UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE
MÉTODOS ELETROANALÍTICOS EM FLUXO
PARA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE H_2O_2 ,
 HSO_3^- E HIDROXIMETANOSULFONATO NA FASE
LÍQUIDA DA ATMOSFERA**

FLAVIO ROBERTO ROCHA

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR: Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ

SÃO PAULO

1999

**“Desenvolvimento e Aplicação de
Métodos Eletroanalíticos em Fluxo
para Determinação de Traços de H_2O_2 ,
 HSO_3^- e Hidroximetanosulfonato na
Fase Líquida da Atmosfera”.**

FLAVIO ROBERTO ROCHA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

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

Profa. Dra. LILIAN ROTHSCILD FRANCO DE CARVALHO
IQ - USP

Profa. Dra. YAICO DIRCE TANIMOTO
UFU

SÃO PAULO
31 DE MARÇO DE 1999.

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

Ao Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz pela orientação,
amizade, incentivo e confiança durante esta
valiosa etapa de crescimento; meu
reconhecimento e minha gratidão.

À Irlene, pelo carinho, confiança, pelo
especial incentivo e por caminharmos
juntos.

Agradecimentos

À minha irmã Mara, meu sobrinho Márcio, minha avó Maria e toda minha família pelo carinho e incentivo.

Aos Prof. Dr. Claudimir Lúcio do Lago e Prof. Dr. Lúcio Anges pela amizade e apoio na realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório Adriana, Andre, Carol, Daniela, Fernando, Adelaine, Carlos, José Geraldo, Pilar, Alberto, Dosil, Fabiano pelo apoio, companheirismo e contribuições no desenvolvimento do trabalho.

Aos Prof. Dr. Mauro Bertotti, Profa. Dra. Sílvia Serrano e Dr. Jairo Pedrotti pelo incentivo e aprendizado.

À Dra. Adalgiza Fornaro, pela amizade e contribuições neste trabalho.

Ao Alberto, pela amizade e pelo trabalho com eletroforese capilar.

Ao Vitor, pela amizade e auxílio na elaboração dos desenhos.

Aos técnicos Rogério e Eduardo, pela amizade e colaboração na realização da dissertação

Aos amigos Gilberto, Vânia, Cristiane, Paulo Cesar (PC), Ulisses, Beth e Clóvis pelo incentivo e convivência.

Aos demais amigos, professores e funcionários da Química Analítica.

Ao Renê Costa, pela amizade, incentivo, aprendizado, pelas caminhadas ecológicas e longas discussões “filosóficas”.

Ao Guilherme Magalhães, pela amizade, pelo incentivo, pelo auxílio nos trabalhos e pelas valiosas discussões.

Ao Paulo Cardoso, pela amizade e apoio desde os tempos de iniciação científica.

Ao CNPq - pela bolsa concedida

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	1
1.2 OXIDANTES FOTOQUÍMICOS	8
1.3 REMOÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS	13
1.4 CHUVA ÁCIDA	16
1.4.1 - <i>Formação da Chuva Ácida</i>	17
1.4.2 <i>Presença de H₂O₂ e SO₂ na chuva ácida</i>	22
1.5 - POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO...	30
2 - JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	33
2.1 JUSTIFICATIVA	33
2.2 OBJETIVOS.....	35
3 - PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E EQUIPAMENTOS.....	37
3.2 DISPOSITIVO PARA VIABILIZAR A ANÁLISE EM FLUXO EM CÉLULAS ESTACIONÁRIAS	37
3.3 CONSTRUÇÃO DO DESOXIGENADOR	40
3.4 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM	42
3.5 MEDIDAS DE pH E CONDUTIVIDADE	44
3.6 REAGENTES E SOLUÇÕES	44
4 - METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS PARA DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA, EM SISTEMA FIA DE H₂O₂, HSO₃⁻ E HIDROXIMETANOSULFONATO EM ÁGUA DE CHUVA.....	45
4.1 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA, EM SISTEMA FIA, DE H ₂ O ₂ EM ÁGUA DE CHUVA.	45
4.1.1 <i>Comportamento Eletroquímico do H₂O₂ sobre Eletrodo de Mercúrio</i>	45
4.1.1.1 <i>Estudo da Influência do pH, na Determinação Polarográfica do H₂O₂</i>	49
4.1.2 <i>Sistema FIA para Determinação Amperométrica de H₂O₂, em Água de Chuva</i>	51
4.1.3 <i>Uso de Catalase para Conferir Seletividade ao Sinal Amperométrico</i>	54
4.2 METODOLOGIA PROPOSTA PARA A DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA, EM SISTEMA FIA, DE HSO ₃ ⁻ EM ÁGUA DE CHUVA.....	56

