmol L^{-1} SO_3^{2-}; C) adição de 100 μmol L^{-1} de ascorbato, D) adição de 100 μmol L^{-1} de salicilato. Eletrólito de corrida 20 mmol L^{-1} CHES, 0,2 mmol L^{-1} CTAB e LiOH para ajustar o pH à 10. Condições eletroforéticas: capilar de sílica (70 cm x 75 μm D.I.), potencial -25 kV, injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s), freqüência do detector condutométrico 600 kHz.

Embora a adição de ascorbato à solução alcalina minimize a oxidação do HS^-, deve-se considerar se o antioxidante apresenta melhoria no sistema de coleta em si, uma vez que a solução aceptora é continuamente exposta ao ar amostrado e não apenas a uma quantidade limitada de O_2 dissolvido. Além disso, a elevada razão área/volume de aceptor do CMDS pode acelerar o processo de oxidação dos compostos reduzidos de enxofre.

O CMDS foi preenchido com solução contendo 20 μmol L^{-1} de HS^- em meio de CHES/LiOH apenas ou com a adição de 100 μmol L^{-1} de ascorbato. Uma vazão de

ar de 150 mL min^{-1} foi aspirada pelo sistema de coleta com auxílio da bomba de aquário. A cada 30 min, o coletor foi esvaziado e a solução aceptora armazenada em *vials*, pesada e armazenada em *freezer* para posterior análise por CE-C4D. A figura 54 ilustra os resultados obtidos para a concentração de HS^- retornada pela CE-C4D (expressa como % em relação ao valor esperado para uma amostra de HS^- não exposta ao fluxo de ar e congelada logo no início do experimento) durante 4h de amostragem.

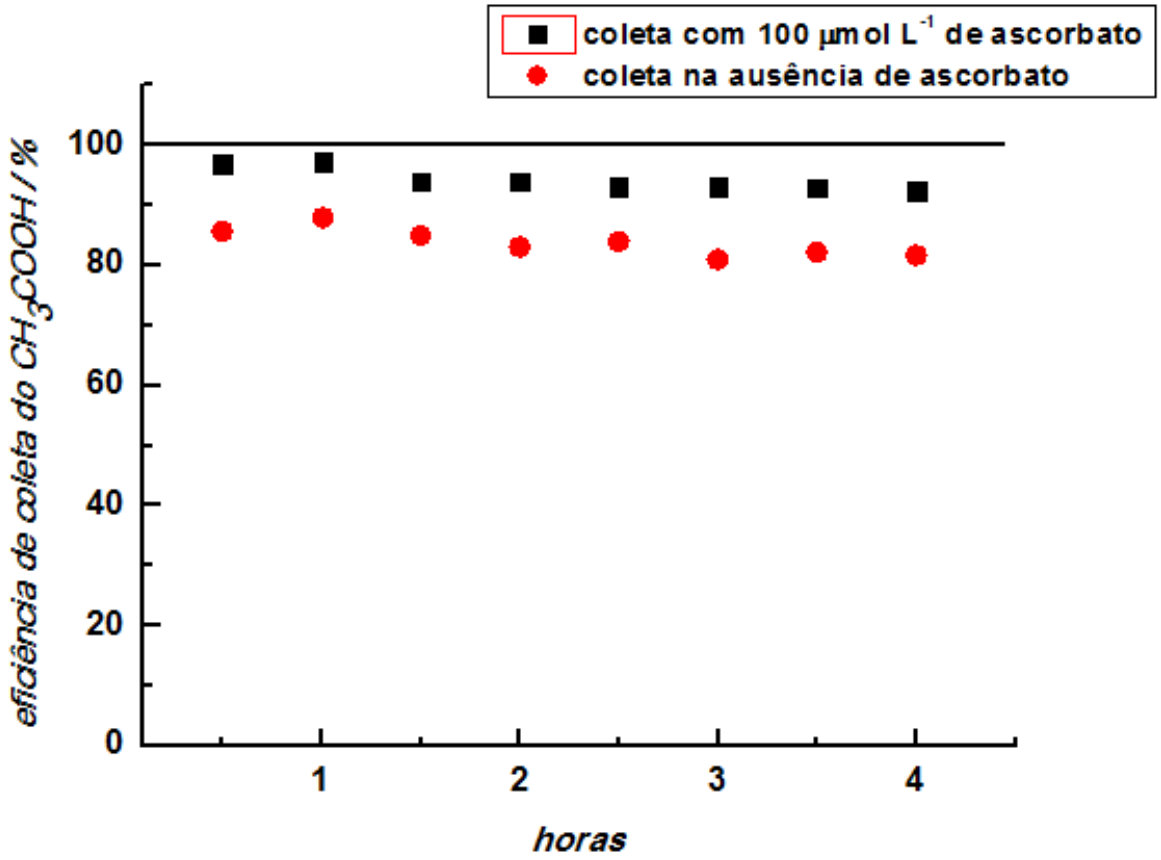


Figura 54: Avaliação da estabilidade de solução 20 µmol L^{-1} de HS^- no sistema CMDS durante amostragem de ar na ausência e na presença de 100 µmol L^1 de ascorbato na fase aceptora contendo 1 mmol L^{-1} CHES/LiOH (pH = 10). Períodos de amostragem: 30 min. Vazão do ar aspirado: 150 mL min^{-1}.

A adição de um antioxidante, como ascorbato, pode minimizar perdas do analito durante a etapa de coleta. Para a coleta de H_2S verificou-se uma eficiência de amostragem superior à 92% nas condições citadas de vazão do gás e da solução

coletora, bem como de comprimento do dispositivo, superior à obtida com coleta em meio alcalino sem agente redutor.

A análise conjunta de ânions provenientes de ácidos carboxílicos (como acetato) é dificultada pelo sinal conjunto para ascorbato e carbonato, que encobre o pico do acetato. Uma alternativa explorada na tentativa de análise conjunta de espécies reduzidas de enxofre e ácidos carboxílicos foi o uso de sistemas para absorção do CO_2. Entretanto, tais dispositivos deveriam ser capazes de reter seletivamente o CO_2 e permitir a passagem das demais espécies gasosas, o que não foi conseguido.

Nos ensaios com o sistema de geração de atmosfera padrão de gases para a obtenção de H_2S e CO_2, os gases foram diluídos em fluxo de nitrogênio e borbulhados em dispositivo absorvedor (*impinger*) contendo solução 0,1 mol L^{-1} de $BaCl_2$ antes de alcançar o CMDS contendo solução alcalina de CHES/LiOH/ ascorbato como aceptor. Com isso, esperava-se remover quantitativamente o CO_2 na forma de $BaCO_3$ e permitir a passagem do H_2S. As injeções de amostras coletadas na ausência e na presença do absorvedor evidenciaram uma diminuição do sinal eletroforético (de cerca de 70%) tanto do HCO_3^- quanto do HS^-, indicando que as duas espécies foram retidas no *impinger*. Testes realizados com outras soluções absorvedoras como tampão MES/His (pH = 6, próximo ao pK_{a1} do H_2CO_3, que é 6,1) e etanolamina tampouco apresentaram resultados satisfatórios na retenção seletiva do CO_2.

A detecção conjunta de espécies reduzidas de enxofre e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, utilizando ascorbato como conservante, sofre interferência do íon HCO_3^- quando os locais de amostragem apresentam concentração de CO_2 superior à atmosférica (p.ex., esgotos, fermentadores, depósitos de lixo). Entretanto, a facilidade em recorrer a um segundo dispositivo de coleta com aceptor não

alcalinizado, ou seja, simplesmente água deionizada, permite minimizar a absorção do CO_2 na coleta simultânea dessas espécies viabilizando sua posterior determinação. A versatilidade da CE-C4D, comparativamente à HPLC, possibilita que o mesmo capilar de separação seja utilizado, bastando ajuste na composição do eletrólito de corrida para a detecção e quantificação de todas essas espécies de interesse amostras de ar em ambientes internos e externos.

Amostragens de H_2S foram realizadas com dispositivo portátil (descrito no item 3.9.) às margens de um trecho do córrego Pirajussara que atravessa o campus da Cidade Universitária em São Paulo. Coletas de 20 min de duração foram feitas com o sistema portátil de amostragem descrito acima. Após o tempo de amostragem, os frascos contendo a fase líquida foram alocados em isopor contendo gelo para melhor preservação de sua composição. O eletroferograma obtido na injeção de uma dessas amostras pode ser observado na Figura 55. A presença de outros sinais analíticos no registro do eletroferograma indica a coleta concomitante de outras espécies voláteis.

A concentração média de H_2S encontrada em 10 amostras coletadas foi de 30,7 $\mu g\ m^{-3}$, valor acima do limite recomendado pela OSHA para exposição prolongada ao H_2S (10 $\mu g\ m^{-3}$ por um período de 1h).

A adição de padrão contendo 20 $\mu mol\ L^{-1}$ em CH_3CH_2SH à amostra evidenciou a possível coleta concomitante de alquil-mercaptanas e a potencialidade de determinação simultânea de espécies de enxofre em diversos estados de oxidação numa mesma corrida eletroforética.

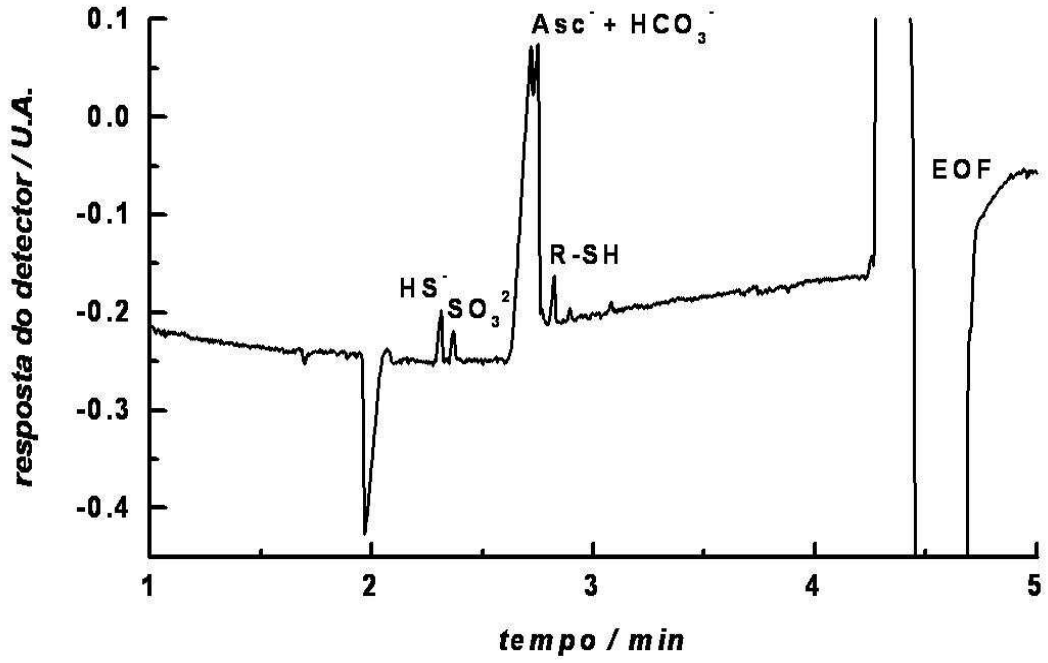


Figura 55: Eletroferograma de amostra de ar coletada em 25/09/07. Concentração de HS^- estimada por CE-C^4D após pré-concentração por 20 min (22,2 ± 1,7) μmol L^{-1}. Concentração equivalente a 32,6 μg m^{-3} de H_2S no ar.

6.3. Comparação entre métodos para a coleta e determinação de H_2S na fase gasosa da atmosfera

6.3.1. Determinação de H_2S através de coleta em impinger e determinação espectrofotométrica através da reação de formação do azul de metileno

Coletas de ar foram realizadas às margens do Córrego Pirajussara no trecho que percorre o campus da Universidade de São Paulo. Procedeu-se à amostragem simultânea em *impinger* contendo NaOH/Zn^{2+} e no dispositivo CMDS, durante intervalos de 20 min ao longo de 3 horas. As amostras foram analisadas, num mesmo dia, tanto por espectrofotometria quanto por CE-C4D. A Figura 56 mostra um

espectro obtido para uma das amostras analisadas após reação com DMPD na presença de íons Fe^{3+}.

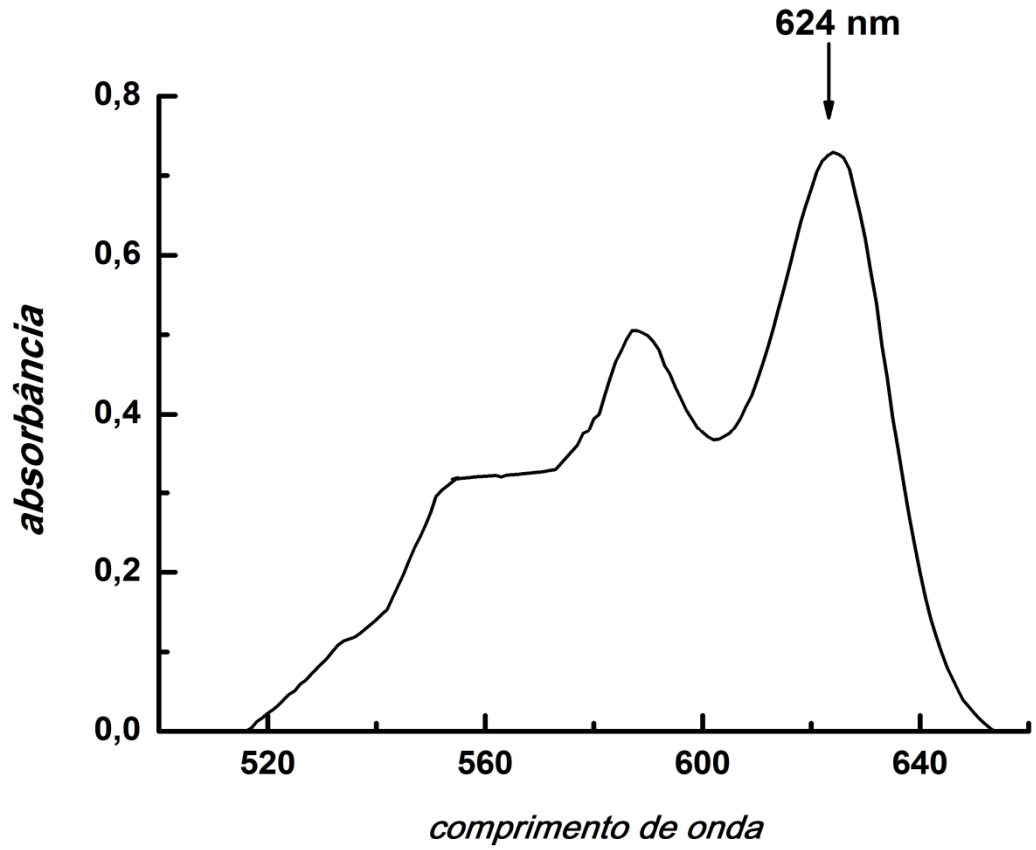


Figura 56: Espectro obtido para padrão 100 μmol L^{-1} de H_2S após formação do azul de metileno. Varredura entre 500 – 650 nm; cela de 1 cm.

A coloração acentuada dos reagentes utilizados (DMPD, vermelha e Fe^{3+}, amarela) faz com que o espectro apresente sinais de branco muito intensos, o que diminui a sensibilidade do método. O limite de detecção obtido para coleta em *impinger* e análise espectrofotométrica foi de 1,0 μmol L^{-1}, equivalente à 0,35 μg m^{-3} de H_2S presente no ar.

A Tabela 10 mostra as concentrações obtidas para H_2S no ar para um conjunto de 9 amostras coletadas por períodos de 20 min em 24/01/08 com CMDS e, paralelamente, por borbulhamento em *impinger* de NaOH/Zn^{2+}. Seguiu-se a determinação por CE-C4D e espectrofotometria, respectivamente.

Tabela 10: Comparação entre as concentrações obtidas para H_2S em amostras de ar coletadas em 24/01/08 por períodos de 20 min para os métodos de coleta e determinação descritos no presente trabalho.

Horário da amostragem	***Umidade relativa do ar***	***Temperatura***	***CMDS – CE-C4D ($\mu g\ m^{-3}$)***	***Impinger – espectrofotometria ($\mu g\ m^{-3}$)***
13h00 às 13h20	46%	26,5 ºC	(14,9 ± 1,8)	(13,5 ± 0,8)
13h20 às 13h40	46%	26,5 ºC	(15,3 ± 2,1)	(15,6 ± 1,0)
13h40 às 14h00	46%	26 ºC	(14,5 ± 1,5)	(15,8 ± 0,8)
14h00 às 14h20	46%	26 ºC	(14,1 ± 2,0)	(14,6 ± 1,1)
14h20 às 14h40	46%	25 ºC	(13,4 ± 2,9)	(14,9 ± 0,5)
14h40 às 15h00	45%	25 ºC	(11,7 ± 2,5)	(12,3 ± 0,6)
15h00 às 15h20	45%	25 ºC	(12,0 ± 2,1)	(11,8 ± 0,9)
15h20 às 15h40	44%	25 ºC	(11,4 ± 1,8)	(12,0 ± 1,1)

A Figura 57 ilustra a correlação entre as concentrações de H_2S determinadas pelos dois métodos e os respectivos desvios padrão.

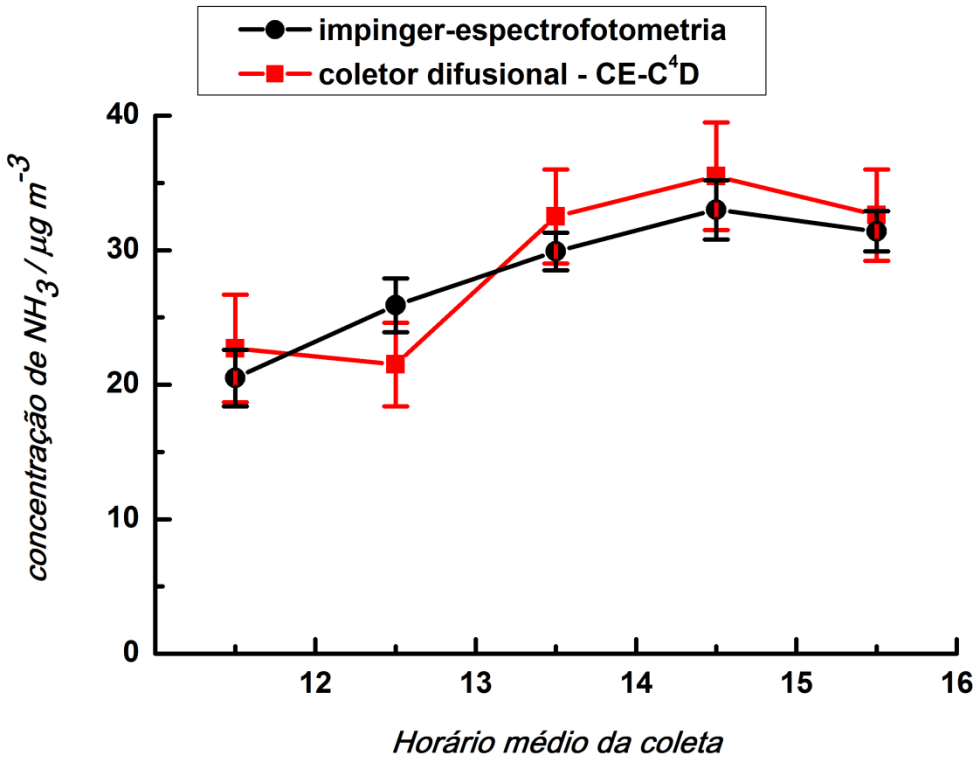


Figura 57: Correlação entre as concentrações de H_2S em amostras de ar coletadas em 24/01/08 coletadas por CMDS e determinadas por CE-C4D e coleta em *impinger* seguida de avaliação espectrofotométrica.

Os métodos propostos apresentaram valores concordantes para a concentração de H_2S no ar dentro do erro experimental, considerando-se um intervalo de confiança de 95%. A Tabela 11 mostra as figuras de mérito para as duas metodologias de coleta e determinação de HS^-.

Tabela 11: Figuras de mérito dos métodos descritos para coleta e determinação de H_2S na fase gasosa da atmosfera.

Parâmetros		***CMDS – CE-C4D***	***Impinger – espectrofotometria***
Faixa linear ($\mu mol\ L^{-1}$)		10 - 100	5 - 200
Limite de detecção em fase líquida ($\mu mol\ L^{-1}$)		2,7	1,0
Limite de detecção em fase gasosa ($\mu g\ m^{-3}$)		0,9	0,4
Coeficiente de variação		4%	1%
Tempo gasto por análise	coleta	~20 min	~ 20 min
	determinação	5 min	~30 min*
Volume de amostra consumido por determinação		20 nL	100 μL**
Seletividade		alta	média
Potencialidade de análise simultânea de outras espécies		sim espécies aniônicas	não
Geração de resíduos		mínima e não tóxica	metal pesado (Zn^{2+}) amina carcinogênica

* Tempo requerido pela cinética da reação de formação do azul de metileno [39].

** Volume variável dependendo da concentração de H_2S no ar e da pré-concentração no *impinger*.

6.4. Determinação de alquil-mercaptanas por CE-C4D

A Figura 58 apresenta o eletroferograma de um padrão contendo 10 $\mu mol\ L^{-1}$ de CH_3SH em eletrólito contendo 20 $mmol\ L^{-1}$ de CHES, LiOH suficiente para ajuste do pH a 10 e 0,2 $mmol\ L^{-1}$ de CTAB para inversão do fluxo eletroosmótico (EOF). A adição de 100 $\mu mol\ L^{-1}$ de ascorbato para conservação das espécies origina um

sinal eletroforético que se sobrepõe ao do HCO_3^- (picos 2 e 3) devido à alta concentração dessas duas espécies no meio.