4.2.1 Comportamento Eletroquímico do HSO_3^- , sobre Eletrodo de Mercúrio	56
4.2.2 Sistema FIA, para Determinação Amperométrica de HSO_3^- , em Água de Chuva.....	61
4.2.3 Uso de Formaldeído para Medidas Diferenciais na Determinação de HSO_3^-	64
4.3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA, EM SISTEMA FIA, DE HIDROXIMETANOSULFONATO EM ÁGUA DE CHUVA.....	65
4.3.1 Sistema FIA, para Determinação Amperométrica de HMS, em Água de Chuva.....	67
5 - APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS A AMOSTRAS REAIS	70
5.1 COMPILAÇÃO GERAL DAS MEDIÇÕES EFETUADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA EM SÃO PAULO	70
5.2 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA FASE LÍQUIDA DA ATMOSFERA.....	73
5.3 PRESENÇA DE HSO_3^- NA FASE LÍQUIDA DA ATMOSFERA	81
5.4 HIDROXIMETANOSULFONATO NA FASE LÍQUIDA DA ATMOSFERA	81
5.5 MEDIÇÕES DE pH E CONDUTIVIDADE EM ÁGUA DE CHUVA NO PERÍODO DE ABRIL/97 A MARÇO/98	86
6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	89
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

RESUMO

Visando a determinação de baixas concentrações de H_2O_2 , HSO_3^- e Hidroximetanosulfonato (HMS) em água de chuva, desenvolveu-se novos métodos amperométricos em fluxo com detecção em eletrodo de gota pendente de mercúrio.

A determinação analítica de H_2O_2 baseou-se na sua oxidação (reversível) em meio alcalino (NaOH 11mM), no potencial de -0,07V vs Ag/AgCl , em célula de fluxo adaptada a polarógrafo comercial. O limite de detecção foi 0,1 μM . Para obter melhor seletividade, utilizou-se medidas diferenciais com e sem adição da enzima catalase. Para o HSO_3^- mostrou-se mais favorável sua redução a -0,8V, em meio ácido (tampão de HAc/Ac^- 12/12mM). A interferência do oxigênio dissolvido foi eliminada por desgaseificação contínua com nova versão de dispositivo anteriormente desenvolvido. A corrente residual foi determinada mascarando o sinal do HSO_3^- por adição de HCHO . O HMS foi determinado indiretamente. Após sua decomposição em HSO_3^- e HCHO , em pH em torno de 12, reverteu-se o pH do fluxo para meio ácido e procedeu-se a determinação do HSO_3^- liberado.

Aplicou-se as metodologias desenvolvidas às amostras de água de chuva, durante período de 12 meses. Foram observadas variações das concentrações das referidas espécies químicas em diversos eventos de precipitações, acompanhando-se o ciclo das estações climáticas e a intensidade da radiação solar. As concentrações de H_2O_2 variaram entre 0,3 a 34 μM , HSO_3^- não foi encontrado no período, enquanto HMS apresentou concentrações entre 0,1 e 1,5 μM .

ABSTRACT

Aiming the determination of traces of H_2O_2 , HSO_3^- and hydroxymethanesulfonate (HMS) in rain water, a new flow method was developed, with amperometric detection at the hanging mercury drop electrode.

The analytical determination of H_2O_2 was based on its (reversible) oxidation in alkaline medium (NaOH 11 mM), by fitting a new flow adapter to a commercial multimode stand with the electrode operated as HMDE at -0.07V *versus* Ag/AgCl. Detection limit was 0.1 μM . To increase selectivity, differential measurements were done by subtracting the residual current after destruction of the analyte with the enzyme catalase. For the determination of HSO_3^- , results were more favorable for its reduction at -0.8V in acidic medium (HAc/Ac⁻ buffer, 12mM/12mM). The residual current was determined by masking the HSO_3^- signal with HCHO. HMS was determined indirectly. After its decomposition in alkaline medium (pH around 12) into SO_3^{2-} and HCHO, the pH is lowered to 1.5 before detection of the HSO_3^- . Interference of oxygen was overcome by in-line degassing with a new two channel version of a previously described vacuum operated permeation device.