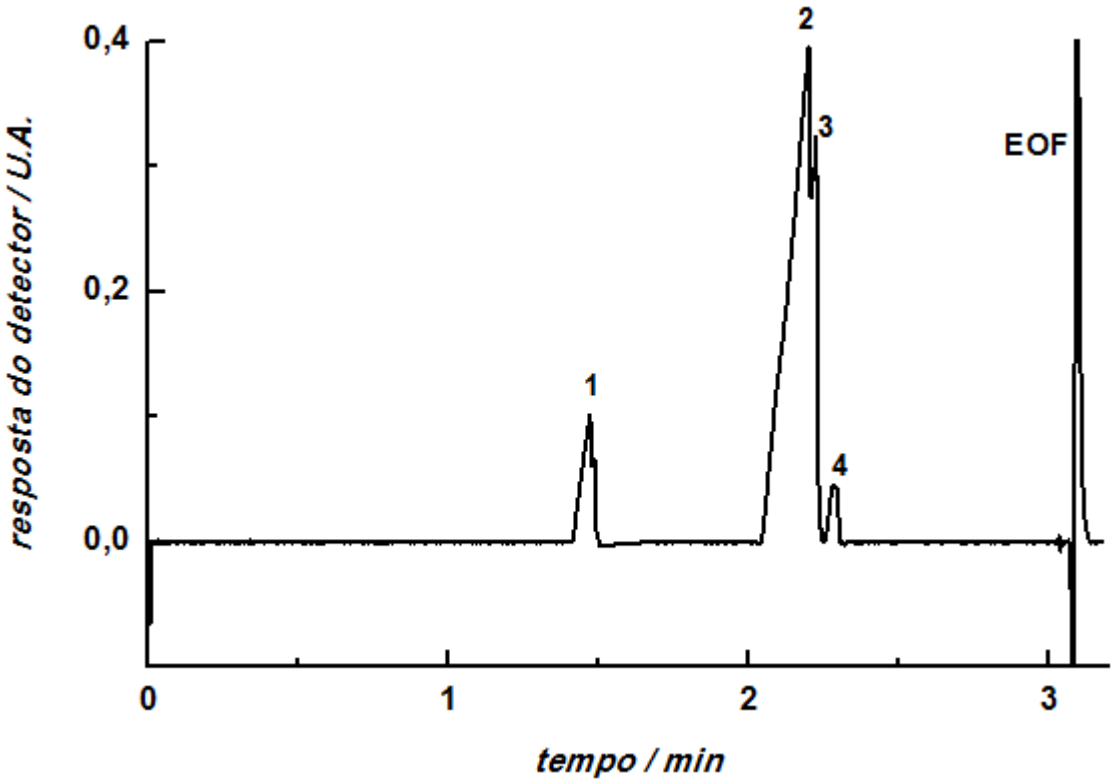


Figura 58: Eletroferograma de padrão contendo 10 μmol L^{-1} de CH_3SH. Injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s); capilar de sílica fundida (75 μm D.I. x 70 cm); potencial -25 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz. Picos: 1) Cl^-; 2) ascorbato; 3) HCO_3^-; 4) CH_3S^-.

A detecção conjunta das principais espécies orgânicas reduzidas de enxofre, em suas formas aniônicas, também é possível por CE-C4D. A Figura 59 ilustra eletroferograma obtido pela injeção de padrão contendo 20 μmol L^{-1} em SO_3^{2-}, HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$.

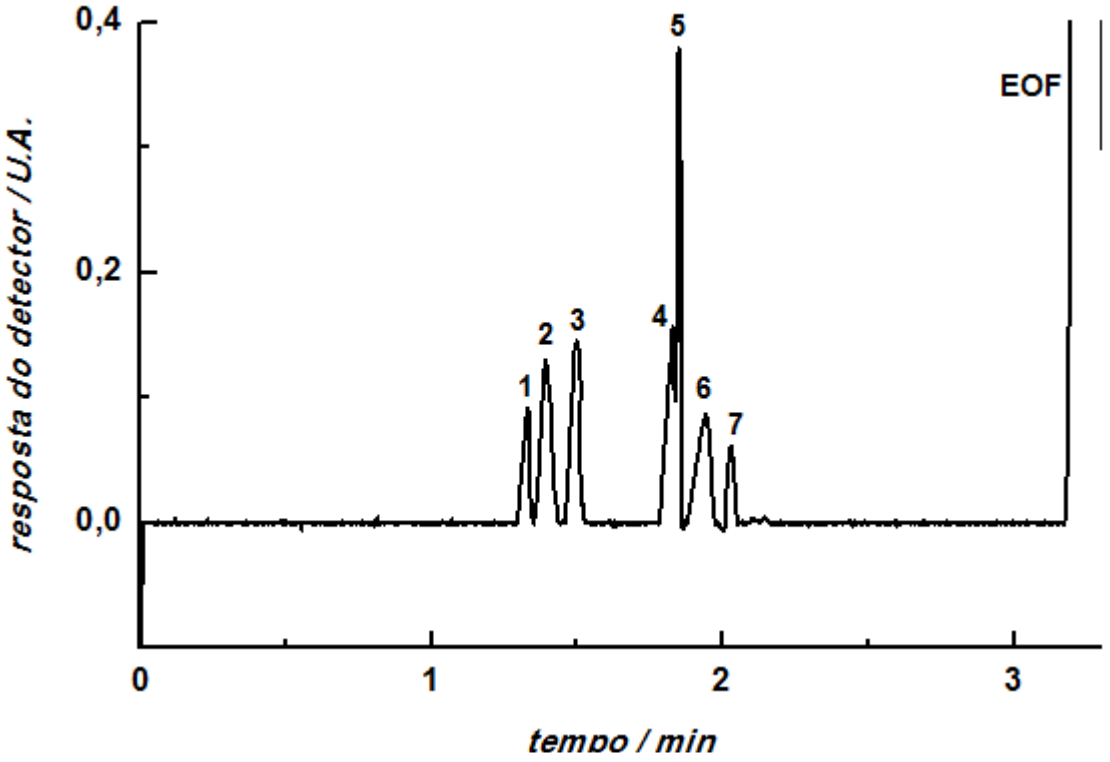
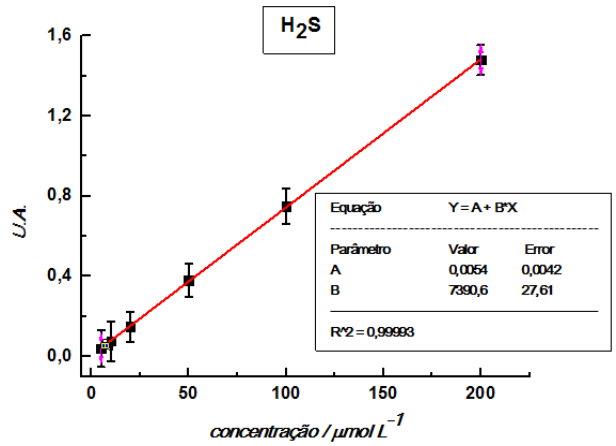


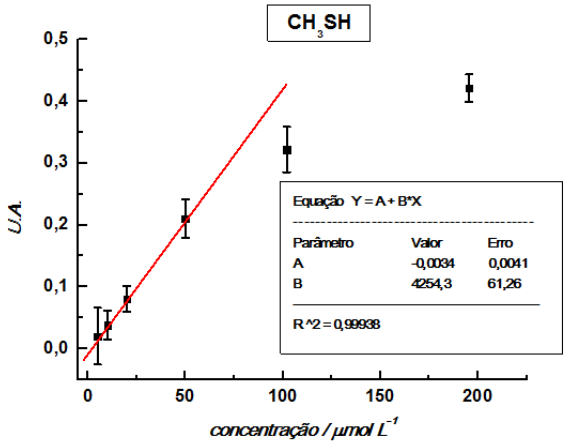
Figura 59: Eletroferograma de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$. Injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s); capilar de sílica fundida (75 μm D.I. x 70 cm); potencial -25 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz. Picos: 1) Cl^-; 2) HS^-; 3) SO_3^{2-}; 4) ascorbato; 5) HCO_3^-; 6) CH_3S^-; 7) $CH_3CH_2S^-$.

Curvas de calibração foram levantadas com a injeção de padrões preparados em CHES/LiOH (pH = 10) na faixa de concentração de interesse (5 a 200 μmol L^{-1}). A Figura 60 mostra as curvas para: A) HS^-, B) CH_3S^- e C) $CH_3CH_2S^-$. Os limites de detecção foram estimados em 1,7, 2,9 e 3,2 μmol L^{-1} para HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ respectivamente.

A)



B)



C)

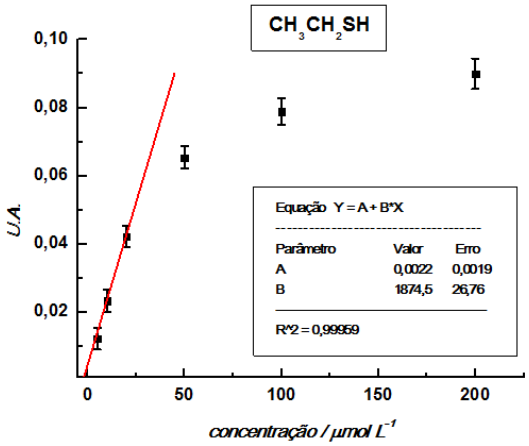


Figura 60: Curvas de calibração para a injeção de padrões contendo de 5 a 200 µmol L^{-1} das espécies em estudo. A) HS^-; B) CH_3S^-; C) $CH_3CH_2S^-$.

Pode-se observar que para as alquil-mercaptanas a faixa linear de trabalho é estreita, principalmente para a etil-mercaptana que apresenta boa linearidade apenas na faixa entre 5 e 20 µmol L^{-1}. Tal fato pode ser explicado pela solubilidade relativamente baixa dessas espécies em água; o H_2S é pouco solúvel em água e facilmente volatiliza, mas, por alcalinização do meio, promove-se a desprotonação do ácido, passando a predominar em solução, no intervalo de pH de 7 a 13, a base conjugada, HS^-, um ânion não volátil. Já para as alquil-mercaptanas, em pH~10 (utilizado na coleta) coexistem em concentração próxima as formas protonada (volátil) e desprotonada (não volátil). Isso pode ser facilmente entendido com os

dados de pK_a para H_2SO_3, H_2S e alquil-mercaptanas e as constantes de Henry dos respectivos gases (SO_2, H_2S, CH_3SH e CH_3CH_2SH) [52], reproduzidos na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de pK_a e constante de Henry para as espécies reduzidas de enxofre estudadas [52].

Espécies (gás/solução aquosa)	***pK_a***	***Constante de Henry***
SO_2 / H_2SO_3	pK_{a1} = 1,89; pK_{a2} = 7,2	1,2 mol L^{-1} atm^{-1}
H_2S / HS^-	pK_{a1} = 6,97; pK_{a2} = 12,9	0,1 mol L^{-1} atm^{-1}
CH_3SH / CH_3S^-	pK_{a1} = 9,7	0,2 mol L^{-1} atm^{-1}
CH_3CH_2SH / $CH_3CH_2S^-$	pK_{a1} = 9,61	0,22 mol L^{-1} atm^{-1}

Explorar a maior solubilidade das alquil-mercaptanas em etanol poderia ser uma solução de compromisso para a melhor fixação das espécies em meio aquoso e, conseqüentemente, aumentar a faixa linear de trabalho na determinação por CE-C4D. A Tabela 13 mostra dados de solubilidade de H_2S e das alquil-mercaptanas em água e em etanol.

Tabela 13: Solubilidade para os compostos reduzidos de enxofre em estudo em água e em etanol (t = 25 ºC) [41].

Espécie	***Solubilidade em água***	***Solubilidade em etanol***
H_2S	5,1 g / 100 mL	18,3 g / 100 mL
CH_3SH	2,3 g / 100 mL	10,8 g / 100 mL
CH_3CH_2SH	0,7 g /100 mL	6,9 g / 100 mL

A versatilidade proporcionada pela CE permite a compatibilização da composição da amostra com a do eletrólito de corrida, ou seja, pode-se adicionar igualmente etanol ao meio de corrida para que não haja perdas do analito durante a análise e formação de bolhas no interior do capilar que comprometeriam a determinação. A Figura 61 ilustra os eletroferogramas obtidos pela adição de 5% e

10% de etanol (v/v) aos padrões preparados em meio de CHES/LiOH (pH = 10) contendo 20 μmol L^{-1} em cada uma das espécies reduzidas de enxofre.

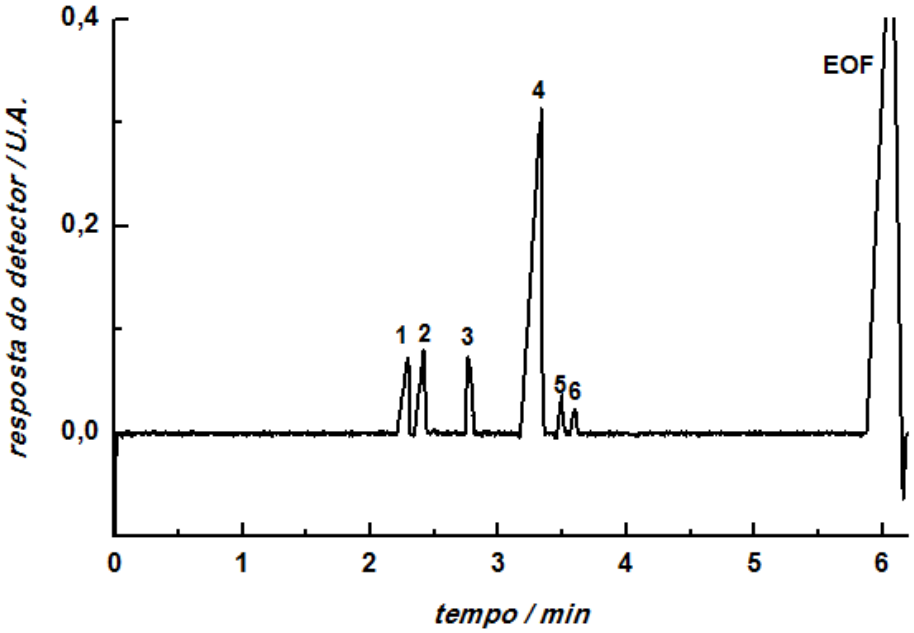
Pode-se observar uma melhora expressiva na resolução entre os picos em virtude da adição do etanol. Tal fato se deve a mudanças na solvatação dos ânions e na interação iônica, o que ocasiona mudanças na mobilidade eletroforética das espécies. Adicionalmente, o etanol diminui a velocidade do fluxo eletroosmótico (EOF), alterando a velocidade de migração relativa dos analitos dentro do capilar.

Curvas de calibração foram levantadas com a injeção de padrões preparados em CHES/LiOH (pH = 10) na faixa de concentração de interesse (5 a 200 μmol L^{-1}) contendo etanol. A Figura 62 mostra as curvas para: a) CH_3S^- e b) $CH_3CH_2S^-$ contendo 5% (v/v) de etanol; c) CH_3S^- e d) $CH_3CH_2S^-$ contendo 10% (v/v) de etanol. Pode-se observar uma ampliação da faixa linear de trabalho com a adição de etanol obtendo-se, com 10% (v/v), concentrações na faixa entre 5 e 200 μmol L^{-1} para CH_3SH e de 5 a 100 μmol L^{-1} para CH_3CH_2SH. Já para a quantificação de HS^- – que já era muito satisfatória – a adição de etanol ao meio não trouxe mudanças significativas.

A menor mobilidade do fluxo eletroosmótico por adição de solvente ocasiona maiores tempos de análise, sendo que, para o sistema em estudo, houve um aumento de cerca de 3 min no tempo de corrida entre o sistema na ausência e na presença de 10% (v/v) de etanol. Para análises realizadas em eletrólito contendo 5% (v/v) de etanol observaram-se limites de detecção de 2,4, 2,8 e 3,3 para HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ respectivamente.

Para as determinações em meio de 10% (v/v) de etanol, os limites de detecção obtidos foram de 2,7, 3,0 e 3,9 μmol L^{-1}, respectivamente. A intensidade do pico do sulfito sofre pouca influência com a adição de quantidades crescentes de etanol. Na condição de 10% (v/v) do álcool, observou-se um LD de 2,7 μmol L^{-1}.

A)



B)

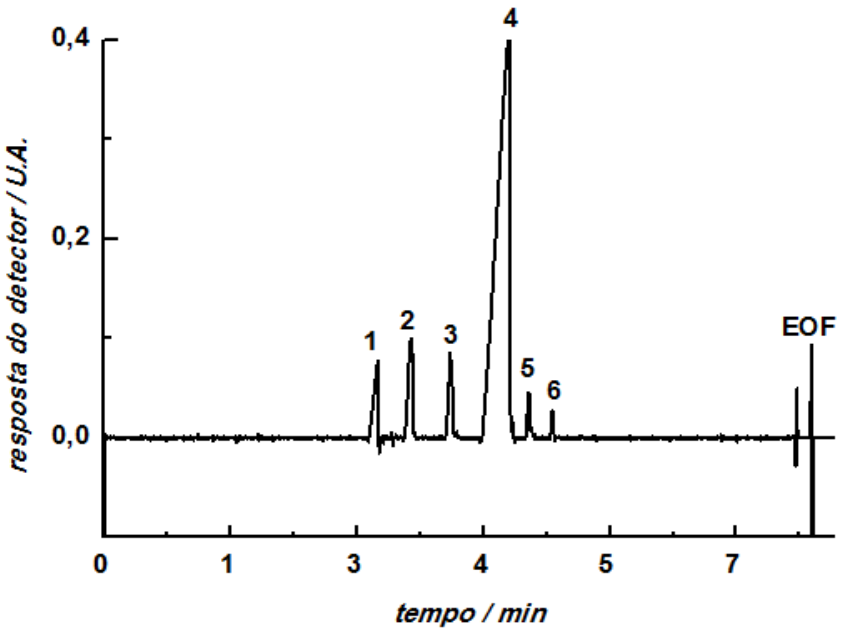


Figura 61: A) Eletroferograma de padrão contendo 20 µmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ preparado em CHES/LiOH (pH = 10) e 5% (v/v) de etanol, eletrólito CHES/LiOH 20 mmol L^{-1}, CTAB 0,2 mmol L^{-1}, 5% (v/v) etanol; B) mesmas condições que a) com adição de 10% (v/v) de etanol aos padrões preparados em CHES/LiOH, eletrólito CHES/LiOH 20 mmol L^{-1}, CTAB 0,2 mmol L^{-1}, 10% (v/v) etanol. Condições eletroforéticas: injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s); capilar de sílica fundida (75 µm D.I. x 70 cm); potencial -25 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz. Picos: 1) Cl^-; 2) HS^-; 3) SO_3^{2-}; 4) ascorbato + HCO_3^-; 5) CH_3S^-; 6) $CH_3CH_2S^-$.

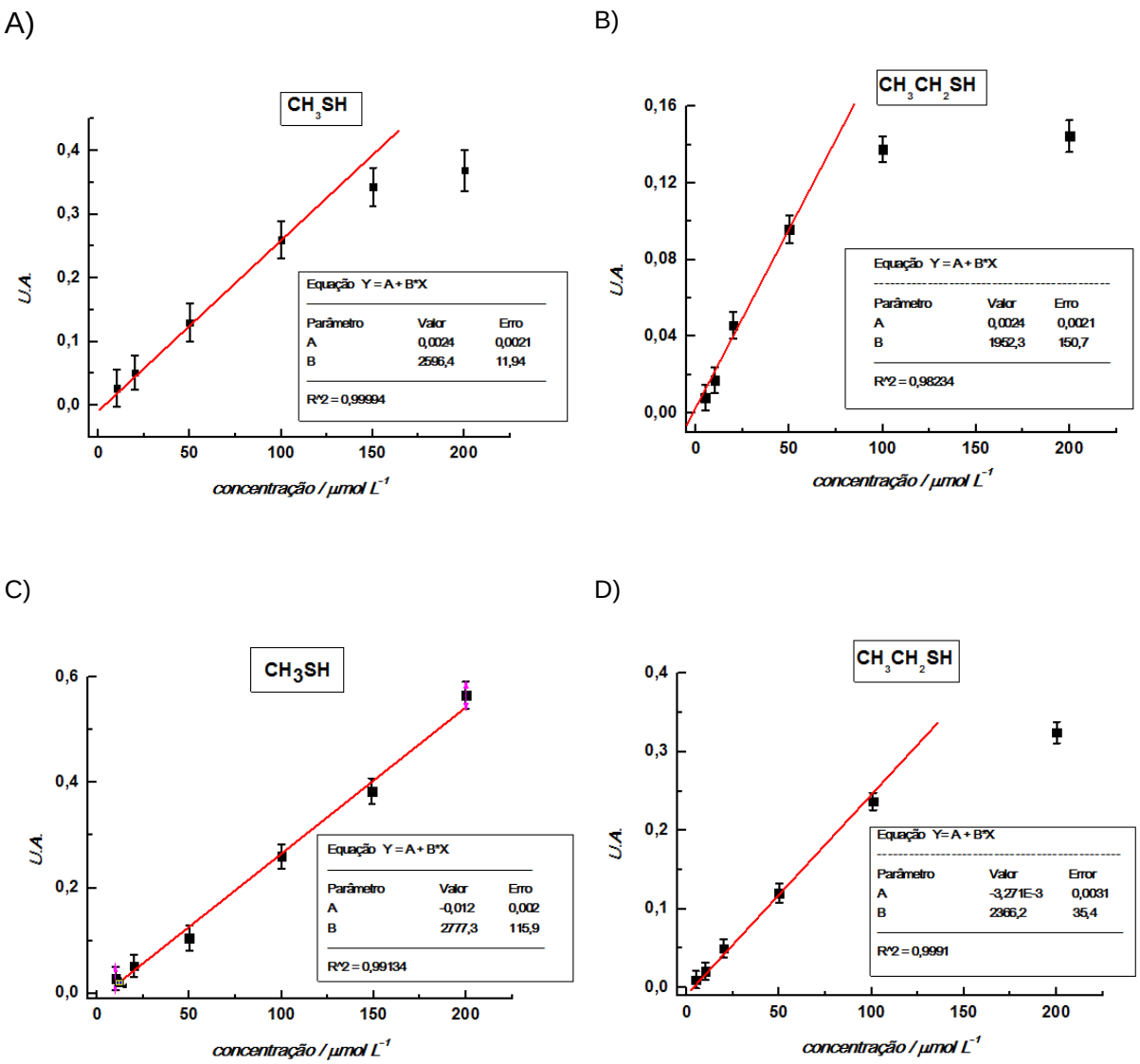


Figura 62: Curvas de calibração para a injeção de padrões contendo de 5 a 200 µmol L^{-1} das espécies em estudo em meios com diferentes quantidades de etanol; A) CH_3S^- e B) $CH_3CH_2S^-$ contendo 5% (v/v) de etanol; C) CH_3S^- e D) $CH_3CH_2S^-$ contendo 10% (v/v) de etanol.

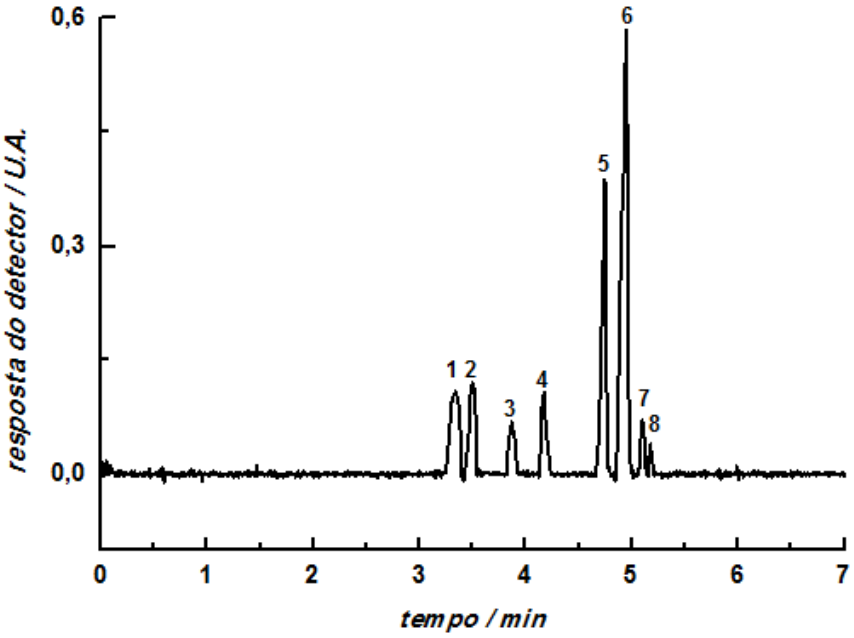
Dessa forma, a adição de 10% (v/v) de etanol às amostras e ao eletrólito de corrida da CE-C4D possibilita a quantificação conjunta de sulfeto e alquil-mercaptanas numa ampla faixa de concentração que abrange, com margem de segurança, a esperada para esses compostos no ar. Entretanto, quando as amostras são submetidas a congelamento para determinação posterior, esse processo de fixação dos analitos com adição de solvente orgânico ao meio pode comprometer a estabilidade das espécies. O abaixamento no ponto de

congelamento das amostras pode ocasionar perdas dos analitos por volatilização ou reações de oxidação antes que esses possam ficar aprisionados nos *clusters* dos cristais de gelo. A adição de 10% (v/v) de etanol muda o ponto de congelamento da água para -3ºC. Como as amostras são estocadas em *freezer* (t = -15ºC) tal variação de temperatura não deveria ocasionar perdas significativas dos analitos. Avaliou-se a influência do etanol na fixação dessas espécies com padrões contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$, preparados em meio de CHES/LiOH/ascorbato. A Figura 63 ilustra os eletroferogramas obtidos para esses padrões, antes (A) e após (B) o congelamento em *freezer* por 72 horas.

Foi observada uma diminuição inferior à 5% nas concentrações dos analitos antes e após o congelamento da presença de etanol, muito próxima ao limite de detecção da CE-C4D. A adição de um antioxidante (ascorbato) aliada ao uso de um solvente orgânico para estabilização e fixação dos analitos em meio aquoso, seguida do congelamento para preservação das amostras, pode ser considerada uma solução de compromisso para o armazenamento das amostras contendo compostos reduzidos de enxofre.

O fato de não serem observadas mudanças significativas nas concentrações das espécies em estudo e o não aparecimento de outros sinais eletroforéticos, que poderiam evidenciar a presença de reações químicas no meio de coleta, conferem confiabilidade aos resultados obtidos para determinações após estocagem sob congelamento. Adicionalmente, o simples resfriamento dos frascos de coleta em banho de gelo ou com auxílio de um Peltier permite que amostragens em lugares remotos ou com poucos recursos possam ser feitas com maior segurança de que a composição das amostras seja preservada até a chegada em laboratórios centrais.

A)



B)

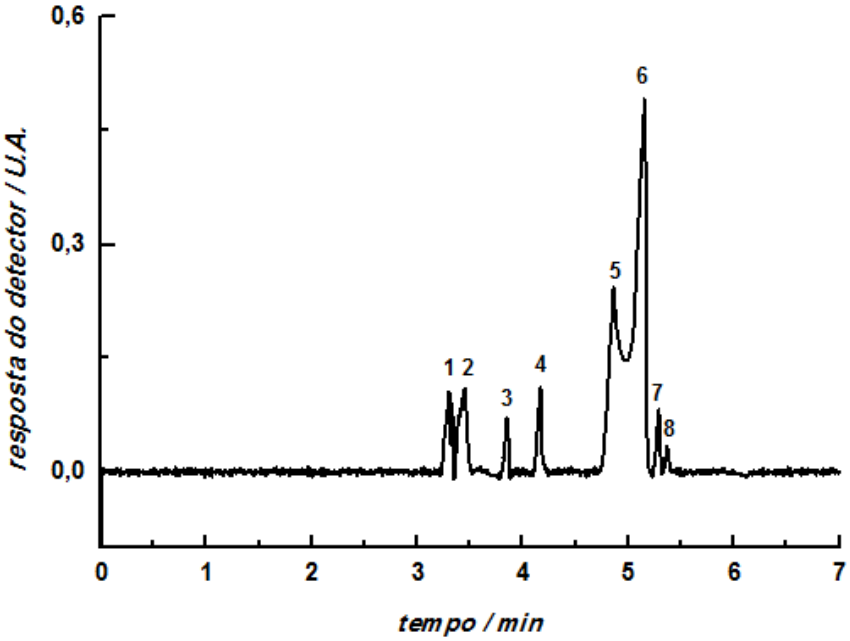


Figura 63: A) Eletroferograma de padrão contendo 20 µmol L^{-1} de HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ preparado em CHES/LiOH (pH = 10) e 10% (v/v) de etanol, eletrólito CHES/LiOH 20 mmol L^{-1}, CTAB 0,2 mmol L^{-1},10% (v/v) etanol; B) mesmas condições que A) com estocagem da amostra por 72 horas em *freezer*. Condições eletroforéticas: injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s); capilar de sílica fundida (75 µm D.I. x 70 cm); potencial -25 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz. Picos: 1) Cl^-; 2) SO_4^{2-}, 3) HS^-; 4) SO_3^{2-}; 5) ascorbato; 6) HCO_3^-; 7) CH_3S^-; 8) $CH_3CH_2S^-$.

O uso de solução alcalina e antioxidante (ascorbato) como aceptor e a adição de etanol (5 μL para cada 30 μL de fase aceptora) ao final da coleta, antes da estocagem em banho de gelo, são procedimentos que permitiram melhor conservação das amostras obtidas com o CMDS monofilamentar. Não se chegou a avaliar se seria preferível, do ponto de vista da estabilização das mercaptanas, fazer a adição de etanol diretamente à fase aceptora antes da coleta, a despeito da perda por volatilização de etanol com a passagem do fluxo de ar.

A Figura 64 ilustra um eletroferograma de amostra de ar coletada em 30/09/08 por 20 minutos no córrego do Pirajussara utilizando o sistema CMDS portátil, fase aceptora contendo CHES/LiOH/ascorbato e adição posterior de etanol para fixação dos analitos. As concentrações obtidas para HS^-, SO_3^{2-}, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ para a injeção, em triplicata, dessa amostra foram (6,8 ± 1,2) μmol L^{-1}, (15,9 ± 2,1) μmol L^{-1}, (24,4 ± 3,0) μmol L^{-1} e (8,4 ± 1,8) μmol L^{-1}, respectivamente. As concentrações em fase líquida equivalem à presença de (2,3 ± 0,4) μg m^{-3} de H_2S, (10,2 ± 1,3) μg m^{-3} de SO_2, (11,7 ± 1,4) μg m^{-3} de CH_3SH e (5,2 ± 1,1) μg m^{-3} de CH_3CH_2SH no ar.

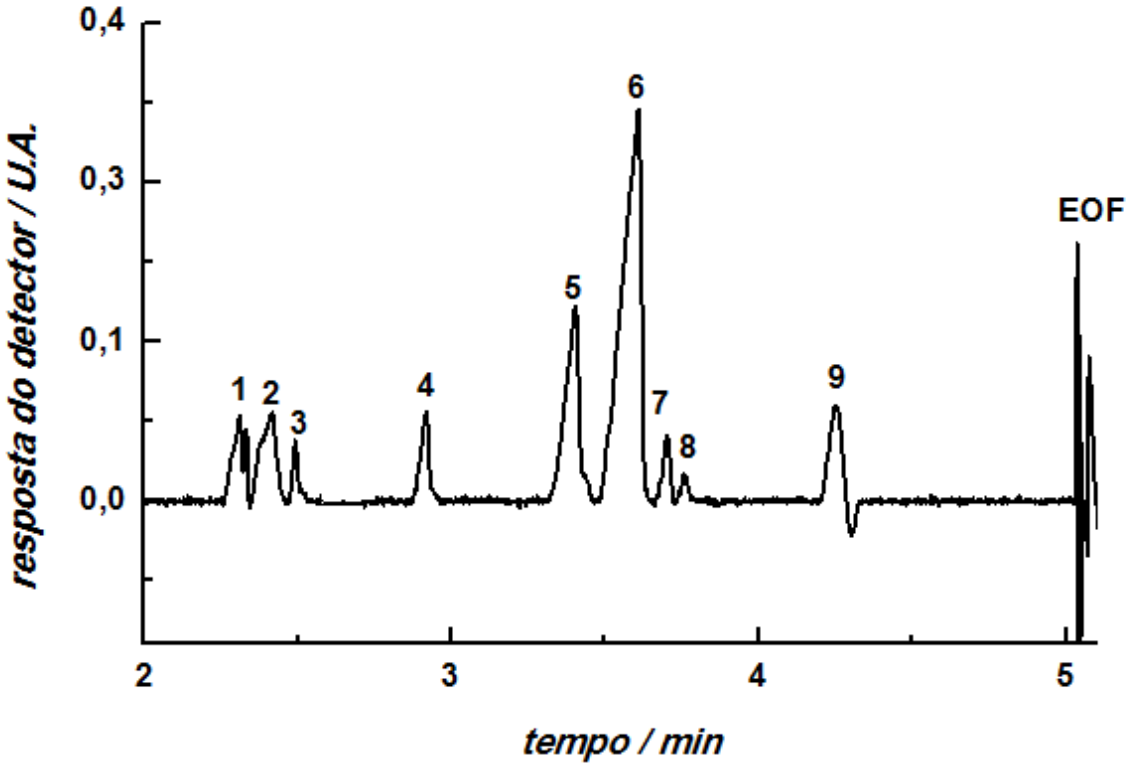


Figura 64: Eletroferograma de amostra real coletada em 30/09/08. Condições: Coleta em meio de 1 mmol L^{-1} CHES + 100 μmol L^{-1} ascorbato (pH ajustado à 10 com LiOH). Adição de 5 μL de etanol após coleta. Vazão do ar amostrado = 150 mL min^{-1}. Tempo de coleta = 20 min. Separação eletroforética em eletrólito 20 mmol L^{-1} CHES/LiOH (pH = 10), 0,2 mmol L^{-1} CTAB, injeção hidrodinâmica (9,8 mbar, 30 s); capilar de sílica fundida (75 μm D.I. x 70 cm); potencial -25 kV; freqüência do detector condutométrico 600 kHz. Picos: 1) Cl^-; 2) SO_4^{2-}, 3) HS^-; 4) SO_3^{2-}; 5) ascorbato; 6) HCO_3^-; 7) CH_3S^-; 8) $CH_3CH_2S^-$; 9) pico de sistema.

6.5. Determinação de alquil-mercaptanas com amostragem por SPME e análise por GC-FID

Avaliou-se a potencialidade de determinação simultânea de H_2S, CH_3SH e CH_3CH_2SH numa única amostragem por SPME seguida da dessorção, separação e detecção por GC-FID. Padrão contendo 20 μmol L^{-1} de cada analito foi preparado em meio de 1 mmol L^{-1} de NaOH contendo 10% (v/v) etanol. A Figura 65 ilustra o cromatograma obtido na injeção desse padrão, previamente termostatizado à 30ºC por 1h, após exposição da fibra de SPME por 10 min.

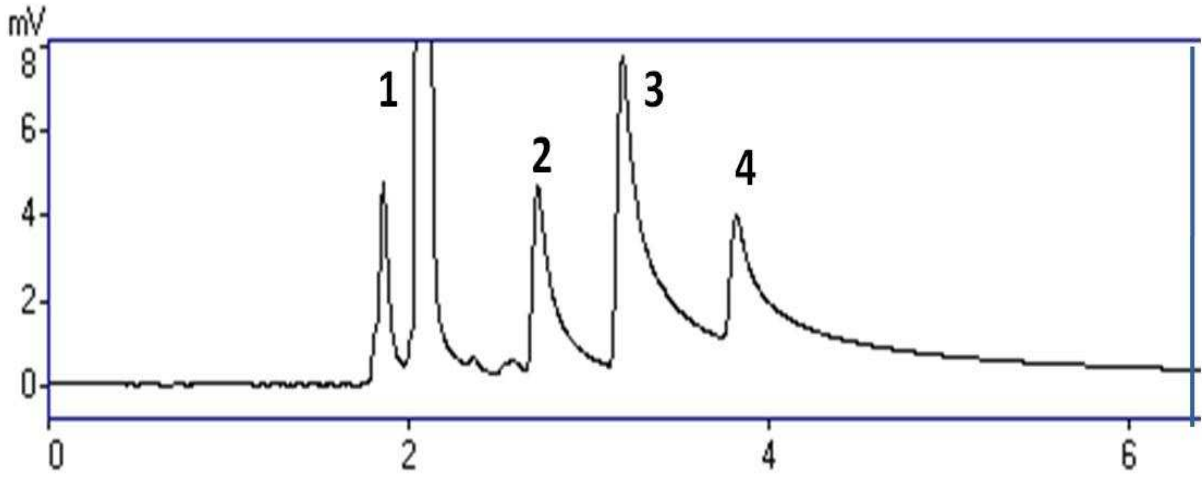


Figura 65: Cromatograma da injeção de padrão contendo 20 μmol L^{-1} de HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$, em meio de 1 mmol L^{-1} de NaOH contendo 10% (v/v) de etanol, após exposição da fibra de SPME por 10 min. Picos: 1) etanol; 2) H_2S; 3) CH_3SH; 4) CH_3CH_2SH.

Foi possível observar sinais distintos e bem resolvidos para cada uma das espécies reduzidas de enxofre, bastando 5 min para a eluição completa. O alargamento dos picos indica interação entre os analitos e a fase estacionária utilizada. O uso de uma coluna um pouco menos polar (como a DB – fenilmetilpolisiloxano) poderia reduzir a cauda gerada. O pico mais intenso referente ao etanol, presente no sistema para melhorar a solubilidade, não interferiu na resolução dos demais sinais.

O desenvolvimento de um método de calibração para SPME envolve o estudo do tempo de exposição da fibra a uma mistura padrão contendo as espécies de interesse de modo que o equilíbrio entre a fase gasosa e a líquida seja estabelecido. Assim, a fibra de Carboxen/PDMS foi exposta por diferentes períodos (0,5, 1, 5, 10, 20 e 30 min) à fase gasosa em equilíbrio com solução alcalina contendo 20 μmol L^{-1} de CH_3SH e 10% (v/v) de etanol. O mesmo procedimento foi realizado para soluções contendo a mesma concentração de HS^- ou de $CH_3CH_2S^-$. Após a coleta, as fibras foram retraídas e levadas para análise por GC. Os cromatogramas foram obtidos

expondo-se a fibra por 20 s à porta de injeção previamente aquecida (t=210 ºC). A Figura 66 mostra a área dos picos cromatográficos dos analitos em função do tempo de exposição. Pode-se verificar que para os três analitos, bastam 10 minutos de exposição para alcançar o equilíbrio do analito entre a fase gasosa e a fase líquida de adsorvente imobilizado na fibra. Esse tempo de amostragem foi adotado no procedimento analítico de calibração e medição das amostras.

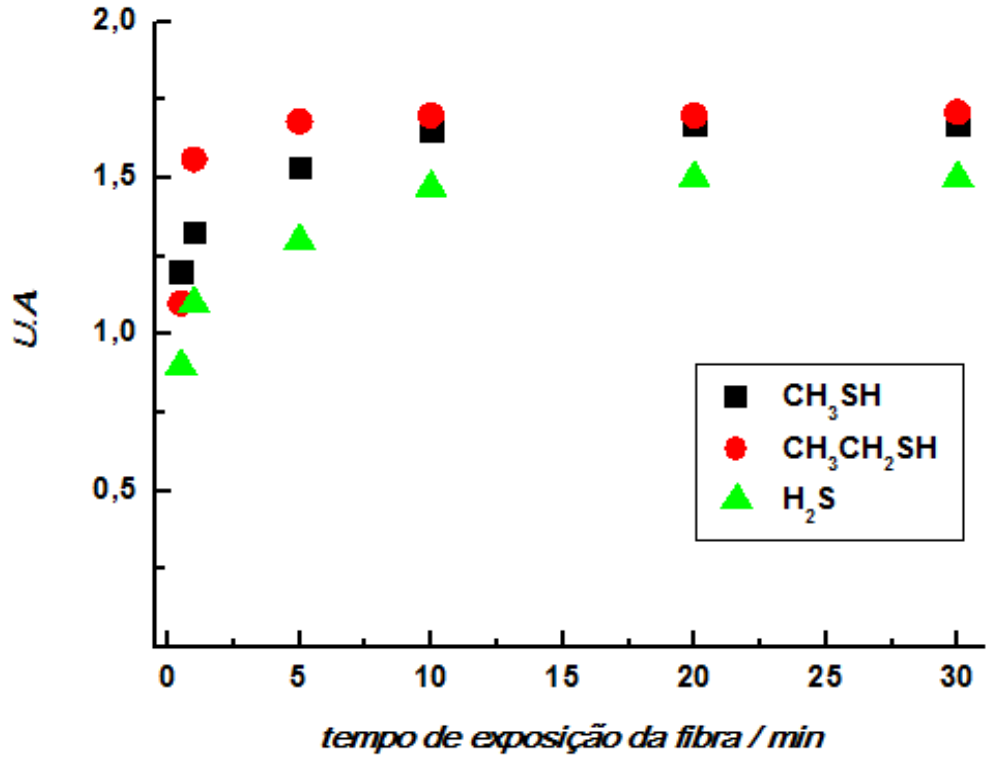


Figura 66: Avaliação da área dos picos obtidos por análise no GC-FID em função do tempo de exposição da fibra de SPME à padrões contendo 20 µmol L^{-1} de cada analito em 1 mmol L^{-1} de NaOH contendo 10%(v/v) de etanol.

Para avaliar a potencialidade da determinação de alquil-mercaptanas através de coleta com SPME seguida de análise por GC-FID procedeu-se a testes de interferência com espécies comumente encontradas no ar. Elegeu-se alguns compostos carbonílicos (formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona), metanol e ácidos acético e fórmico. Foram preparadas soluções contendo, simultaneamente, 20 µmol L^{-1} de HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$, em meio de etanol 10% (v/v), e adicionou-

se 50 µmol L^{-1} do analito testado como interferente. As misturas foram termostatizadas à 30 ℃ e realizou-se amostragem do *headspace* conforme descrito em 3.10.2. Nenhuma das espécies apresentou interferência no sinal cromatográfico para os compostos reduzidos de enxofre, tampouco influenciaram na capacidade de adsorção das espécies pela fibra do SPME.

Curvas de calibração foram construídas a partir da injeção de padrões contendo entre 5 e 100 µmol L^{-1} das espécies, expondo à fibra à fase gasosa em equilíbrio com a líquida. A Figura 67 ilustra as curvas e os DPRs para a determinação, em triplicata, de H_2S, CH_3SH e CH_3CH_2SH em meio hidróxialcóolico.

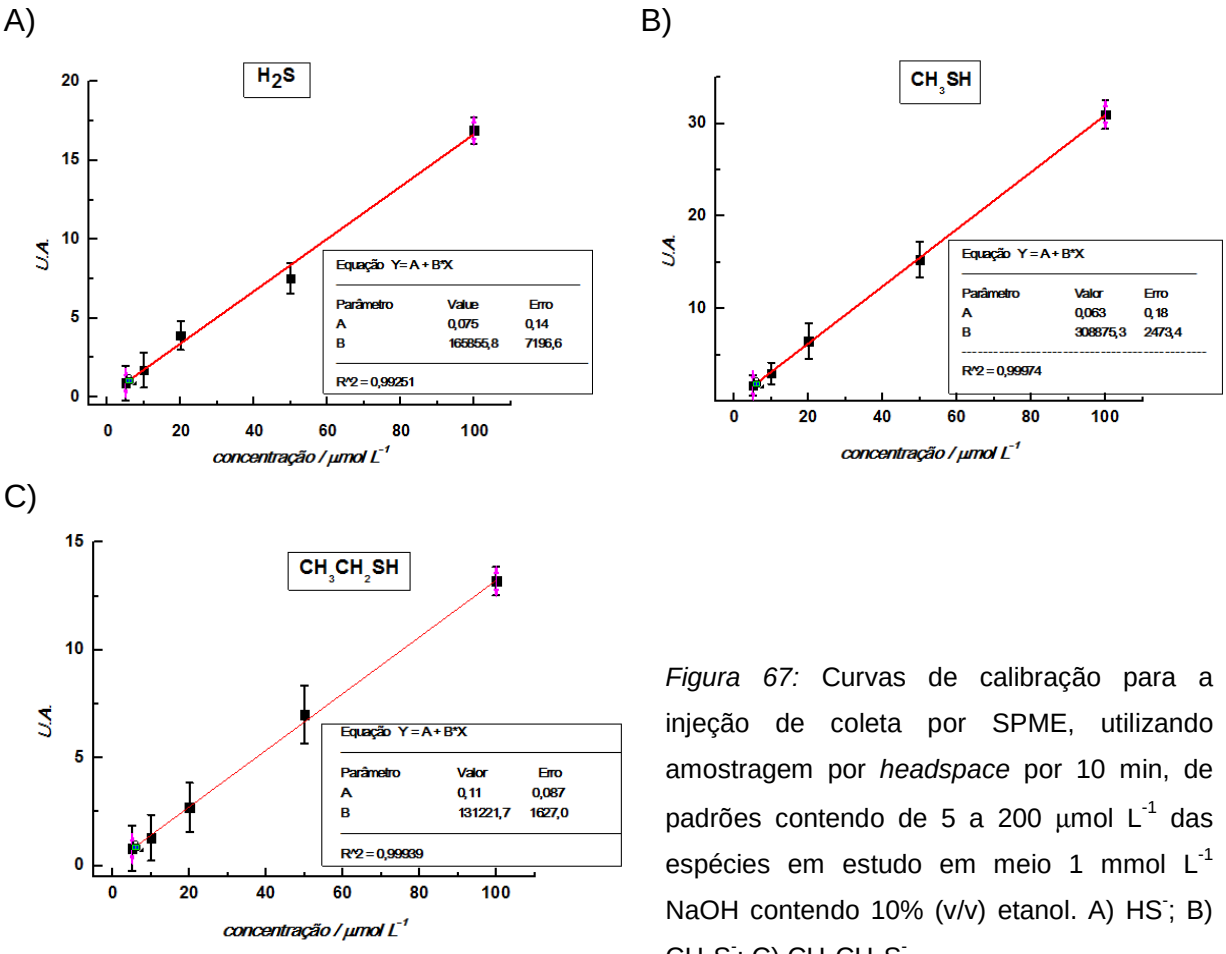


Figura 67: Curvas de calibração para a injeção de coleta por SPME, utilizando amostragem por *headspace* por 10 min, de padrões contendo de 5 a 200 µmol L^{-1} das espécies em estudo em meio 1 mmol L^{-1} NaOH contendo 10% (v/v) etanol. A) HS^-; B) CH_3S^-; C) $CH_3CH_2S^-$.