The new methods were applied to rain samples collected during a one year period. Concentration of H_2O_2 ranged from 0.3 to 34 μM . HSO_3^- was not detected during the period and HMS appeared at concentrations between 0.1 to 1.5 μM . Although difficult to interpret, the results show correlation with intensity of solar radiation and, less clearly, with the seasons of the year.

1 - INTRODUÇÃO

Ao interagir com o ambiente os seres vivos produzem resíduos. Caso esses resíduos não sejam reciclados ou incorporados pela natureza poderão se tornar poluentes⁽¹⁾.

A espécie humana, vivendo em grandes comunidades , demanda grande quantidade de produtos para sua subsistência, locomoção, conforto, etc.

Nos processos de produção e no consumo desses produtos são geradas enormes quantidades de resíduos que são despejados no meio ambiente⁽¹⁾.

Nas últimas décadas esse problema tem se intensificado, de forma geral, devido ao modelo de desenvolvimento baseado na lógica de mercado que visa produção em larga escala e consumismo. Desta forma, o modelo econômico exige mais recursos naturais e gera excesso de resíduos, interferindo acentuadamente nos ecossistemas.

1.1 Poluição Atmosférica

A atmosfera, ao lado dos principais gases que a compõe, apresenta em menores concentrações milhares de compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) distribuídos nas fases líquida e gasosa ou no particulado. Quando esses compostos encontrados no ar apresentam níveis de concentração que

os tornam impróprios ou nocivos à saúde humana, aos animais ou vegetais e danosos aos materiais, são considerados poluentes atmosféricos⁽²⁾.

A crescente sociedade industrializada tem interferido significativamente na composição química da atmosfera, quer seja no aumento ou na diminuição de concentração de espécies químicas ou ainda na introdução de novas espécies.

A preocupação com a qualidade do ar já se fazia notar com as pesquisas sobre a chuva ácida, que tiveram início no século passado e pesquisas com ozônio e o efeito estufa, que vêm sendo feitas há algumas décadas⁽³⁾.

O reconhecimento de que as emissões descontroladas de poluentes na atmosfera ultrapassam a escala regional, não respeitando fronteiras, podendo desencadear mudanças globais, tem gerado programas de pesquisa ampla como o International Geosphere Biosphere Program (IGBP), bem como conferências mundiais da ONU (Conferência do Rio, em 1992) e Convenções do Clima, realizadas no Rio de Janeiro (1992), Berlim (1995), em Kioto (1997) e Buenos Aires (1998), mesmo que com tímidos avanços práticos⁽⁴⁾.

A camada da atmosfera que sofre maior influência da atividade humana é a troposfera, por nela residir cerca de 90% de massa total de ar da atmosfera e onde ocorre a maior parte das transformações químicas de interesse ambiental e se estende do solo até uma altitude de 10-15 Km^(5,6,7).

Usualmente os poluentes atmosféricos são classificados de acordo com os seguintes grupos⁽²⁾ :

- Compostos de enxofre (SO₂, SO₃, H₂S);
- Compostos de nitrogênio (NO, NO₂, NH₃, HNO₂, nitratos);

- Compostos orgânicos de carbono (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos);
- Monóxido e dióxido de carbono;
- Compostos halogenados (HCl, HF, cloretos, fluoretos);
- Material particulado;
- Fotoquímicos (O_3 , PAN(Nitrato de Peroxiacetila), etc.).

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

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

As atividades antropogênicas vêm causando aumento significativo na concentração desses compostos e inserindo novos compostos na atmosfera. Entre as fontes antropogênicas emissoras de poluentes destacam-se os veículos automotores e a produção de energia pela queima de carvão e combustíveis fósseis e em segundo plano, as emissões industriais, com destaque para as indústrias de fertilizantes, de papel, de produtos químicos diversos, refinarias de petróleo, fundições, etc.^(2,7,8,9).