Os limites de detecção foram estimados em 2,5, 1,8 e 2,0 µmol L^{-1} para HS^-, CH_3S^- e $CH_3CH_2S^-$ respectivamente, após pré-concentração no CMDS e posterior

amostragem por *headspace*. Os valores correspondem à 0,8 µg m^{-3} de H_2S, 0,9 µg m^{-3} de CH_3SH e 1,2 µg m^{-3} de CH_3CH_2SH presentes no ar.

Amostras de ar foram coletadas no córrego Pirajussara, em 21/01/09, com o dispositivo portátil CMDS e armazenadas em *freezer* no laboratório. No momento da análise por GC-FID, as amostras foram descongeladas e uma alíquota de 10 µL foi transferida para frascos de *headspace* de 1,5 mL. As amostras foram mantidas em banho termostático (t = 30℃) por pelo menos 30 min antes da amostragem por SPME e determinação cromatográfica, conforme descrito em 3.10.2. A Figura 68 mostra a correlação entre as concentrações obtidas para esses compostos reduzidos de enxofre na coleta com CMDS seguida de determinação por CE-C4D e com etapa de amostragem por *headspace* e análise por GC-FID. Os DPRs são relativos à injeção em triplicata das amostras.

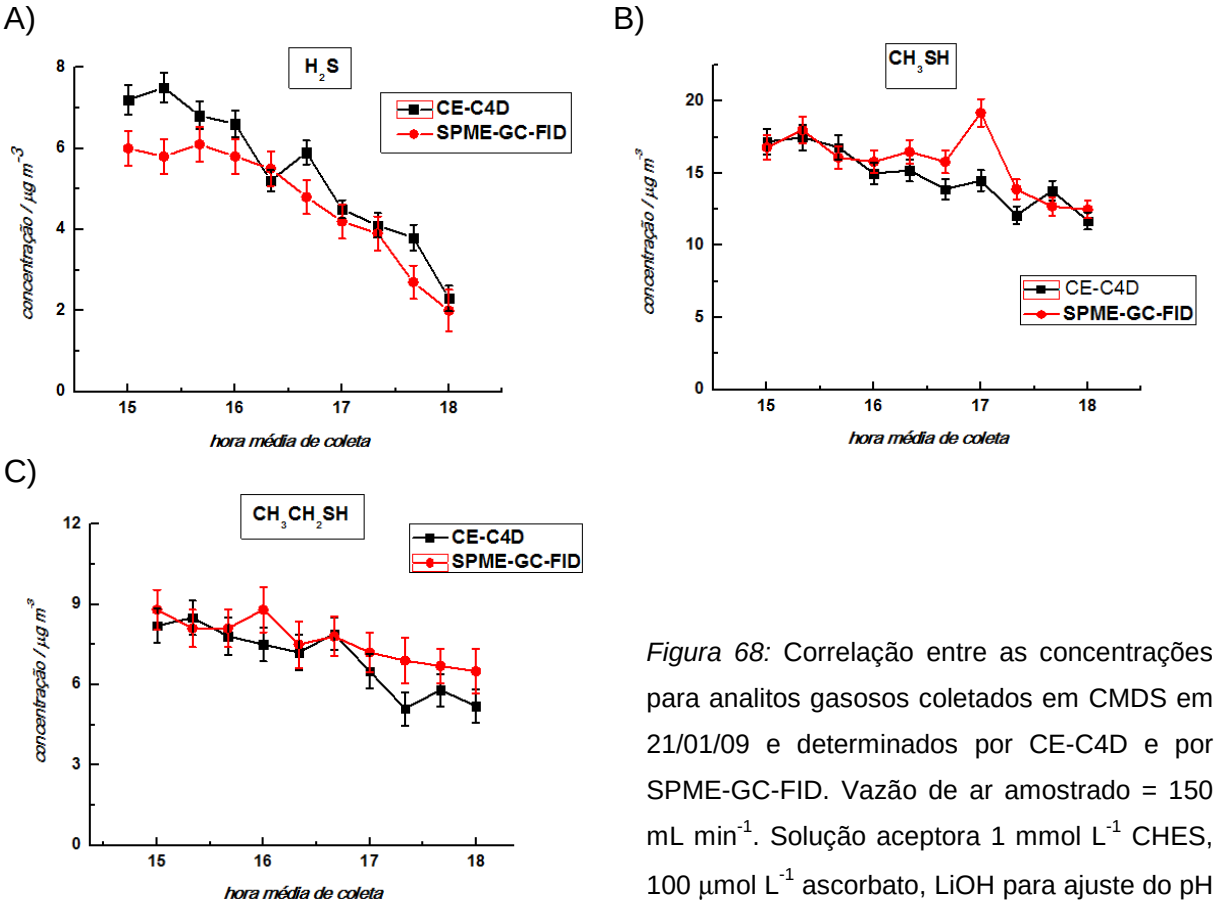


Figura 68: Correlação entre as concentrações para analitos gasosos coletados em CMDS em 21/01/09 e determinados por CE-C4D e por SPME-GC-FID. Vazão de ar amostrado = 150 mL min^{-1}. Solução aceptora 1 mmol L^{-1} CHES, 100 µmol L^{-1} ascorbato, LiOH para ajuste do pH à 10. A) H_2S; B) CH_3SH; C) CH_3CH_2SH.

As figuras de mérito dos métodos propostos para a determinação de compostos reduzidos de enxofre no ar podem ser contempladas na Tabela 14.

Tabela 14: Figuras de mérito dos métodos para coleta e determinação de H_2S, CH_3SH e CH_3CH_2SH na fase gasosa da atmosfera.

Parâmetros			***CMDS – CE-C4D***	***CMDS-SPME-GC-FID***
Limite de detecção em fase líquida ($\mu mol\ L^{-1}$)		HS^-	2,7	2,5
		CH_3S^-	3,0	1,8
		$CH_3CH_2S^-$	3,9	2,0
Limite de detecção em fase gasosa ($\mu g\ m^{-3}$)		H_2S	0,9	0,8
		CH_3SH	1,4	0,9
		CH_3CH_2SH	2,4	1,2
Tempo gasto por análise	coleta		~20 min	~ 30 min*
	determinação		5 min	5 min
Volume de amostra por determinação			20 nL	-- **
Seletividade			alta	média
Potencialidade de determinação simultânea de outras espécies			sim	sim

* Tempo de coleta do CMDS somado à amostragem por SPME (10 min).

** Amostragem por *headspace* da fase gasosa em equilibrio com a líquida,

6.6. Conclusões parciais

A perfeita combinação do sistema compacto e portátil de coleta difusional, baseado em monofilamento poroso, com a análise seletiva por CE-C4D possibilitou a amostragem, separação e quantificação de H_2S (na forma de HS^-), bem como das alquil-mercaptanas CH_3SH e CH_3CH_2SH. O uso conjunto do antioxidante ascorbato, para conservação das amostras, e de etanol, para fixação dos compostos voláteis em meio aquoso, permitiu o estabelecimento de um protocolo completo para coleta e detecção dessas espécies reduzidas de enxofre, com sensibilidade suficiente para

monitorar emissões de origem biogênica, o que foi exemplificado na prática coletando amostras próximo à córrego contaminado com esgotos.

A detecção conjunta de espécies reduzidas de enxofre e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, utilizando ascorbato como conservante sofre interferência do íon HCO_3^- quando os locais de amostragem apresentam concentração de CO_2 superior à atmosférica (p.ex., esgotos, fermentadores, depósitos de lixo).

A versatilidade da CE-C4D, comparativamente à HPLC, possibilita que o mesmo capilar de separação possa ser utilizado, bastando ajuste na composição do eletrólito de corrida para a detecção e quantificação de todas essas espécies de interesse em amostras de ar de ambientes internos e externos.

A coleta com SPME associada à determinação por GC é bastante vantajosa pela simplicidade de operação e pelo reduzido tempo de análise. Além disso, existe a possibilidade de determinação conjunta de outras espécies voláteis de enxofre de importância ambiental, como CS_2 e DMS, não analisáveis por CE, e a amostragem tanto da fase gasosa da atmosfera quanto da líquida após pré-concentração em solução (*headspace*). Entretanto, o dispositivo de SPME tem custo elevado, o que encarece o monitoramento por longos períodos, pois a cada meia hora (ou outro intervalo maior escolhido) é necessária uma fibra, enquanto um único CMDS é suficiente. Cuidado no manuseio também é necessário para não corromper ou quebrar a estrutura das finíssimas fibras utilizadas para amostragem. Além disso, procedimentos para calibração do dispositivo ainda são pouco explorados na literatura. A presença de efeitos de competição inter-analitos pelos sítios ativos de adsorção nas fibras (isotermas de adsorção) pode limitar o uso desse dispositivo em análises quantitativas.

7

Desenvolvimento de sistema total de análise (TAS) para o monitoramento em tempo quase-real de ácidos carboxílicos no ar no através de coleta difusional e determinação em linha por CE-C4D

7.1. Desenvolvimento do sistema CMDS-CE-C4D

A instrumentação de bancada para CE-C4D pode ser construída a custo módico e de forma a ser portátil, robusta o suficiente para operar fora do laboratório e independente de sistemas auxiliares afora fonte de energia elétrica e alguns mililitros de eletrólito. Avanços na direção de dispositivos CE-C4D contidos num único chip são crescentemente reportados na literatura [110,111]. Faz sentido, pois, almejar o desenvolvimento de sistemas totais de análise que incorporem instrumentação completa e dedicada de CE-C4D interfaceada ao CMDS através de sistema em fluxo.

A implementação de métodos por análise em fluxo (FA) é particularmente atraente para a realização, com alta reprodutibilidade e freqüência de amostragem superior, de etapas de pré-tratamento, incluindo a pré-concentração em linha de espécies em baixa concentração [112,113]. Nestas aplicações, é prática corrente em sistemas de FA trabalhar com eficiências de extração ou coleta inferiores a 100%, desde que constantes, por exemplo, quando se usa transferência de solutos ou gases através de membrana (de diálise ou hidrófoba, respectivamente). Isso permite acelerar as determinações, em detrimento da sensibilidade. Quando se trabalha próximo ao limite de determinação das técnicas e não se pode abrir mão da sensibilidade, um requisito adicional importante do sistema de coleta passa a ser a sua capacidade de pré-concentração dos analitos extraídos, por exemplo, da fase gasosa. Constantes de Henry favoráveis e deslocamento do equilíbrio químico da espécie absorvida para outra não volátil (por exemplo, H_2S em HS^-) colaboram neste sentido.

Embora a FA e a HPLC compartilhem dispositivos semelhantes como bombas, injetores, colunas e detectores [114], os circuitos de FA operam sob pressão

próxima da atmosférica e a separação individual dos componentes de misturas complexas está fora de seu objetivo principal.

A integração das separações de alta resolução por CE com o processamento da amostra por técnicas de FA é particularmente atrativa e há diversas revisões sobre o assunto disponíveis na literatura [21,115-117]. Hogan *et al.* [118] explorou a potencialidade do pré-tratamento utilizando automação com técnicas de FA acoplando uma membrana da diálise ao reservatório de injeção da CE. Bao e Dasgupta descreveram o acoplamento em linha de um dispositivo da diálise e uma unidade de difusão gasosa com CE [119]. Grande parte dos sistemas FA-CE descritos opera sob condições de injeção eletrocinética da amostra no capilar, mas a injeção hidrodinâmica, embora menos simples, foi executada igualmente [27,120].

A experiência anterior do grupo com construção completa dos sistemas de FA-CE [27,121] favoreceu o desenvolvimento de um sistema novo, completo e barato de microamostragem difusional, com pré-concentração, separação e detecção em linha, em tempo quase real, de poluentes gasosos da atmosfera.

7.1.1. Avaliação do sistema CMDS-CE-C4D desenvolvido

Para a avaliação do sistema CMDS-CE-C4D foram realizadas determinações de CH_3COOH gerado pela atmosfera padrão com ou sem diluição com $N_{2(g)}$. A válvula L_2 na Figura 9 foi sincronizada de modo que diferentes volumes de amostra coletada no capilar microporoso são deslocados para a interface. As concentrações de CH_3COOH no aceptor (água deionizada) foram determinadas utilizando curvas de calibração em fase líquida cobrindo a faixa de 3 a 30 $\mu mol\ L^{-1}$ do analito. A injeção dos padrões de acetato na interface foi feita desconectando o CMDS e conectando à

ponteira, com auxílio de um tubo de Tygon® (0,4 mm D.I. x 3 cm comprimento) e de seringa de 1 mL contendo um dos padrões de cada vez.

Para a introdução da amostra no capilar de sílica da CE, preferiu-se a injeção hidrodinâmica (HI), embora a injeção eletrocinética (EKI) ofereça vantagens como simplicidade instrumental e a potencialidade de pré-concentração dos analitos no interior do capilar por *stacking,* com admissão preferencial dos íons com mobilidade eletroforética mais elevada (o que nem sempre se apresenta como vantagem) [122]. Entretanto, quando determinações quantitativas são requeridas, a EKI apresenta baixa repetibilidade e reprodutibilidade, chegando-se a obter DPR. de 6% ou mais elevados mesmo quando se utiliza calibração com padrão interno [115,123-125].

Para a realização de HI no equipamento de CE desenvolvido em nosso laboratório [26], recorreu-se a uma bomba de ar para aquário e um dispositivo de ajuste da pressão regulado para reduzir a pressão em 10 cm de altura de coluna dágua (equivalente a uma pressão de 9,8 mbar) no extremo do capilar oposto ao de admissão de amostra. Desta forma, evita-se a pressurização da interface e demais linhas de fluxo a ela conectadas. Isso demonstra, também, que a interface CMDS-CE pode ser adaptada em equipamentos de eletroforese capilar comerciais que disponham de injeção por redução da pressão.

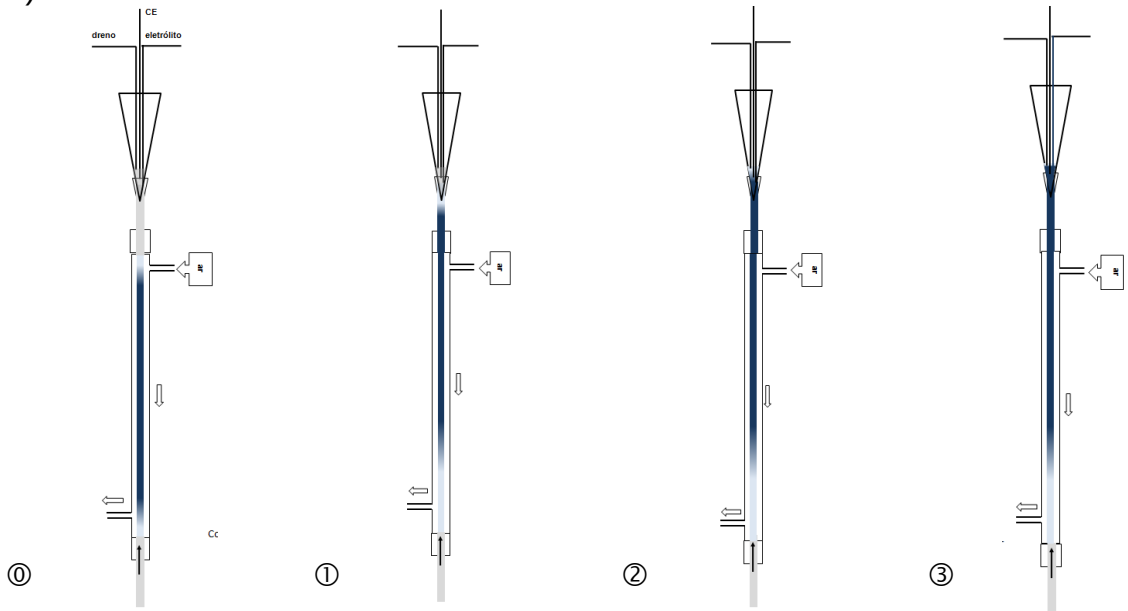
Para assegurar uma melhor repetibilidade das determinações quando monitoramentos intermitentes são requeridos, a HI automatizada da amostra foi combinada com sistema de semicélulas separadas para os eletrodos, acopladas através de pontes salinas, para evitar a contaminação do capilar com produtos gerados na eletrólise [26].

O perfil do sinal transiente obtido com a injeção de diferentes zonas de amostragem na interface foi avaliado com o auxílio da atmosfera padrão de CH_3COOH. O gás coletado era ininterruptamente propelido, em contrafluxo, pelo

CMDS enquanto que diferentes volumes do líquido aceptor foram transportadas para a interface, a saber: 10, 15, 20, 25 e 30 μL. A coleta de CH_3COOH foi comutada com o purga com N_2 (sob a mesma vazão) para avaliar a limpeza do sistema. A seguir serão discutidos os perfis para cada uma das zonas de amostragem estudadas.

Na transferência de 10 μL de amostra, nenhum acetato é detectado pelo C4D na primeira injeção uma vez que esse volume é apenas suficiente para o preenchimento do volume morto (estimado em ~10 μL) dos tubos de silicone e Tygon® utilizados para fazer a conexão do CMDS com a interface cônica. Coerentemente, programando para 10 μL o deslocamento de amostra, uma resposta quantitativa da concentração de CH_3COOH só foi obtida após a terceira injeção, o que corresponde a um atraso no tempo de determinação do analito em aproximadamente 18 min (mais precisamente, 15 min, se considerado o tempo necessário para que dois ciclos de 6 min sejam completos e o sinal do acetato apareça no eletroferograma em ~3 min), justificando a designação de tempo quase-real para o sistema proposto. A Figura 69 mostra a variação da concentração de acetato obtida por CE-C4D (representada pela eficiência de coleta esperada) para ciclos de amostragem com transferência de 10μL de solução aceptora. As representações pictóricas sobre o perfil de concentração de CH_3COOH da zona de amostragem no interior do CMDS e na interface indicam o momento da injeção hidrodinâmica na CE-C4D.

A)



B)

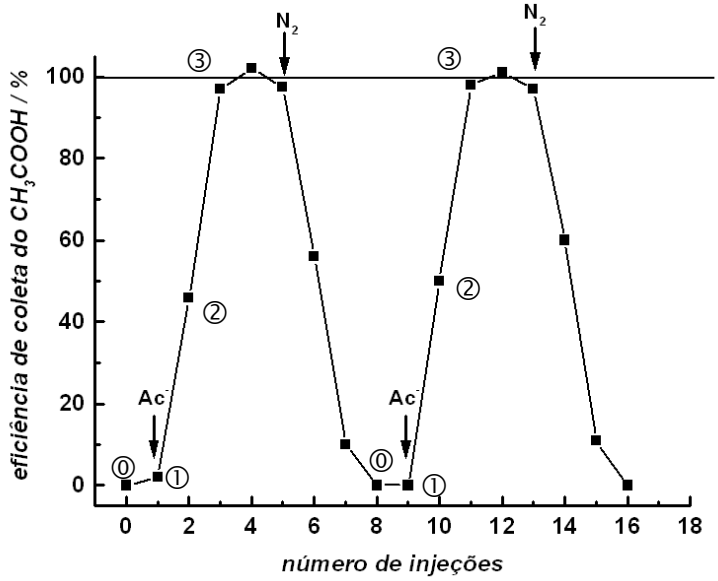
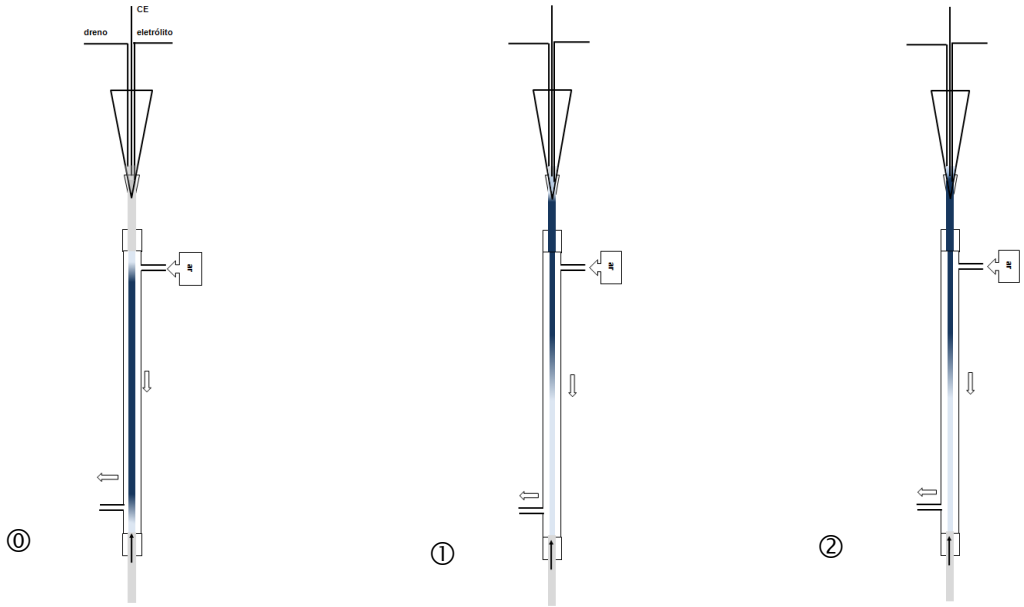


Figura 69: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 10 μL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 10 μL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado em contrafluxo 150 mL min^{-1}.

O deslocamento de volumes maiores de solução aceptora minimiza o atraso para a chegada do analito até a interface. Para a transferência de 15 μL, pode-se observar uma defasagem de 9 min na resposta do sistema, mas já na segunda injeção já é possível observar sinal para o acetato, mas ainda não quantitativo,

possivelmente por uma lavagem pouco eficiente da interface, como pode ser verificado na Figura 70.

A)



B)

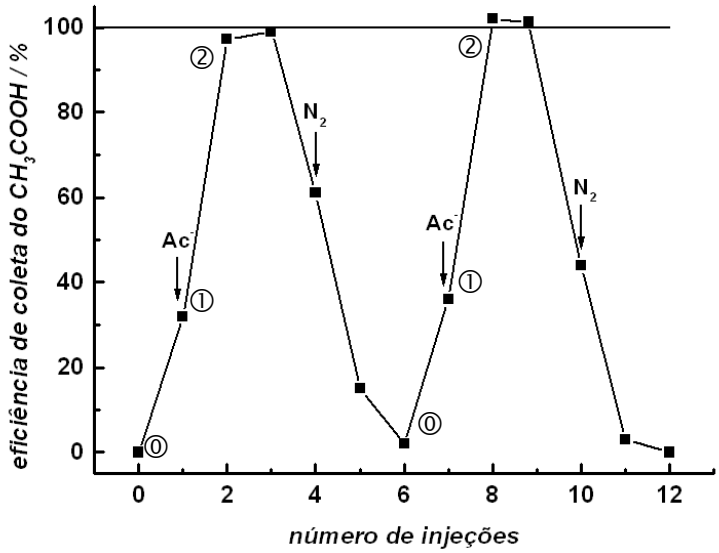
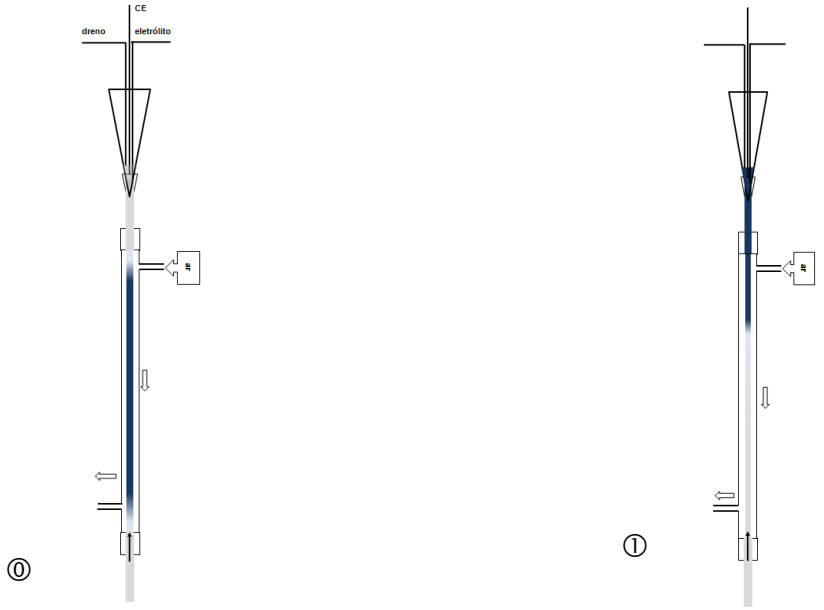


Figura 70: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 15 μL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 15 μL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado em contrafluxo 150 mL min^{-1}.

A transferência de 20 μL de amostra para a interface já é suficiente para seu completo preenchimento e lavagem, sendo uma região no interior do coletor que não

sofre grande influência de diluição pelo eletrólito em função do processo de difusão. Conforme pode ser verificado na Figura 71, já na primeira injeção de amostra se observa um sinal quantitativo do CH_3COO^-, obtendo-se, dessa forma, um monitoramento em tempo quase-real da concentração da espécie de interesse coletada em fase líquida.

A)



B)

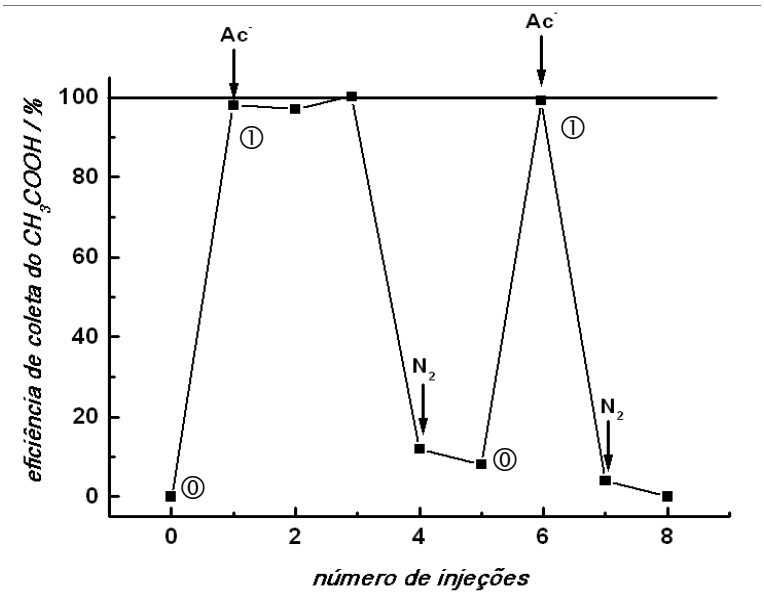


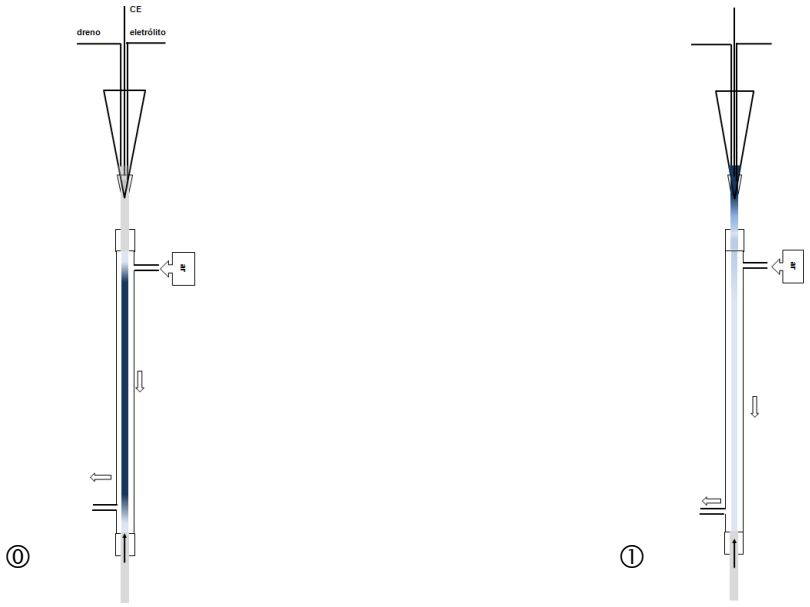
Figura 71: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 20 μL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 20 μL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado em contrafluxo 150 mL min^{-1}.

As Figuras 72 e 73 mostram que a transferência de volumes maiores que 20 μL de amostra do coletor para a interface já resulta em perda de sinal frente ao máximo esperado. Apesar da região ativa do filamento poroso compreender 30 μL, há que lembrar que o perfil de fluxo dentro dos tubos é parabólico, ou seja, a velocidade de deslocamento do líquido é maior no centro dos tubos, com o que, mesmo para transferência de 25 μL, alguma solução aceptora não exposta ao analito gasoso pode alcançar a interface FA-CE. O ligeiro melhoramento da resposta para injeções sucessivas pode ser atribuído, tentativamente, à melhor estabilização do gradiente de concentração gasosa dentro dos poros ao longo do tubo após a súbita mudança de concentração na fase gasosa, que repercute mais na primeira injeção. Ao trocar o gás amostrado por N_2 puro novamente, a maior demora no decaimento pode ser atribuída, também, ao perfil de velocidade do líquido dentro dos tubos, ou seja, o filme líquido junto aos poros (ou parcialmente em seu interior) contendo ácido acético (cuja perda completa para a fase gasosa e desfavorecida pela constante de Henry) só é inteiramente removido após a passagem de volume considerável de aceptor. Para transferências de 30 μL, estes efeitos se acentuam, como mostra a Figura 73.

Pode-se considerar que a transferência de 20 μL de amostra do CMDS para a interface se apresenta como uma solução de compromisso para respostas mais rápidas e quantitativas do sistema de coleta, além de ser uma zona de amostra onde dificilmente ocorrerá diluição por eletrólito presente no volume morto do microtubo de Tygon®. Pequenos erros em relação ao volume de amostra transferido para a interface, por conta de desgaste nas tubulações de silicone ou da própria membrana da bomba de aquário, não se apresentariam como um problema tão grave uma vez que nessa região ainda há uma segurança em relação a perdas do sinal analítico

por difusão e ainda mantendo a característica de realizar monitoramentos em tempo quase-real da concentração do analito de interesse.

A)



B)

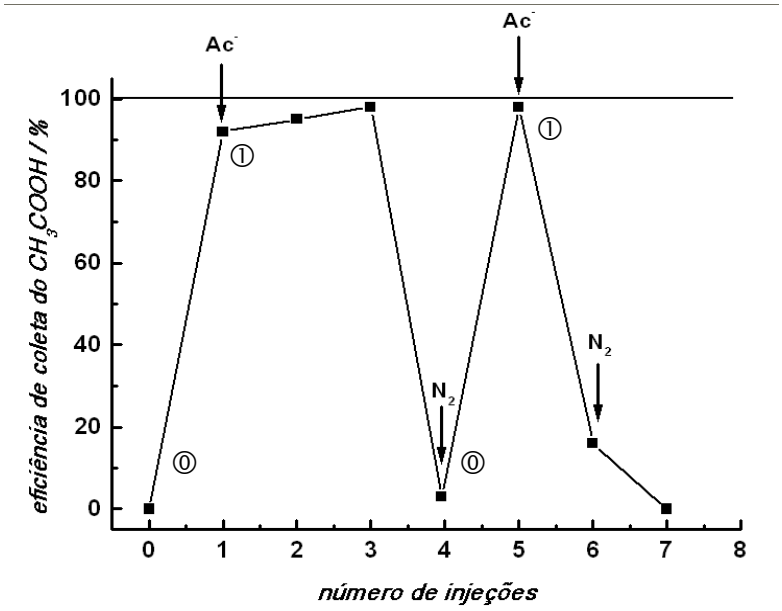
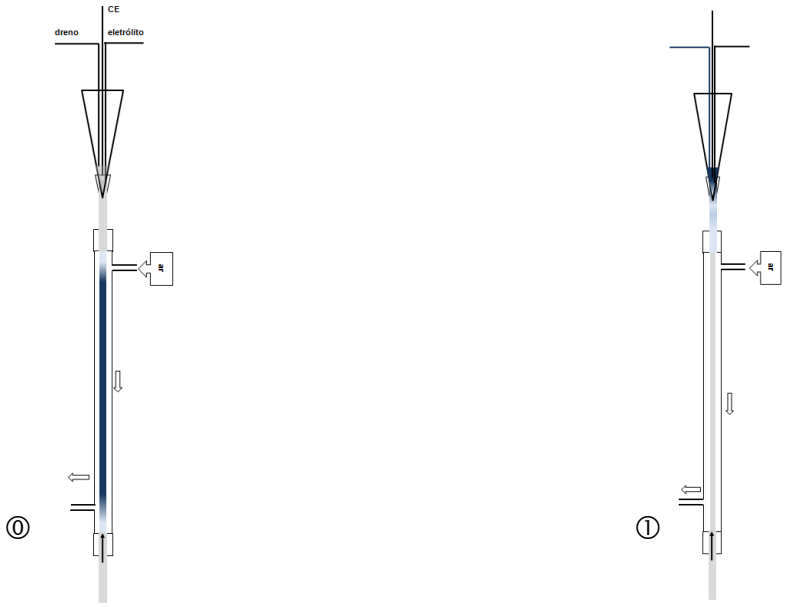


Figura 72: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 25 μL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 25 μL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado em contrafluxo 150 mL min^{-1}.

A)



B)

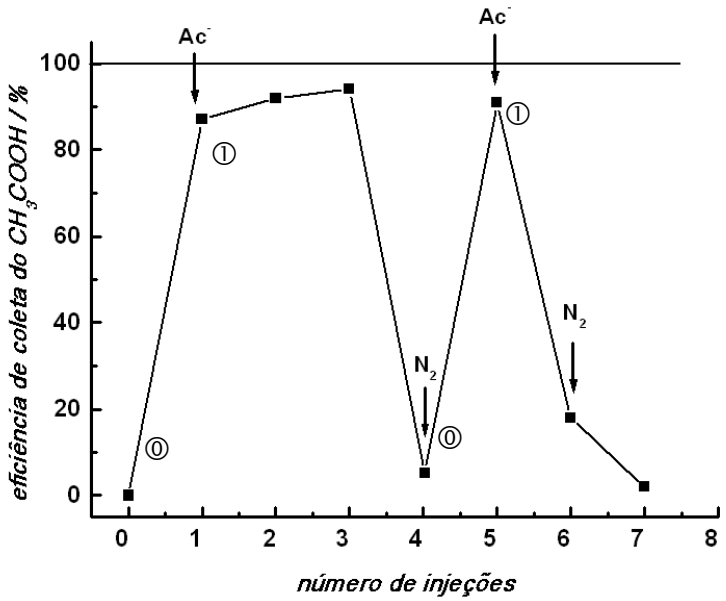


Figura 73: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 30 μL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 30 μL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado em contrafluxo 150 mL min^{-1}.

A Figura 74 ilustra o comportamento do sinal eletroforético para acetato (expresso em função da eficiência de coleta esperada para o ânion) para os diversos volumes (10, 15, 20, 25 e 30 µL) de amostra, transferidos para a interface CMDS-CE-C4D.

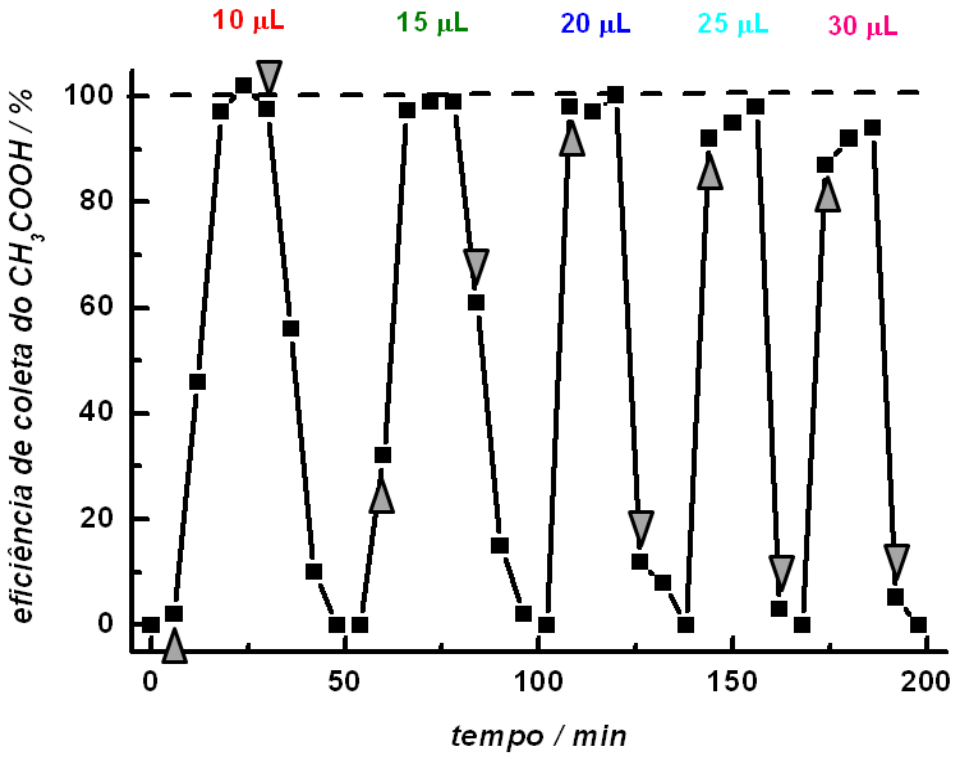


Figura 74: Avaliação da eficiência de coleta do TAS em função do volume de amostra transferido para a interface. Comparação do sinal obtido para a determinação de 24 µg m^{-3} de CH_3COOH na fase gasosa por CMDS-CE-C4D com soluções padrão de acetato (concentração na fase líquida de 12,2 µmol L^{-1}). O triângulo para cima indica o início da exposição ao CH_3COOH gasoso e o triângulo para baixo o momento de exposição ao N_2.

A repetibilidade do sistema CMDS-CE-C4D foi avaliada para a injeção automática de 50 amostras coletadas a partir do gerador de padrão de CH_3COOH. Obteve-se uma recuperação média de 98% e um DPR de 3%. Este DPR é apenas 1% superior ao obtido para a injeção direta no CE-C4D de soluções contendo 20 µmol L^{-1} de acetato, o que ilustra a grande eficiência e repetibilidade não só do coletor, mas do TAS, conforme pode ser verificado na Figura 75.

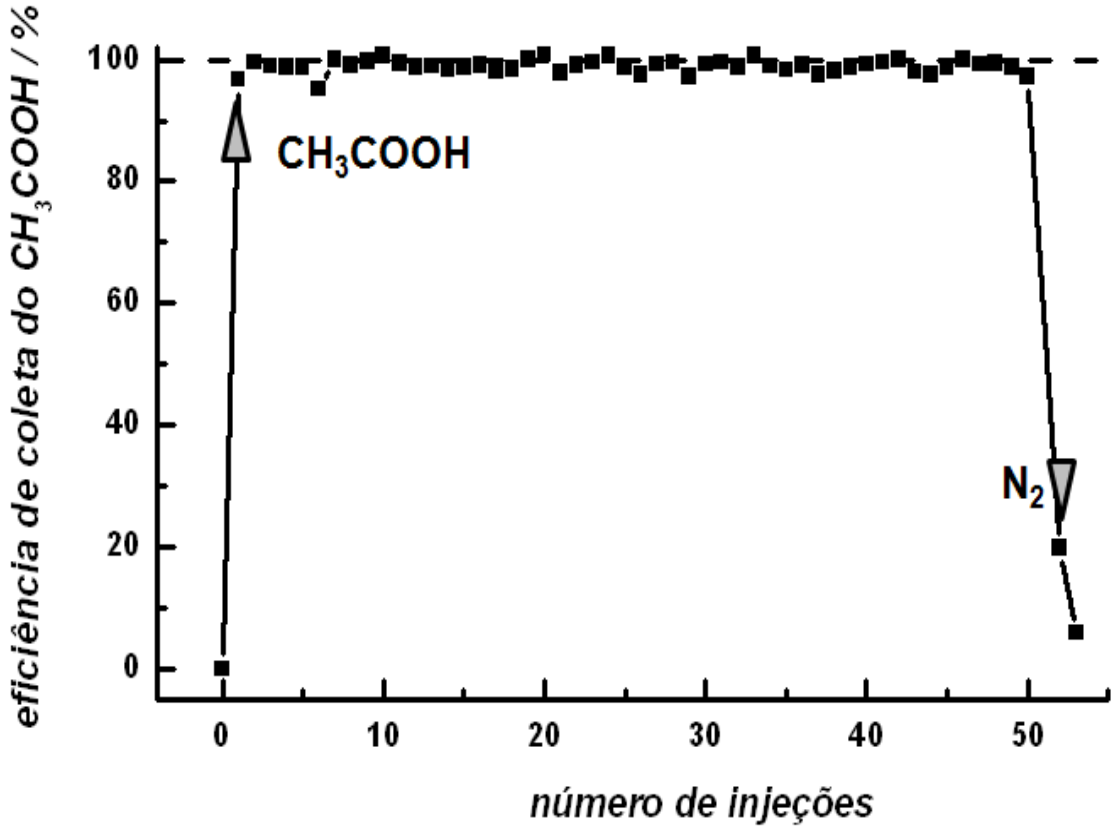


Figura 75: Avaliação da repetibilidade para a injeção de CH_3COOH gerado em atmosfera padrão (n= 50), seguida da purga com N_2. O triângulo para cima indica o início da exposição ao CH_3COOH gasoso e o triângulo para baixo o momento de exposição ao N_2.

A coleta de ácidos em concentrações mais elevadas pode ocasionar uma diminuição significativa no pH da água deionizada utilizada como fase aceptora do sistema de coleta, deslocando o equilíbrio para o sentido de protonação dos ânions provenientes de ácidos. Os ácidos carboxílicos (protonados) não apresentam constante de Henry suficientemente elevada para assegurar a retenção quantitativa na fase líquida. Uma possível saída seria o uso de soluções alcalinas suficientemente diluídas para serem compatíveis com a determinação por CE-C4D. Recorreu-se, pois, a uma fase aceptora composta por 2 mmol L^{-1} 2-(N-morfolino)-etanosulfonato de sódio (NaMES, pH = 7,2), capaz de manter o pH acima de 6,0 mesmo para concentração de até 200 μmol L^{-1} de ácido fórmico (extensivamente

desprotonado neste pH). Tal concentração de ácido é extrema e não esperada mesmo em ambientes muito poluídos. Se, contudo, o CMDS fosse utilizado em ambiente interno com nível mais alto do analito, bastaria reduzir o período de amostragem ou a vazão.

A Figura 76 ilustra um eletroferograma obtido com amostragem de atmosfera padrão de CH_3COOH (24 μg m^{-3}) coletada em água (A) e em solução 2 mmol L^{-1} NaMES (B).