O material particulado ou aerossol atmosférico pode ser classificado como partículas em suspensão na fase gasosa da atmosfera com diâmetro aerodinâmico inferior a $100\mu m$ e as partículas inaláveis com diâmetro aerodinâmico inferior a

10µm. O material particulado não tem composição química definida, podendo ser composto por várias espécies químicas orgânicas e/ou inorgânicas⁽¹⁰⁾.

Os poluentes são classificados em dois grupos: poluentes primários emitidos diretamente pelas fontes antropogênicas ou naturais e os poluentes secundários, que resultam de reações químicas do poluentes primários com outros compostos da atmosfera, inclusive os oxidantes fotoquímicos (Tabela 1.1)⁽²⁾.

As reações químicas precursoras dos poluentes secundários podem ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase líquida da atmosfera. Na fase líquida essas reações ocorrem após absorção dos gases nas gotas de nuvens, neblina e/ou em filmes líquidos na superfície das partículas de aerossóis^(6,7)

Tabela 1.1- Principais fontes de poluição do ar e principais poluentes⁽²⁾.

Fontes		Poluentes
E s t a c i o n á r i a s	Combustão	Material Particulado Dióxido de Enxofre e Trióxido de Enxofre Monóxido de Carbono, Hidrocarbonetos e Óxidos de Nitrogênio
	Processo Industrial	Material Particulado (fumos, poeiras, névoas)
		Gases — SO_2 , SO_3 , HCL, Hidrocarbonetos, Mercaptanas, HF, H_2S , NO_x
	Queima de Resíduo Sólido	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, óxidos de Nitrogênio, Hidrocarbonetos, Aldeídos, Ácidos Orgânicos
	Naturais	Material Particulado — Poeiras Gases — SO_2 , H_2S , CO, NO, NO_2 , Hidrocarbonetos
	Reações Químicas na Atmosfera Ex: Hidrocarbonetos + óxidos de nitrogenio (luz solar)	Poluentes Secundários — O_3 , Aldeídos, Ácidos Orgânicos, Nitratos, Orgânicos, Aerossol Fotoquímico etc.

Entre os poluentes mais comuns, dióxido de enxofre (SO_2), material particulado(MP), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos (O_3 , PAN, etc.), hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio (NO, NO_2) são freqüentemente utilizados como parâmetros de definição da qualidade do ar,

sendo que vários deles apresentam efeitos danosos à saúde humana ou ao meio ambiente^(2,5,10).

Como exemplo dos danos à saúde humana causados por poluentes primários e secundários pode-se citar^(2,7-10):

- dióxido de enxofre - os efeitos nocivos à saúde estão associados à sua solubilidade na parede do aparelho respiratório causando infecções e agravando doenças respiratórias; se absorvido em partículas, pode ser conduzido aos alvéolos pulmonares podendo causar danos aos tecidos dos pulmões.
- monóxido de carbono - está associado à capacidade de transporte do oxigênio pelo sangue, sendo sua afinidade pela hemoglobina 210 vezes maior do que o O₂, forma-se a carboxihemoglobina, diminuindo a capacidade do sangue de transportar O₂.
- material particulado - aumento dos efeitos fisiológicos dos gases irritantes, presença nas partículas de substâncias minerais, que possuem propriedades tóxicas e presença de compostos orgânicos, que podem ser carcinogênicos e mutagênicos.
- oxidantes fotoquímicos (O₃, PAN, formaldeído, acroleína, acetaldeído, etc.) - irritação dos olhos, redução da capacidade pulmonar e agravamento de doenças respiratórias, danos à estrutura pulmonar, menor resistência a infecções respiratórias.
- óxidos de nitrogênio - NO₂, devido a sua baixa solubilidade pode penetrar profundamente no sistema respiratório e formar nitrosaminas que são carcinogênicas.

- hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - apresentam graus variáveis de carcinogenicidade e mutagenicidade.

Dentre os vários impactos dos poluentes atmosféricos ao meio ambiente, encontra-se a “chuva ácida”, objeto de estudo deste trabalho.

Além das fontes de emissão de poluentes, outros fatores estão envolvidos na concentração dos poluentes na atmosfera. Entre esses fatores está a própria dinâmica da atmosfera com variações sazonais, precipitações, fluxo de ventos, deslocamentos de massas de ar, etc. Também influencia, de modo significativo, na concentração dos poluentes atmosféricos as reações químicas atmosféricas, os processos de remoção dos poluentes da atmosfera (físicos, químicos e biológicos)^(1,2,5,7-9).