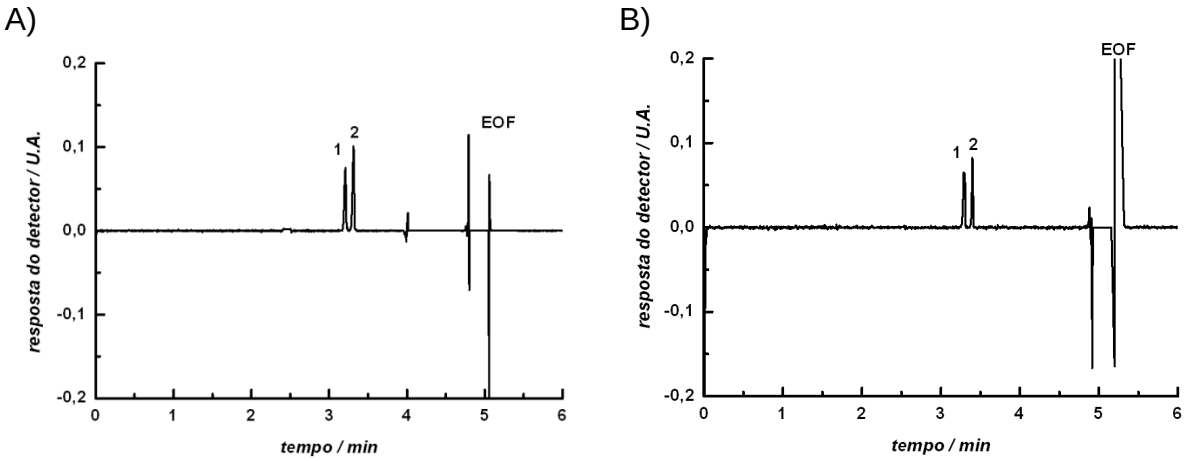


Figura 76: Eletroferogramas obtidos após coleta de CH_3COOH gerado com atmosfera padrão. A) coleta em água deionizada contendo 30 μmol L^{-1} de lactato; B) coleta em solução 2 mmol L^{-1} de NaMES contendo 30 μmol L^{-1} de lactato (pH = 7,2).

Ao realizar a coleta de amostra em solução tampão, ao invés de água, para assegurar a retenção dos ácidos carboxílicos, abriu-se mão, no entanto, de parte do assim chamado efeito de *stacking*, aproveitado em CE como estratégia de pré-concentração no interior do capilar, possibilitanto melhora na sensibilidade e na eficiência da separação. O modo mais simples de se obter *stacking* é preparar a amostra em solução com condutividade iônica inferior à do eletrólito de corrida. Dessa forma, durante a aplicação da alta tensão, a região de baixa condutividade estará submetida a campo elétrico mais intenso que o eletrólito de corrida. Para amostras preparadas em água, o fator de intensificação do campo elétrico pode ser

da ordem de centenas de vezes. A conseqüente aceleração dos íons nesta região de baixa condutividade leva-os a se acumular na fronteiras da banda, ou seja, nas interfaces com o eletrólito de corrida (cátions num extremo, ânions noutro), a partir de onde seguem eletromigrando normalmente. Esse aumento localizado de concentração se traduz num sensível e vantajoso aumento da altura e redução na largura dos picos detectados [126].

O uso de solução 2 mmol L^{-1} de NaMES (concentração 10 vezes menor em relação à concentração do ânion no eletrólito de corrida da CE) como fase aceptora nas coletas de ar não prejudicou de forma comprometedora o *stacking*, vez que redução na altura dos picos de acetato em torno de 17%, ainda aceitável para a presente aplicação.

Assim como no dispositivo CMDS, a superestimação na concentração das espécies em fase líquida pode ocorrer em virtude da evaporação parcial do solvente durante a exposição ao ar no capilar microporoso. No sistema em linha, os diminutos volumes de amostra propulsionados para a interface dificultam a ponderação dos efeitos de evaporação (corrigidos por pesagem no sistema CMDS com detecção posterior por CE-C4D). A saída proposta para o TAS é adicionar lactato do sódio à fase aceptora, passando a utilizá-lo como um padrão interno (PI) submetido ao mesmo aumento relativo de concentração que os analitos sob condições de evaporação significativa de solvente decorrente de baixa umidade relativa do ar. Tal solução de contorno tanto compensa mudanças nas condições de injeção hidrodinâmica e da separação eletroforética ao longo do tempo como também sinalizará uma condição de operação imprópria do sistema (vazamentos de líquido aceptor, mau funcionamento da válvula solenóide e da bomba de ar).

A Figura 77 ilustra os eletroferogramas obtidos para a coleta de CH_3COOH em solução aceptora contendo NaMES na ausência (A) e na presença de 30 μmol L^{-1} de

ácido láctico (B). A desprotonação do ácido láctico, dada a sua baixa concentração frente ao NaMes, alterou pouco o pH do meio, que passou de 7,2 para 6,9.

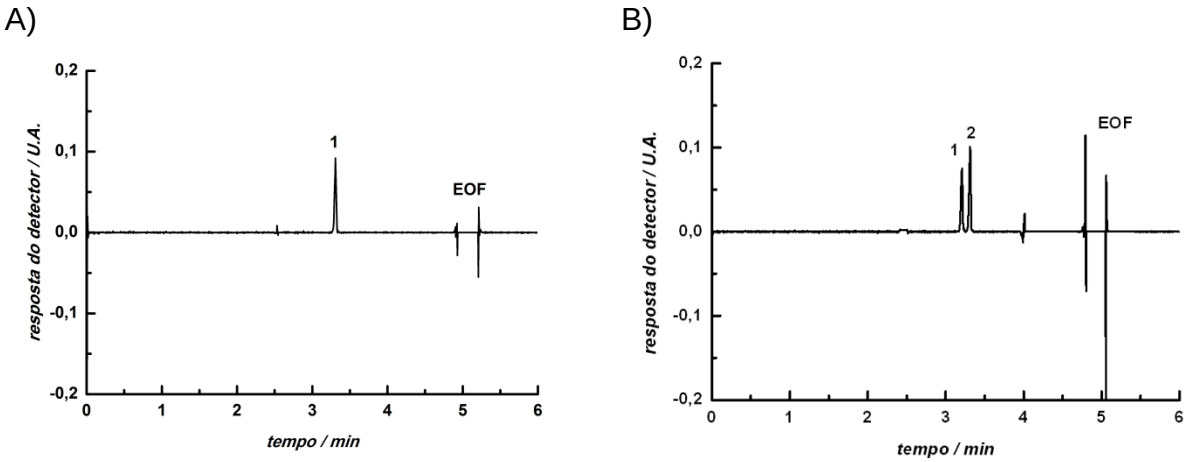


Figura 77: Eletroferogramas obtidos após coleta de CH_3COOH gerado com atmosfera padrão. A) coleta em solução 2 mmol L^{-1} de NaMES; B) coleta em solução 2 mmol L^{-1} de NaMES contendo 30 μmol L^{-1} de lactato (pH = 7,2).

O uso de lactato como PI em solução aceptora contendo NaMES, possibilitando o cálculo da razão de áreas dos picos do analito frente ao PI, trouxe melhoria adicional na repetibilidade de análises de atmosfera padrão de CH_3COOH realizadas em quintuplicata. No sistema sem adição de PI, obteve-se um DPR de 3,2% para a área do acetato e 3,9% para a altura do sinal. Já com a adição de lactato os DPRs caíram para 2,3% e 3,1% respectivamente. Há, assim, vantagens convincentes do uso de lactato como PI, quer seja para a correção dos resultados obtidos durante as análises, quer seja o monitoramento em longo prazo das condições do sistema CMDS-CE-C4D. Adicionalmente, o laborioso procedimento de calibração com padrões em fase líquida pode ser dispensado enquanto o sinal para o lactato apresentar área (ou altura) constante ao ser temporariamente desligado o fluxo de gás amostrado. Alternativamente ou complementarmente, uma válvula solenóide de três vias pode ser adicionada à entrada do fluxo de ar do amostrador,

interrompendo-se a amostragem a cada 6 horas, por exemplo, e amostrando-se CH_3COOH proveniente da atmosfera padrão.

O consumo total de solução do aceptor e de eletrólito de corrida pelo TAS é 0,2 e 0,5 mL h^{-1}, respectivamente. Além disso, cerca de 5 mL de eletrólito são requeridos para o preenchimento das semicélulas e das pontes salinas na CE ao ligar o sistema. Nenhum outro produto químico ou solvente é utilizado, não havendo geração de resíduos tóxicos.

Nessas condições de trabalho, foram construídas curvas de calibração para acetato, com excelente linearidade na faixa de concentração típica nas amostras (5 e 50 µmol L^{-1} de acetato em fase líquida), como mostra a Figura 78. O LD para acetato foi estimado em 1,3 µmol L^{-1} em fase líquida, o que corresponde a 2,6 µg m^{-3} de CH_3COOH no ar. O limite de quantificação foi estimado em 2,2 µmol L^{-1} para fase líquida e 4,4 µg m^{-3} para a gasosa.

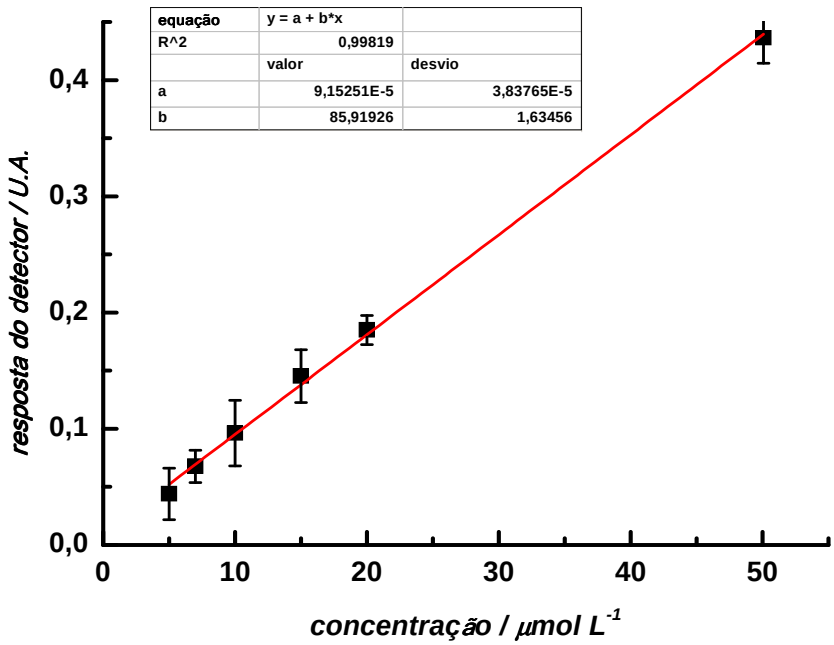


Figura 78: Curva de calibração para a determinação de CH_3COOH por CE-C4D. Injeção em triplicata de soluções contendo entre 5 e 50 µmol L^{-1} do ânion.

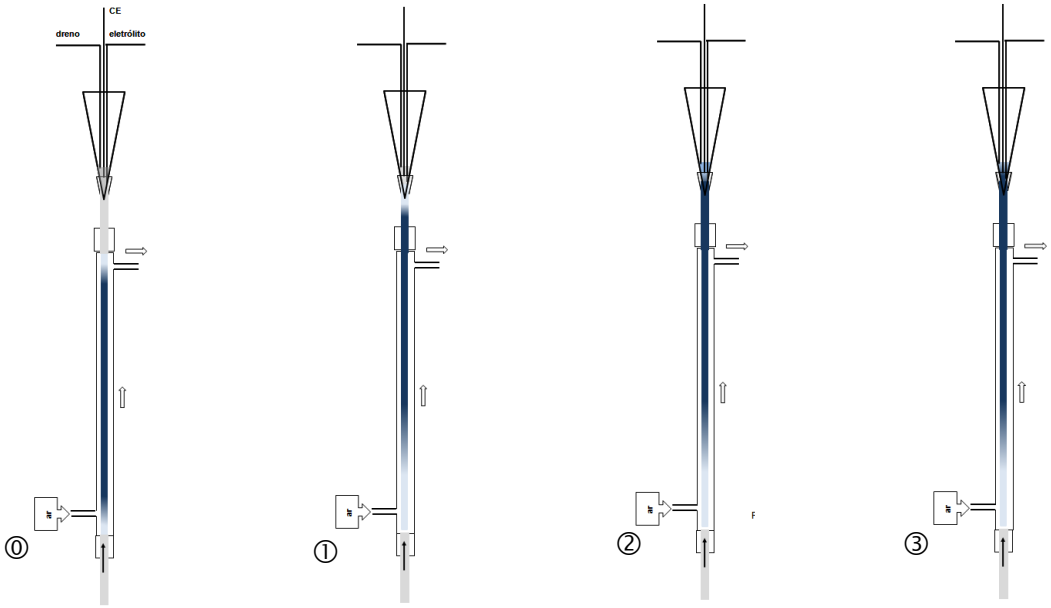
Com os resultados obtidos para a operação do sistema CMDS-CE-C4D em contrafluxo, pode-se observar uma melhor resposta do sistema quando a alíquota a ser injetada no capilar corresponde a uma região central da zona de amostragem, pouco influenciada por diluição na interface com o eletrólito não exposto durante a coleta. Entretanto, a transferência de uma maior quantidade amostra para a interface minimizaria erros provenientes de pequenos desvios no volume de amostra na célula de injeção por conta de desgaste da tubulação de silicone ou mesmo um retorno da solução quando ocorre o estrangulamento do tubo de silicone pela válvula solenóide.

Para se tentar trabalhar numa região de volume mais adequado do dispositivo de coleta, sem perder a característica de retornar valores quantitivos para a concentração para o analito de interesse já no primeiro ciclo de amostragem (permitindo o monitoramento quase-contínuo das espécies) propôs-se trabalhar com o amostrador com fluxo de líquido e ar no mesmo sentido. Como durante a etapa de amostragem o líquido encontra-se parado no interior do CMDS, a entrada do gás amostrado está mais próxima da extremidade final do coletor. De maneira análoga, realizaram-se estudos variando o volume de amostra transferido para a interface (a saber: 10, 15, 20, 25 ou 30 μL de fase aceptora), mantendo-se o fluxo de gás amostrado ininterruptamente na vazão de 150 mL min^{-1}.

A Figura 79A ilustra o perfil de concentração obtido no interior do CMDS com a transferência de 10 μL de solução aceptora para a interface. A variação na eficiência de coleta obtida (Fig. 79B) demonstra que são necessários pelo menos três ciclos de amostragem (de 6 min cada) para se obter resultados quantitativos para a concentração de acetato coletado em fase líquida. Ainda assim, como o sistema demora mais atingir o equilíbrio na região mais distante do ponto de amostragem do gás, na terceira injeção o sistema chega a 90% de eficiência de coleta, apenas

melhorando a partir de então. O decaimento do sinal para o analito mediante purga com N_2 sob a mesma vazão também se apresentou de mais lento que na operação do CMDS a contrafluxo.

A)



B)

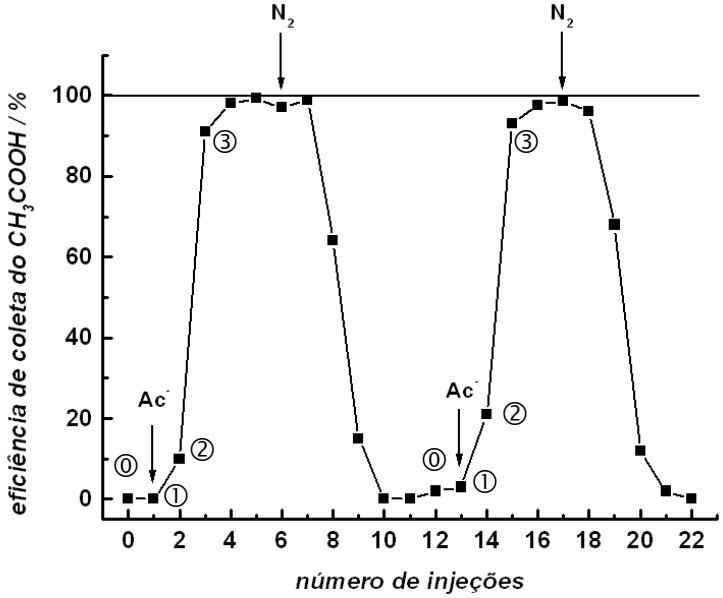
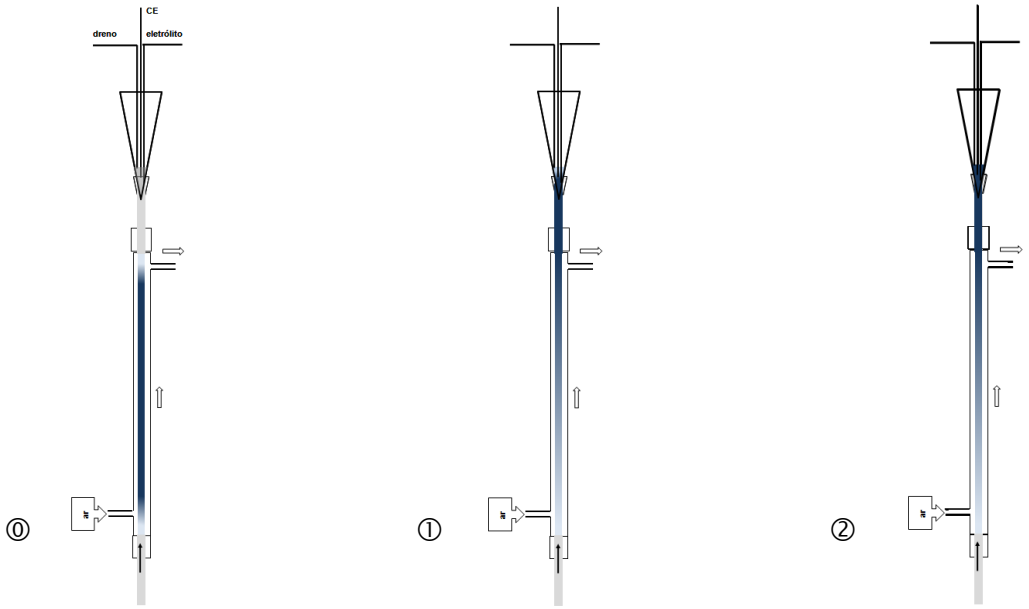


Figura 79: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 10 µL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 10 µL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado no mesmo sentido do fluxo de aceptor 150 mL min^{-1}.

Com a transferência de um volume um pouco maior de fase aceptora para a interface (15 μL), a eficiência de coleta superior à 90% é alcançada após dois ciclos de amostragem, ao invés de três. Acredita-se que esse volume deslocado ainda leve à interface solução aceptora que não alcançou o equilìbrio com a fase gasosa, conforme esquematizado na Figura 80A para explicar os resultados da parte B.

A Figura 81 mostra que a transferência de 20 μL de fase aceptora para a interface CMDS-CE-C4D resulta respostas de eficiência de coleta semelhantes às obtida com o sistema operando em contrafluxo por ser transportada à interface uma zona de amostragem onde o equilibrio gás/líquido é estabelecido com maior efetividade. O mesmo ocorre para 25 ou 30 μL (Figuras 82 e 83), volumes em que praticamente ainda não se nota a chegada à interface de fluido aceptor menos exposto ao analito, afetado por processos dispersivos ou pelo perfil parabólico de velocidade dentro da tubulação.

A)



B)

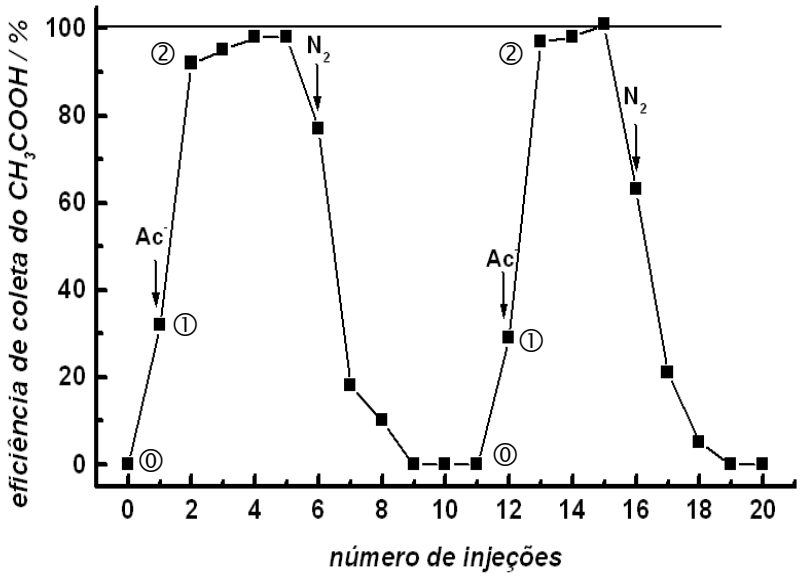
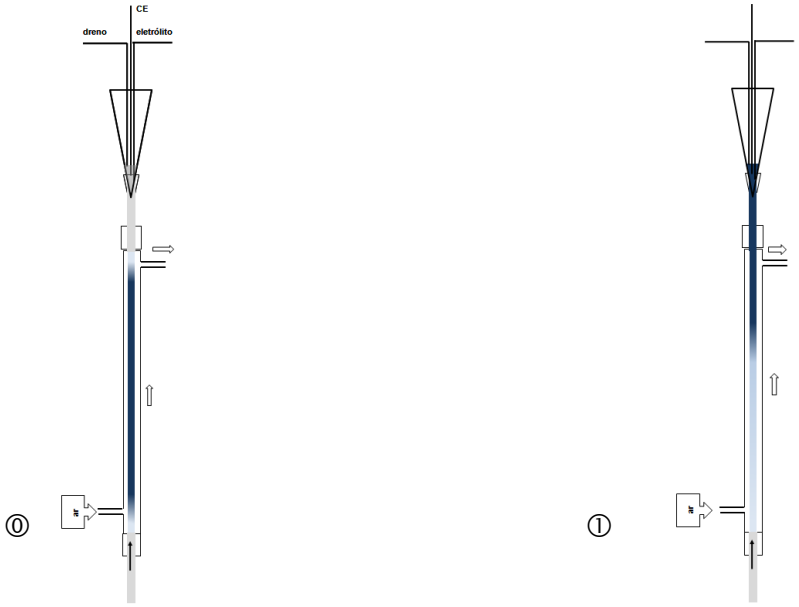


Figura 80: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 15 µL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 15 µL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado no mesmo sentido do fluxo de aceptor 150 mL min^{-1}.

A)



B)

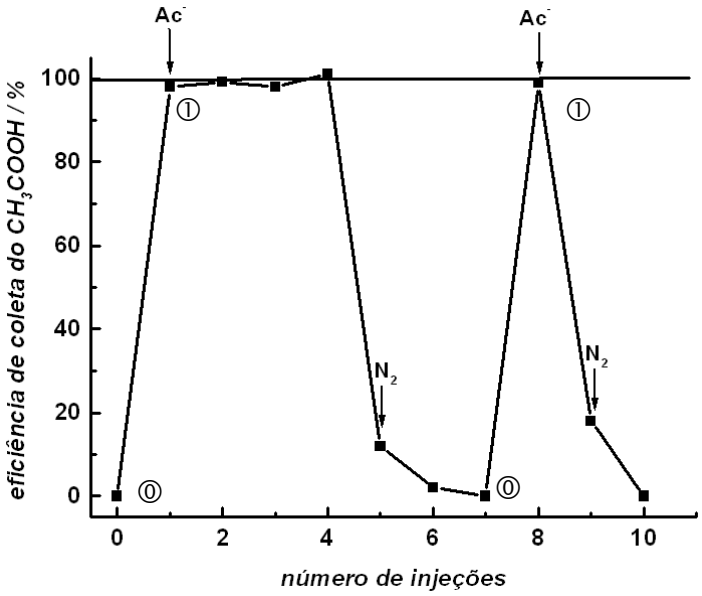
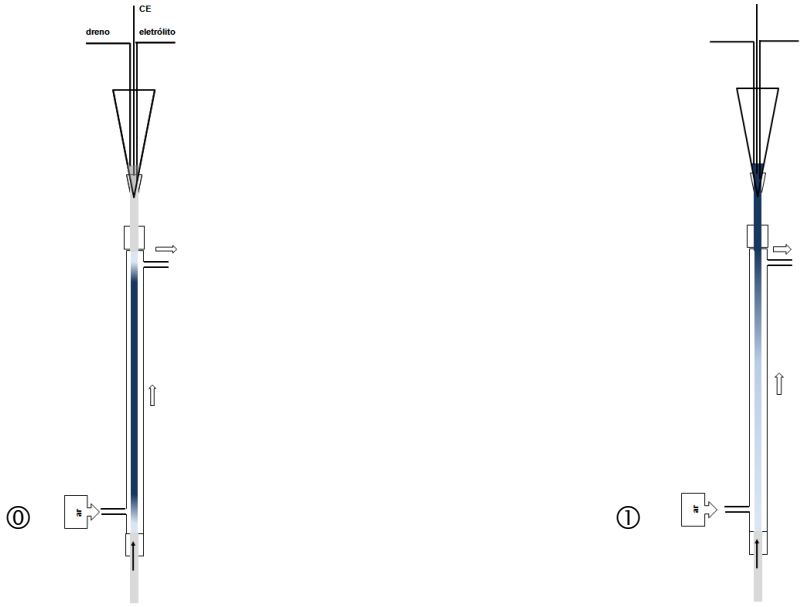


Figura 81: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 20 µL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 20 µL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado no mesmo sentido do fluxo de aceptor 150 mL min^{-1}.

A)



B)

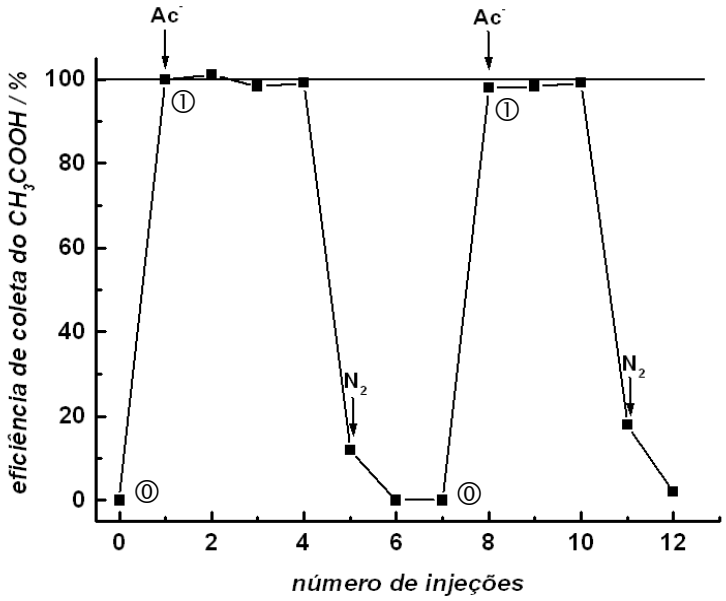
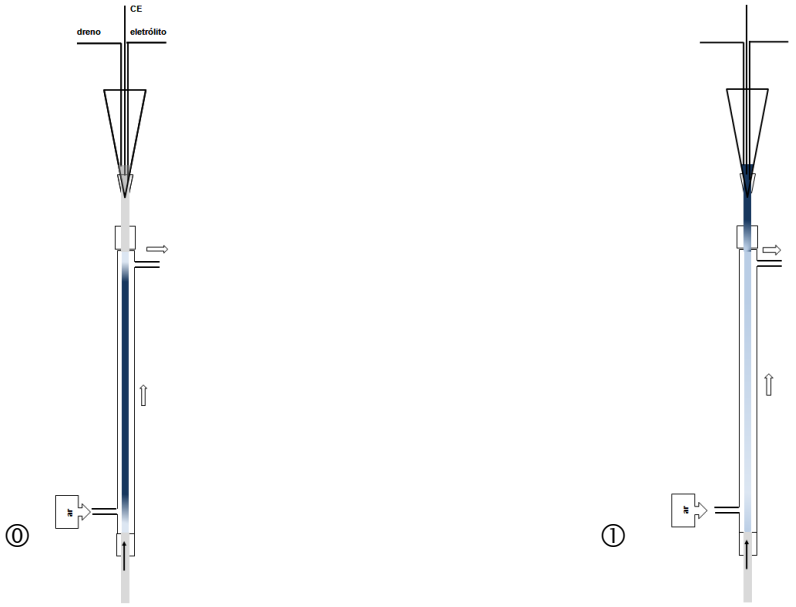


Figura 82: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 25 µL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 25 µL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado no mesmo sentido do fluxo de aceptor 150 mL min^{-1}.

A)



B)

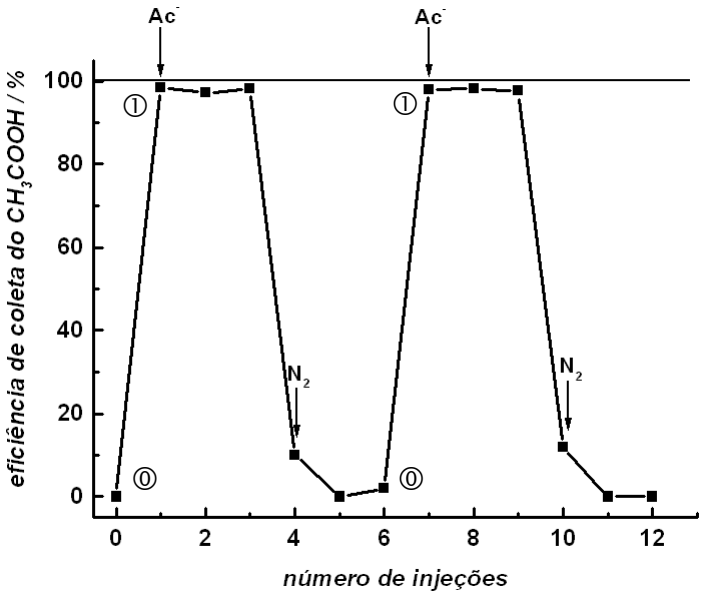


Figura 83: Avaliação do perfil de concentração do CH_3COOH com a transferência de 30 μL de solução aceptora para a interface. A) intensidade da cor na interface CMDS-CE-C4D correlacionada com a concentração de CH_3COOH em meio aquoso; B) variação na eficiência de coleta para a transferência de 30 μL de fase aceptora da coleta de CH_3COOH gasoso, seguido da purga com N_2. Vazão do gás amostrado no mesmo sentido do fluxo de aceptor 150 mL min^{-1}.

Comparação destes resultados com os obtidos em contrafluxo favorece o sistema de coleta operando com a amostragem do gás no mesmo sentido da propulsão de solução para o CMDS, pois este modo de operação oferece uma faixa mais ampla de volume transferido para a interface (15 a 30 μL) em que se obtêm

respostas rápidas e quantitativas. Isso aumenta, inclusive, a robustez do sistema em operação prolongada de monitoramento contínuo em tempo quase-real, que sofrerá pouca influência do desajuste e desgate dos componentes, compensadas, no restante, pelo uso do padrão interno.

7.2. Determinação de CH_3COOH e HCOOH na fase gasosa da atmosfera através de coleta em CMDS e análise direta por CE-C4D

Um ciclo de amostragem utilizando o sistema total de análise CMDS-CE-C4D foi realizado em 20 de maio de 2009 das 10h às 22h para a determinação simultânea de CH_3COOH e HCOOH presentes no ar. Durante o monitoramento desses ácidos, a temperatura média se manteve em torno de 20 ºC e a umidade relativa do ar permaneceu acima de 40%.

O atual projeto do sistema em fluxo não permite a determinação concomitante de CH_2O por requerer uma etapa de derivatização com bissulfito para gerar o aduto HMS^-. Conforme descrito por Rocha [23] a presença de bissulfito na fase aceptora é imprópria, uma vez que ocorre oxidação desta espécia de S(IV) a sulfato durante a amostragem, sendo, conseqüentemente, consumida. Uma alternativa seria a derivatização em linha com a inclusão de uma confluência alimentada com fluxo constante de HSO_3^-. Tal arranjo ocasionará certa diluição e atraso na resposta do sistema CMDS-CE-C4D por introduzir um maior volume morto ao percurso da amostra.

A Figura 84 ilustra um eletroferograma de amostra de ar coletada às 12h30 e analisada pelo sistema CMDS-CE-C4D.

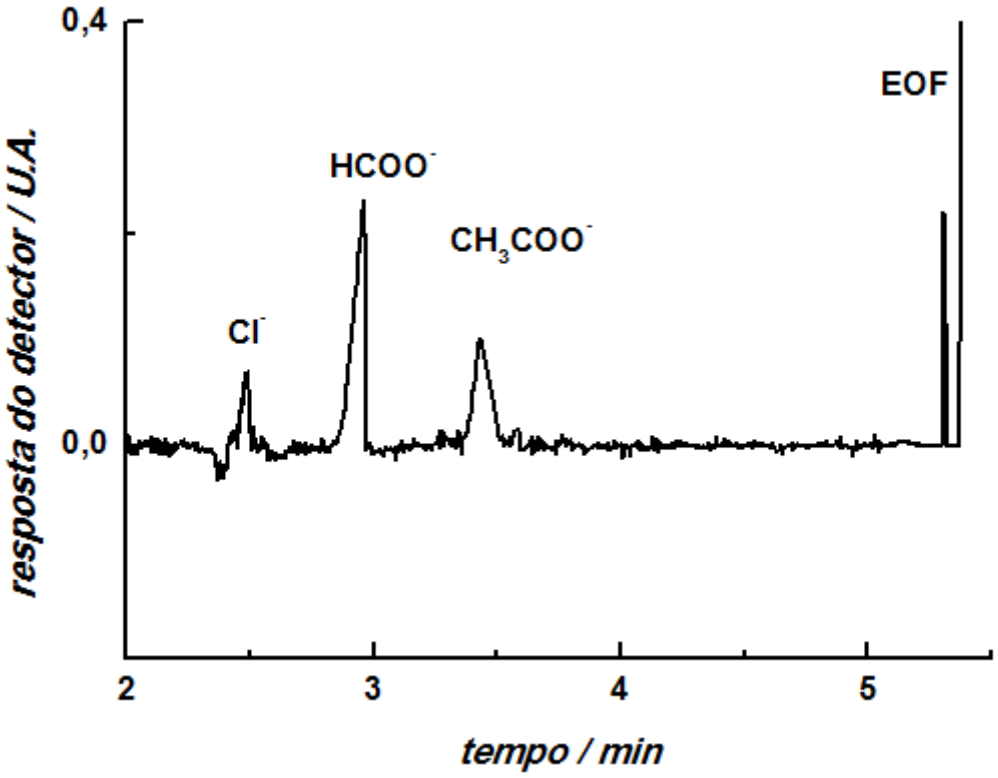


Figura 84: Eletroferograma..de amostra de ar coletada em 20/05/09 às 12:30 h. Condições de separação: capilar de sílica (60 cm x 75 mm D.I.), potencial -25 kV, injeção hidrodinâmica (30 s, 100 mm), frequência do detector oscilométrico 540 kHz, vazão do gás amostrado 150 mL min^{-1}. Eletrólito de corrida 20 mmol L^{-1} MES/His, 0,2 mmol L^{-1} CTAB. Concentrações em fase líquida de 22,3 µmol L^{-1} para formiato e 5,5 µmol L^{-1} para acetato, correspondendo à 20,1 µg m^{-3} e 11,0 µg m^{-3} dos respectivos ácidos em fase gasosa da atmosfera.

A Figura 85 revela a variação das concentrações de formiato e de acetato ao longo do período de amostragem, com uma nova medida após um ciclo de 6 minutos. Durante as 10 horas de amostragem de ar atmosférico, HCOOH e CH_3COOH apresentaram variações no intervalo de 1,9 a 22,1 µg m^{-3} e 4,4 a 13,4 µg m^{-3}, respectivamente.

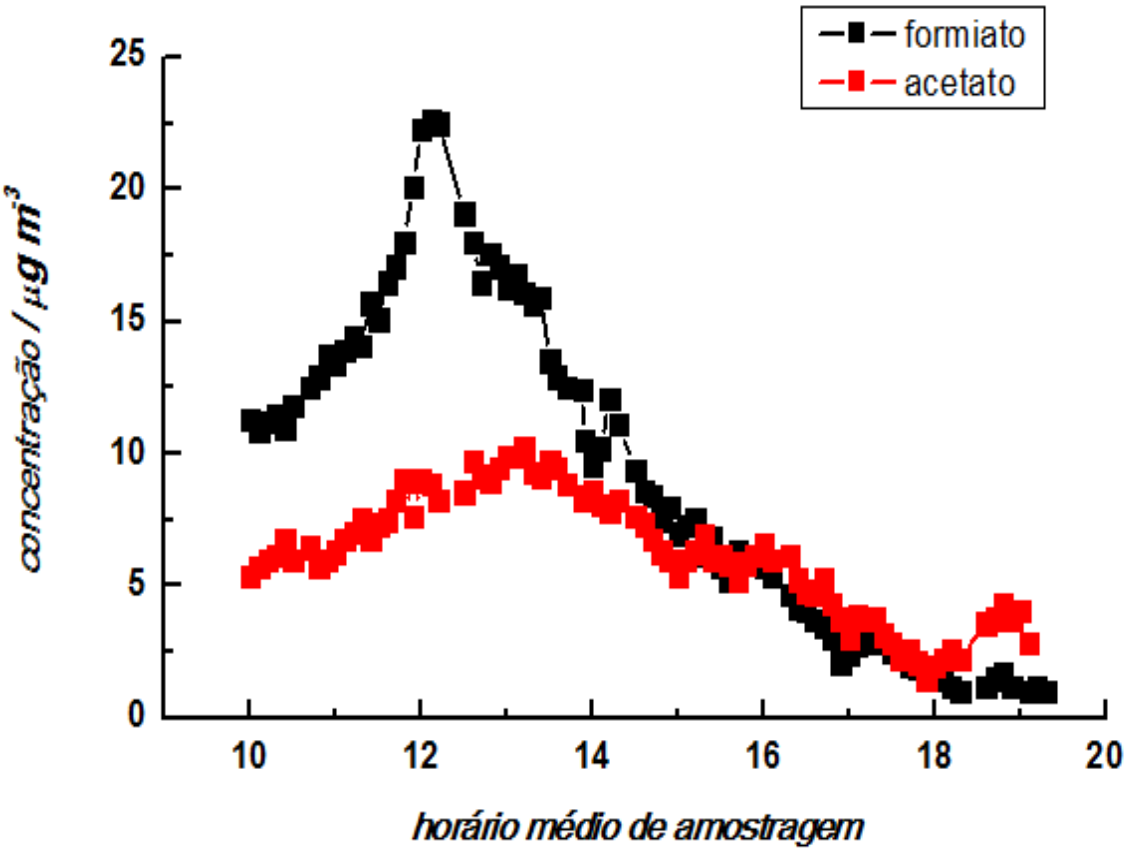


Figura 85: Concentrações obtidas de HCOOH e CH_3COOH na fase gasosa da atmosfera pelo método CMDS-CE-C4D durante um período de amostragem de 10 horas consecutivas em 20/05/2009.

O período de amostragem coincidiu com um dia nublado e não foi possível observar correlação aparente entre as concentrações dos ácidos acético e fórmico no ar. O perfil da concentração do HCOOH aparesentou um máximo às 13 h quando uma maior intensidade de radiação UV estava disponível, favorecendo a ocorrência de reações fotoquímicas. A correlação do ácido carboxílico com a oxidação fotoquímica do formaldeído não pôde ser examinada porque, como explicado, o sistema na atual configuração não permite a determinação concomitante de CH_2O. A concentração do ácido acético não mudou abruptamente durante o período de amostragem, o que indica que o ácido carboxílico não foi produzido extensivamente pela oxidação fotoquímica do acetaldeído. Certamente, mais dados são necessários para dar sustentação a tais especulações, bem como para excluir a hipótese de ter

havido alguma emissão local (contaminação) de formaldeído ou de ácido fórmico no IQ-USP.

A Tabela 15 ilustra as figuras de mérito para a determinação de CH_3COOH por CMDS-CE-C4D, que se diferenciam das do HCOOH somente em termos do limite de detecção não tão favorável.

Tabela 15: Figuras de mérito para a determinação de HCOOH e CH_3COOH em fase gasosa da atmosfera através do TAS CMDS-CE-C4D.

Parâmetros	***CMDS-CE-C4D***
Limite de detecção em fase líquida ($\mu mol\ L^{-1}$)	1,5
Limite de detecção em fase gasosa ($\mu g\ m^{-3}$)	3,0
Tempo gasto por análise	~6 min*
Volume de amostra por determinação	20 μL (fase aceptora) 0,9 L (ar amostrado)
Repetibilidade	3% (n = 50)
Frequência de amostragem	10 dados h^{-1}
Volume de eletrólito consumido	< 5 mL**
Seletividade	alta
Potencialidade de determinação simultânea de outras espécies	Outras espécies aniônicas

* Tempo total de análise se refere ao tempo gasto na transferência da amostra para a interface CMDS-CE-C4D, injeção hidrodinâmica no capilar de CE, lavagem da interface com eletrólito de corrida e separação eletroforética. Para o registro do sinal, são demandados apenas 3,5 min.

** Volume requerido para preenchimento das semicélulas e pontes salinas da CE, além de limpeza da interface CMDS-CE-C4D e corrida eletroforética.

7.3. Conclusões parciais

As características favoráveis do CMDS aliadas à seletividade proporcionada pela CE-C4D possibilitou o desenvolvimento de um sistema de baixo custo para a coleta e determinação em linha de poluentes gasosos na atmosfera em concentrações superiores a 1 $\mu g\ m^{-3}$. A potencialidade do sistema CMDS-CE-C4D

foi demonstrada para o monitoramento de ácidos acético e fórmico na atmosfera, obtendo-se um monitoramento quase contínuo (tempo quase-real) das variações das concentrações de ambas as espécies no ar. As vantagens do sistema de análise em fluxo acoplado è determinação por CE-C4D incluem a rapidez (10 conjuntos de dados a cada hora de análise), simplicidade e versatilidade, baixo consumo de amostra e reagentes, ausência de efluentes tóxicos e custo operacional reduzido em comparação, por exemplo, com técnicas cromatográficas.

8

Conclusões e Perspectivas

8.1. Conclusões

O dispositivo difusional de coleta de poluentes gasosos na atmosfera é bastante versátil e permite o uso da água deionizada como fase aceptora para espécies com elevada constante de Henry, como é o caso do formaldeído e dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Adicionalmente, o sistema permite a amostragem durante eventos da precipitação ou em condições de umidade relativa elevada, uma vantagem definitiva em comparação com cartuchos impregnados com agentes derivatizantes, como é o caso do DNPH.

No presente trabalho, a combinação da amostragem com sistema difusional contendo feixe de capilares microporosos de Oxyphan® com técnicas de determinação de elevada seletividade e/ou sensibilidade permitiu a detecção de CH_2O na fase gasosa da atmosfera, após pré-concentração, quer seja na forma de HMS^- por CE-C4D (ao lado de ácidos fórmico e acético), quer seja explorando sua determinação amperométrica em fluxo por oxidação anódica em eletrodo platinizado.

Os excelentes resultados alcançados no sistema com múltiplos capilares foram complementados com a redução nas dimensões do dispositivo coletor (CMDS), representando um avanço, uma vez que o sistema opera com fluxo reduzido de ar e fase aceptora. O tempo de residência do gás no CMDS, de apenas 4 s, mostrou-se suficiente para se obter eficiência de coleta quantitativa (> 95%) dos analitos extraídos da fase gasosa. Nessas condições de operação, o CMDS torna-se pouco dependente de calibração e de efeitos de variação da temperatura, de modo que não há necessidade de dispor de padrões gasosos (caros e pouco convenientes) quando se realiza amostragens fora do laboratório.

O CMDS mostrou-se apropriado para a coleta de baixas concentrações de NH_3 espécie no ar, retido retido no fluxo aceptor na forma de NH_4^+. A CE-C4D mostrou-

se uma alternativa eficiente frente è cromatografia de íons (IC), principalmente em relação ao custo inicial do equipamento e da economia de reagentes. A combinação do sistema de coleta com análise por CE-C4D representa uma alternativa vantajosa frente à coleta por frascos borbulhadores e análise espectrofotométrica, após reação de Berthelot (demorada), por apresentar uma melhor resolução temporal e uma maior seletividade.

A perfeita combinação do sistema CMDS, utilizando amostragem gasosa com bomba de pistão portátil, com a análise seletiva por CE-C4D possibilitou a coleta, separação e quantificação de H_2S (na forma de HS^-), bem como das alquil-mercaptanas CH_3SH e CH_3CH_2SH. O uso conjunto do antioxidante ascorbato para conservação das amostras e de etanol para fixação dos compostos voláteis em meio aquoso permitiu o estabelecimento de um protocolo completo para coleta e detecção dessas espécies reduzidas de enxofre, com sensibilidade suficiente para monitorar em campo emissões de origem biogênica (p.ex. despejo de esgotos).

A sintonia entre o diminuto volume de fase aceptora do CMDS com a demanda de nonalitros de amostra da CE-C4D culminou no desenvolvimento de um TAS com a gerência de fluidos baseada em propulsão com bombas de ar de aquário (de baixo custo e sem necessidade de manutenção recorrente) e válvulas solenóide de estrangulamento controladas por computador. Como exemplo de aplicação inovadora e bem sucedida do TAS demonstrou-se a potencialidade de determinação concomitante de ácidos fórmico e acético no ar, obtendo-se resultados a uma frequência de 10 pares de dados por hora.