Com o crescente agravamento dos impactos ambientais, diagnosticados por pesquisas recentes, atribuídos ao aumento na concentração de CO₂ (efeito estufa), diminuição da camada de O₃ na estratosfera e do aumento de acidez das chuvas (chuva ácida), torna-se inadiável a elaboração de medidas que reduzam a emissão de poluentes para a atmosfera. Desta forma, ao lado de medidas práticas que levem à redução na emissão de poluentes, necessita-se também de aprofundamento nas pesquisas para que se possam elucidar as complexas etapas por que passam os poluentes na atmosfera; desde sua emissão até a remoção. Faz-se também necessária a monitorização dos vários poluentes para analisar a qualidade do ar e prever os impactos sobre a saúde humana e ambiental.

Contudo, reduzir a emissão de poluentes pode significar limitar e/ou alterar os meios de produção e repensar o “consumismo”. Inevitavelmente, exige mudança nos valores sociais com conscientização da importância ambiental, e busca de padrões de produção e consumo sustentáveis.

1.2 Oxidantes Fotoquímicos

Ao grupo de espécies químicas oxidantes originadas de reações entre compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, na fase gasosa da atmosfera, sob efeito da radiação solar, é atribuída a denominação genérica de oxidantes fotoquímicos⁽¹¹⁾.

Dentre os oxidantes fotoquímicos, o ozônio é encontrado em maior proporção, sendo assim utilizado para caracterizar a poluição fotoquímica (smog fotoquímico) e como parâmetro em análises comparativas de outros eventos fotoquímicos^(2,5).

Os oxidantes fotoquímicos fazem parte e também são precursores dos poluentes secundários (formados através de reações químicas entre poluentes primários e espécies naturais da atmosfera). Nocivos à saúde humana, podem causar desde irritações nos olhos, redução da capacidade pulmonar a danos na estrutura pulmonar⁽²⁾.

A principal fonte de poluentes (HC e NO_x) precursores do O₃ provém da queima do combustível por veículos automotores.

A forma de reduzir a concentração dos oxidantes fotoquímicos na atmosfera é diminuir as emissões de seus precursores: óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos.

A formação dos oxidantes fotoquímicos ocorre na atmosfera através de reações fotoquímicas pela absorção de um fóton por uma molécula, íon, átomo ou radical^(6,11). São de tipo :

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

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

Colisão: $X^* + M = X + M$

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

Fluorescência: $X^* = X + h\nu$

X^* emite o fóton absorvido e retorna ao estado fundamental

Reação Direta: $X^* + A = B + C + \dots$

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

Dissociação: $X^* = D + E$.

X^* se dissocia, formando outras espécies químicas. Dentre os tipos de reações fotoquímicas a dissociação é a mais importante na formação de poluentes fotoquímicos por ser a principal fonte de radicais. São também chamados de fotólise ou fotodissociação⁽¹¹⁾.

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

onde M é uma espécie química, por exemplo N_2 , que participa da reação mas não ocorre modificações em sua estrutura.

O oxigênio atômico é proveniente da fotólise de O_2 por radiações UV altamente energéticas de λ menor que 242nm.

Na troposfera, a principal fonte de ozônio é a fotólise do NO_2 pela radiação solar que produz oxigênio atômico, que reage com o oxigênio molecular para formar ozônio.

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

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

O radical livre hidroxil ($\text{HO}^\bullet$) pode ser formado a partir da fotólise de O_3 , HNO_2 e $\text{H}_2\text{O}_2^{(12)}$.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), principal oxidante de HSO_3^- à H_2SO_4 na fase líquida da atmosfera, resulta do desproporcionamento de radicais hidroperoxil ($\text{HO}_2^\bullet$).

O radical hidroperoxil ($\text{HO}_2^\bullet$) pode ser produzido pela fotólise de aldeídos, principalmente o formaldeído :

Preferencialmente, na fase gasosa da atmosfera o radical hidroxil ($\text{HO}^\bullet$) pode reagir com NO_2 , formando o HNO_3 :

Através das reações do acetaldeído e $\text{HO}^\bullet$ em presença de NO_2 e O_2 , ocorre a formação do nitrato de peroxiacetila (PAN)^(11,13):

O estudo dos oxidantes fotoquímicos e de suas possíveis reações com outros poluentes é de importância vital no entendimento da formação de muitos poluentes secundários.