As vantagens do sistema CMDS-CE-C4D incluem simplicidade, versatilidade, robustez e rapidez. O consumo de reagentes é mínimo e a ausência de resíduos tóxicos estão em consonância com a aplicação de conceitos de Química Verde em Analítica.

8.2. Perspectivas

Estudos de correlação entre as espécies realizando amostragens simultâneas em sistemas CMDS com diferentes composição de fase aceptora, permitindo avaliação da variação de concentração ao longo de tempo de uma ampla gama de espécies presentes na atmosfera e em ambiente interno (*indoor*).

A disseminação de sistemas de eletroforese em microchip possibilitaria a conversão do TAS em um μTAS, podendo ampliar sua atuação para monitoramento em campo, em ambiente *indoor* ou operação remota [110,111].

A disponibilidade de equipamento de CE-C4D com oito canais (8 capilares e 16 detectores) desenvolvido por Lago e colaboradores [127] abre a perspectiva de se projetar de sistemas de análise simultânea de um número maior de espécies amostradas com o CMDS mediante distribuição em canais operados sob condições diferentes (composição do eletrólito, modo e tempo de injeção, potencial aplicado), para otimizar a separação e determinação de gama maior de analitos (cátions e ânions). Dentre as vantagens já enumeradas para a CE-C4D, destaca-se que equipamentos com múltiplos canais são mais compactos e de custo inferior aos de IC com múltiplas colunas e bombas de alta pressão.

Com os resultados promissores obtidos para a determinação de CH_2O por amperometria em fluxo, caberia investir na melhoria do sistema eletroquímico, bem como na miniaturização do mesmo, considerando inclusive as células amperométricas microfluídicas que demandam volume de amostra reduzido, compatível com o fornecido pelo CMDS. Com isso, espera-se abrir caminho para a integração do coletor com o detector eletroquímico, visando o desenvolvimento de um sistema compacto para monitoramentos de CH_2O na atmosfera com excelente resolução temporal, uma vez que as medições eletroquímicas são bastante rápidas.

Referências bibliográficas

[1]Manahan, S. E., *Environmental Chemistry*; Lewis; NY; 1999.

[2]Seinfield, J. H., *Atmos. Chem. and Physics of Air Poll*.; John Willey & Sons; 1997.

[3]Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., *Atmospheric Chemistry and Global Changes*, Oxford University Press, NY, 1999.

[4]Souza, S.R., Carvalho, L. R. F., *Quimica Nova*, 1997, **20**, 245.

[5]Grosjean, D., Miguel, A. H., Tavares, T. M*; Atmos. Envir*on., 1990, **24B**, 101.

[6]Penkett, S. A., Reeves, C. E.; *Chem. Rev*., 2003, **103(12)**, 5199.

[7]Derísio, J. C., *Introdução ao Controle da Poluição Ambietal*, 1992.

[8]CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*, São Paulo, 2007.

[9]Site EPA: http://www.epa.gov. (acessado em 09/09).

[10]Cardoso, M.F., "*Produção e Transporte de Ozônio Troposférico em Cubatão, São Paulo*", Dissertação de Mestrado, IAG-USP,1997.

[11]Finlayson-Pitts, B. P., Pitts, J. N.; *Upper and Lower Troposphere*, Academic Press, San Diego, 2000.

[12]Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S., Carvalho, L.R.F., *Atmos. Environ.*, 2003, **37**, 3009.

[13]Nguyen, H. T. H., Takenaka, N., Bandow, H., Maeda, Y., Oliva, S.T., Botelho, M.M.F., Tavares, T.M., *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3075.

[14]Grosjean, E., Grosjean, D., Woodhouse, L. F., Yang, Y. J., *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 2405.

[15]Mohnen V.A., *Sci. Am*., 1988, **259**, 30.

[16]Gauri K. L., Punuru, A. R., Holdren, G. C., *Environ. Geol. Water Sci.*, 1990, **15**, 55.

[17]Gaffney, J.S., Streit, G.E., Spall, W.D., Hall, J.H., *Environ. Sci. Technol*., 1987, **21,** 519.

[18]Vogel, M.; *Anal. Bioanal. Chem*., 2005, **381(1)**, 84.

[19]Staffelbach, T., Neftel, A., Dasgupta, P. K.; *Geoph. Res. Letters*, 1995, **22(19)**, 2605.

[20]Toda, K.; *Anal. Sci.*, 2004, **20(1)**, 19.

[21]Rocha, F.R., Coelho, L. H. G., Lopes, M. L. A., Carvalho, L. R. F., da Silva, J. A. F., do Lago, C. L., Gutz, I. G. R., *Talanta*, 2008, **76**, 271.

[22]Site MEMBRANA: http://diasim.com/oxygenation/products/oxyphan.htm (acessado em 06/09).

[23] Rocha, F. R., *"Desenvolvimento de métodos e instrumentação para amostragem e de-terminação de algumas espécies relacionadas aos processos de acidificação da atmosfera"*. Tese de doutoramento, IQ-USP, 2003.
[24] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman & Company; 6th ed., 1997.
[25] Fang, Z. L., Liu, Z.S., Shen, Q., *Anal. Chim. Acta*, 1997, **346**,135.
[26] de Jesus, D. P., Brito-Neto, J. G. A., Richter, E. M., Angnes, L., Gutz, I. G. R., do Lago, C. L., *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 607.
[27] Palgrossi, F. S., Pedrotti, J.J., Gutz, I.G.R., *Quimica Nova*, 2001, **24**, 689.
[28] Pereira, E.A., Tavares, M.F.M., Cardoso, A.A., *J. Aoac Intern*., 1999, **82**, 1562.
[29] Site CURTIPOT: http://allchemy.iq.usp.br/curtipot_all.html (acessado em 08/09).
[30] Saltzman, E.S., Cooper, W.J., *Biogenic Sulfur in the Environment*, Am. Chem. Soc., 1989.
[31] Sander R., Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, 1999: http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html (baixado em 06/08).
[32] Pedrotti, J. J., Angnes, L., Gutz, I. G. R.; *Electroanalysis*, 1996, **8(7)**, 673.
[33] Angnes, L., Richter, E. M., Augelli, M. A., *et al.; Anal. Chem*., 2000, **72(21)**, 5503.
[34] Richter, E. M., Augelli, M. A., Kume, G. H., Mioshi, R. N., Angnes, L., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 444.
[35] Site KOPY-RITE: http://www.kopyrite.com/tech_cdr.htm (acessado em 08/09).
[36] Daniel, D., Gutz, I. G. R.; *Electro. Communications*., 2003, **5(9)**, 782.
[37] Matos, R. C., Pedrotti, J. J., Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta*, 2001, **441**, 73.
[38] Paixão,T. R. L. C., Richter, E. M., Brito-Neto, J. G. A., *et al.*; *J. Electroanal. Chem*., 2006, **596(2)**, 101.
[39] Ferapontova, E. E., Castillo, J., Hushpulian, D., *et al*.; *Electrochem. Comm*., 2005, **7(12)**, 1291.
[40] Richter, P., Toral, M. I., Abbott, B.; *Electroanalysis*, 2002, **14(18)**, 1288.
[41] Knake, R., Jacquinot, P., Hauser, P.C.; *Electroanalysis*, 2001, **13(8-9)**, 631.
[42] E. Fischer, *Chem. Ber.*, 1883, **16**, 2234.
[43] Site IPCS - International Programme on Chemical Safety, http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc019.htm (acessado em 09/09).
[44] Eaton A. D. *et al.*, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., Am. Pub. Health Assoc., 2001.
[45] Site Bacias Irmãs: http://www.baciasirmas.org.br (acessado em 09/09).

[46] Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., *Sep. Sci. Technol.*, 1991, **26**, 85.

[47] van de Merbel, N.C., *J. Chromatog. A*, 1999, **856**, 55.

[48] Ohira, S.I., Toda, K., Ikebe, S.I., Dasgupta, P. K., *Anal. Chem*., 2002, **74**, 5890.

[49] Toda, K., Dasgupta, P. K., Li, J. Z., Tarver, G. A., Zarus, G. M.; *Anal. Chem.*, 2001, **73(23)**, 5716.

[50] Kingston, J. K., Greenwood, R., Mills, G. A., Morrison, G. M., Persson, L. B.; *J. Environ. Monit.*, 2000, **2(5)**, 487.

[51] Silva, A. A., Claro, L. H.; *Atmos. Environ*., 2005, **39(26)**,4619.

[52] Dean, J. A., *Lange´s Handbook of Chemistry*, MacGraw Hill Inc., New York, 19th ed.,1999, 645.

[53] Jackson, A.V., Hewitt, C.N., *22nd Conference on Agricultural & Forest Meteorology with Symposium on Fire & Forest Meteorology,* 12th Conference on Biometeorology & Aerobiology, Atlanta, 1996, 78.

[54] OSullivan, D.W., Lee, M.Y., Noone,B.C., Heikes, B.G., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 3241.

[55] Geyer, A., Bachmann, K., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad,S., Klupfel,T., Patz, H.W., Perner, D., Mihelcic, D., Schafer, H.J., Volz-Thomas, A., Platt, U., *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2003, **108**.

[56] Grossmann, D., Moortgat, G.K., Kibler, M., Schlomski, S., Bachmann, K., Alicke, B., Geyer, A., Platt, U., Hammer, M.U., Vogel, B., Mihelcic, D., Hofzumahaus, A., Holland, F., Volz-Thomas, A., *J. Geophys. Res. Atmos*., 2003, **108**.

[57] Fornaro, A., Gutz, I. G. R; *Atmos. Environ*., 2003, **37**, 117.

[58] Larsen, B. R., Brussol, C., Kotzias, D., *et al*.; *Atmos. Environ*., 1998, **32(9)**, 1485.

[59] Parrish, D. D., Fehsenfeld, F. C.; *Atmos. Environ*., 2000, **34**, 1921.

[60] Vairavamurthy, A., Roberts, J.M., Newman, L., *Atmos. Environ. Part A-General Topics*, 1992, **26,**1965.

[61] Gilpin, T., Apel, E., Fried, A., Wert, B., Calvert, J., Zhang, G.F., Dasgupta, P., Harder, J.W., Heikes, B., Hopkins, B., Westberg, H., Kleindienst, T., Lee, Y.N., Zhou, X.L., Lonneman, W., Sewell, S., *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1997, 102, 21161.

[62] Fried, A., Sewell, S., Henry, B., Wert, B. P., Gilpin, T., Drumond, J. R.; *J. Geoph. Res.*, 1997, **102**, 6253.

[63] Mohlmann, G. R.; *App. Spectroscopy*, 1985, **39(1)**, 98.

[64] Wannaz, E. D., Zygadlo, J. A., Pignata, M. L.; *Sci. Total Environ*., 2003, **305**, 177.

[65]Orsini, C. Q., Tabacniks, M. H., Artaxo, P., Andrade, M. F. B., Keer, A. S.; *Atmos. Environ*. 1986, **20**, 2259.

[66]Altshuller, A., Miller, D. L., Sleva, S. F.; *Anal. Chem*., 1961, **33(4)**, 621.

[67]Johns, N., Kirby, G. W., Bulock, J. D., Ryles, A. P.; *J. Chem., Soc. – Perkin Transac.*, 1975, **1(4)**, 383.

[68]Reche, F., Garrigós, M. C., Sanches, A., Jimenez, A.; *J. Chromatog. A*, 2000, **896**, 51.

[69]Nash, T.; *Biochem. J.*, 1953, **55(3)**, 416.

[70]Fan, Q., Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem*., 1994, **66(4)**, 551.

[71]Pires, M., Carvalho, L. R. F.; *Anal. Chim. Acta*, 1998, **367**, 223.

[72]Lynam,M.M., Keeler, G.J., *Atmos. Environ.*, 2005, **39**, 3081.

[73]Dabek-Zlotorzynska, E., McGrath, M.; *J. Anal. Chem*., 2000, **367(6)**, 507.

[74]Chien, C.J., Charles, M.J., Sexton, K.G., Jeffries, H.E., *Environ. Sci. Technol*., 1998, **32**, 299.

[75]Michalski, R.; *Critical Rev. Anal. Chem*., 2006, **36(2)**, 107.

[76]Buck, R. P., Griffith, L. R.; *J. Electrochem. Soc.*, 1962, **109(11)**, 1005.

[77]Beltowska-Brzezinska, M. Luczak, T., Holze, R.; *Surface Sci*., 1998, **418(1)**, 281.

[78]Olivi, P., Bulhões, L. O. S., Beden, B. *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **330(1-2)**,583. [79] G. Kennedy, (1949).

[80]Perrino, C., Catrambone, M., Di Bucchianico, A.D.M., Allegrini, I., *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 5385.

[81]Perrino, C., Gherardi, M., *Atmos. Environ*., 1999, **33**, 4579.

[82]van der Zee, S.C., Hoek, G., Harssema, H., Brunekreef, B., *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 3717.

[83]Aneja, V.P., Stahel, E.P., Rogers, H.H., Witherspoon, A.M., Heck, W.W., *Anal. Chem*., 1978, **50**, 1705.

[84]Schiff, H.I., Hastie, D.R., Mackay, G.I., Iguchi, T., Ridley, B.A., *Environ. Sci. Technol*., 1983, **17**, A352.

[85]Klockow, D., Jablonski, B., Niessner, R., *Atmos. Environ*., 1979, **13**, 1665.

[86]Site OSHA: http://www.osha.gov (acessado em 06/09).

[87]Genfa, Z., Uehara, T., Dasgupta, P. K., Clarke, A. D., Winiwarter, W., *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3656.

[88]Site Global Fia: http://www.globalfia.com/ItemSheets/GPU-1.html (acessado em 03/09).

[89] Pitombo, L.R.M., Cardoso, A.A., *Int. J. Environ. Anal. Chem*., 1994, **54**, 221.

[90] D.W. Gunz, M.R. Hoffmann, Atmospheric Environment Part a-General Topics, 1990, **24**, 1601.

[91] M. Garcia-Calzada, G. Marban, A.B. Fuertes, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **380**, 39.

[92] L. Ebdon, S.J. Hill, M. Jameel, W.T. Corns, P.B. Stockwell, *Analyst*, 1997, **122,** 689.

[93] Z. Pawlak, A.S. Pawlak, *Talanta*, 1999, **48,** 347.

[94] S. Bottrell, D. Banks, D. Bird, R. Raiswell, *Environ. Technol*., 1991, **12**, 393.

[95] M.F. Choi, P. Hawkins, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **344**, 105.

[96] M.M.G. Antonisse, D.N. Reinhoudt, *Electroanalysis*, 1999, **11**, 1035.

[97] Y.H. Tse, P. Janda, H. Lam, A.B.P. Lever, *Anal. Chem*., 1995, **67**, 981.

[98] P.R. Berube, P.D. Parkinson, E.R. Hall*, J. Chromatog. A*, 1999, **830**, 485.

[99] J.F. van Staden, L.G. Kluever, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **369**, 157.

[100] W. Wardencki, *J. Chromatog. A,* 1998, **793**, 1.

[101] G. Modugno, C. Corsi, M. Gabrysch, M. Inguscio, *Optics Comm*., 1998, **145**, 76.

[102] L.A. Shelef, W. Tan, *J.Food Protection*, 1998, **61**, 620.

[103] Lodge, J.P., *Methods of Air Sampling and Analysis*, Lewis Publishers, 3rd ed., 1988.

[104] Nielsen, A.T., Jonsson, S., *Analyst*, 2002, 127, 1045.

[105] Ohira, S.I., Toda, K., *J. Chromatog. A*, 2006, **1121**, 280.

[106] Volgger, D., Zemann, A., Bonn, G., *HRC J. High Resolut. Chromatogr.*, 1998, **21**, 3.

[107] Salimimoosavi, H., Cassidy, R.M., *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1067.

[108] Buchberger, W., Haddad, P.R., *J. Chromatog.*, 1992, **608**, 59.

[109] Hissner, F., Mattusch, J., Heinig, K., *J. Chromatog. A*, 1999, **848**, 503.

[110] Kuban, P., Karlberg, B., *Anal. Chim. Acta*, 2009, **648**,129.

[111] Pumera, M., *Talanta*, 2007, **74**, 358.

[112] Mikuska, P., Motyka K., Vecera, Z., *Talanta*, 2008, **77**, 635.

[113] Broyles, B.S., Jacobson, S.C., Ramsey, J.M., *Anal. Chem*., 2003, **75**, 2761.

[114] Wang, X.Y., Mitra, S., *J. Chromatog. A*, 2005, **1068**, 237.

[115] Komazaki, Y., Hashimoto, S., Inoue, T., Tanaka, S., *Atmos. Environ*., 2002, **36**, 1241.

[116] Komazaki, Y., Inoue, T., Tanaka, S., *Analyst*, 2001, **126**, 587.

[117] Chen, X.G., Fan, L.Y., Hu, Z., *Electrophoresis*, 2004, **25**, 3962.

[118] Hogan, B.L., Lunte, S.M., Stobaugh, J.F., Lunte, C.E., *Anal. Chem*., 1994, **66**, 596.

[119] Bao, L.Y., Dasgupta, P.K., *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 991.

[120] Kuban, P., Kuban, P., Kuban, V., *Electrophoresis*, 2003, **24**, 1935.

[121] Palgrossi, F. S., *Desenvolvimento e avaliação de sistema envolvendo interface de análise por injeção em fluxo com eletroforese capilar*, Dissertação de mestrado, IQ-USP, 2002.

[122] Chen, H.W., Fang, Z.L., *Anal. Chim. Acta*, 1997, **355**, 135.

[123] Kuban, P., Karlberg, B., *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 34.

[124] Kuban, P., Karlberg, B., *Talanta*, 1998, **45**, 477.

[125] Kuban, P., Tennberg, K., Tryzell, R., Karlberg, B., *J. Chromatog. A*, 1998, **808**, 219.

[126] de Moraes, M.L.M., de Moraes, S.L., Pereira, E.A., Tavares, M.F.M., *Química Nova*, 2009, **32**, 1041.

[127] Blanes, L., *Inovações instrumentais em sistemas de eletroforese capilar com detecção eletroquímica e aplicações em análises de mono e oligossacarídeos, aminoácidos e proteínas*, Tese de doutoramento, IQ-USP, 2008.

Curriculum Vitae

Nome: Lúcia Helena Gomes Coelho

Data de nascimento: 21/08/1981

Local: São Paulo – SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP
Período: mai/2005 – nov/2009
Doutorado em Química Analítica
Título da tese:
Orientador: Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP
Período: mar/2003 – abr/2005
Mestrado em Química Analítica
Título da dissertação: *Aperfeiçoamento de métodos para a determinação de componentes ácidos e básicos em amostras de água de chuva*
Orientador: Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP
Período: fev/1999– dez/2003
Licenciatura em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP
Período: fev/1999– dez/2002
Bacharelado em Química

Colégio Bandeirantes, São Paulo – SP
Período: fev/1992 – dez/1998
Ensino médio e fundamental

OCUPAÇÃO
Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

PUBLICAÇÕES
- ROCHA, F.R.; COELHO, L.H.G.; LOPES, M; CARVALHO, L; FRACASSIDASILVA, J; DOLAGO, C; GUTZ, I.G.R., *Environmental formaldehyde analysis by active diffusive sampling with a bundle of polypropylene porous capillaries followed by capillary zone electrophoretic separation and contactless conductivity detection*. Talanta (Oxford), v. 76, p. 271-275, 2008.
- FELIX, F ; QUINTINO, M ; CARVALHO, A ; COELHO, L ; DOLAGO, C ; ANGNES, L, *Determination of salbutamol in syrups by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection (CE-C4D)*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 40, p. 1288-1292, 2006.
- COELHO, L.H.G., GUTZ I.G.R, *Trace analysis of acids and bases by conductometric titration with multiparametric non-linear regression*, Talanta (Oxford), v. 69, p. 204-209, 2005.

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

- Congresso Analítica Latin America, *Sistema online de monitoramento em tempo quase-real de ácidos acético e fórmico no ar por microamostragem difusional, separação eletroforética e detecção condutométrica sem contato*, São Paulo – SP, 2009.
- 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, *"Aperfeiçoamento de metodologia analítica para a quantificação de compostos reduzidos de enxofre por eletroforese capilar"*, Fortaleza – CE, 2009.
- 1º Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, *"Especiação e quantificação de compostos contendo enxofre em diversos estados de oxidação na fase gasosa e líquida da atmosfera"*, São Pedro – SP, 2008.
- 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, "*Comparação entre metodologias analíticas para a determinação de baixas concentrações de H_2S no ar"*, Águas de Lindóia – SP, 2008.
- 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, *"Determinação de bromexina e ambroxol em amostras farmacêuticas e biológicas utilizando eletroforese capilar (CE-C4D)"*, Águas de Lindóia – SP, 2008.
- 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, *"Comparison between two electroanalytical techniques for atmospheric formaldehyde determination*" – Foz do Iguaçú – PR, 2008.
- XIV Encontro Nacional de Química Analítica, *"Desenvolvimento de sistema compacto para a coleta de baixas concentrações de H_2S no ar e quantificação por eletroforese capilar"*, João Pessoa – PB, 2007.
- XIV Encontro Nacional de Química Analítica, *"Comparação entre metodologia analíticas para a determinação de baixas concentrações de NH_3"*, João Pessoa – PB, 2007.
- XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, *"Comparação de duas metodologias eletroanalíticas para a determinação de formaldeído na atmosfera"*, águas de Lindóia – SP, 2007.
- XIII ENEQ (Encontro Nacional de Ensino de Química), *"Utilização de sistema potenciométrico para simulação de chuva ácida"*, Campinas – SP, 2006.
- 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, *"Desenvolvimento de método para a determinação de bicarbonato em água de chuva por eletroforese capilar com detecção condutométrica"*, Poços de Calda – MG, 2005.
- 28ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, *"Determinação de salbutamol em xaropes utilizando eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato"*, Poços de Calda – MG, 2005.
- XIII Encontro Nacional de Química Analítica, *"Desenvolvimento de método de regressão não-linear multiparamétrica para a análise de titulações condutométricas de água de chuva",* Niterói – RJ, 2005.
- XII Encontro Nacional de Química Analítica, *"Aplicação de métodos para a determinação de componentes ácidos e básicos em água de chuva",* São Luiz – MA, 2003.
- 10º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, *"Método de regressão não-linear multiparamétrica para a determinação de componentes ácidos e básicos em água de chuva"*, São Carlos – SP, 2002.
- XI Encontro Nacional de Química Analítica, *"Método simples e efetivo de análise por regressão não-linear de titulações potenciométricas de água de chuva"*, Campinas – SP, 2001. (Congresso).