A Figura 1.1 apresenta as principais reações fotoquímicas envolvendo a formação de poluentes como PAN, O_3 , HNO_3 e NO_2 ⁽²⁾.

1.3 Remoção de Poluentes Atmosféricos

O tempo de permanência dos poluentes na atmosfera pode ser de apenas alguns minutos até vários anos, sendo definido pelo processo global constituído de emissão, transporte, transformações químicas e remoção.

Os poluentes na atmosfera podem ser removidos por três formas distintas: processos físicos, reações químicas e atividades biológicas^(7,8,9).

A remoção por processos físicos ocorre pela deposição seca e/ou deposição úmida. A deposição seca se caracteriza pela sedimentação gravitacional e pela absorção dos poluentes em superfícies como solo, águas e vegetações; predomina nas regiões próximas das fontes emissoras de poluentes. A sedimentação gravitacional é eficiente para partículas com diâmetro maior do que 10µm.

A deposição úmida pode dar-se na forma de chuva, neblina, neve, granizo e garoa. Na chuva, pode-se distinguir dois processos o “rainout” e o “washout”. O “rainout” consiste em chuva decorrente de nuvens em cuja gênese o material particulado serviu de núcleo primário de condensação ou nuvens que absorveram gases ou apresentaram impactação com material particulado. Já o “washout” consiste no arraste dos poluentes (gasosos e material particulado) durante a queda das gotas de chuva. A deposição úmida é mais eficiente na remoção de espécies gasosas solúveis em água. Cabe ressaltar, que a remoção de poluentes através de reações químicas tem importância significativa na deposição úmida. Por exemplo, o SO₂ que tem tempo de vida de 1 a 2 dias na atmosfera, se for oxidado a ácido sulfúrico pode, tanto na fase líquida ou na formação de aerossóis, ser removido com maior rapidez da atmosfera^(7,9,14).

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^(6-9,15).

A Figura 1.2, mostra a emissão, o transporte e a remoção de alguns poluentes da atmosfera^(7,8,9).

Figura 2 - Emissão, transporte e a remoção de poluentes primários e secundários na atmosfera. (MP- material particulado, COV- compostos orgânicos voláteis, HMS- hidroximetanosulfonato)

1.4 Chuva Ácida

As precipitações úmidas, na ausência de emissões antropogênicas e de atividades naturais como vulcões, apresentam pH em torno de 5,6. Essa acidez natural é devida ao equilíbrio de água de chuva com o CO₂ atmosférico (pressão parcial de 0,00035 atm), desprezando as contribuições dos ciclos de enxofre e nitrogênio naturais, conforme as reações em equilíbrio^(7,8,9,16):

A “chuva ácida” tem sido alvo de inúmeros estudos, quanto ao seu pH, condutividade, teor de ácidos sulfúrico e nítrico, bem como a complexidade e diversidade das substâncias químicas presentes, que estão relacionadas à produção de oxidantes fotoquímicos na atmosfera e remoção de espécies solúveis^(7,8).

“Chuva ácida” é um termo genérico utilizado para designar as precipitações úmidas contendo poluentes como os ácidos sulfúrico, nítrico, carboxílicos e outros de menor impacto. Tais poluentes têm como principais precursores os óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, hidrocarbonetos e compostos com grupos carbonila. Esses ácidos podem ser formados tanto em reações na fase gasosa quanto na fase heterogênea da atmosfera^(7,8,9).

Charlson e Rhode⁽¹⁷⁾ (apud Albuquerque⁽⁷⁾) estimaram que o pH da água de chuva, não contaminada por fontes antropogênicas pode variar de 4,6 a 5,6 se os ciclos naturais de enxofre e nitrogênio forem considerados.

1.4.1 - Formação da Chuva Ácida

O ácido nítrico é formado, preferencialmente em fase gasosa devido à baixa solubilidade do NO₂ em água, sendo então as espécies gasosas de NO_x (NO e NO₂) oxidadas pelo radical hidroxil (HO[•])^(7,8,9,16).

As principais fontes de NO_x naturais incluem atividades bacterianas no solo, queimadas naturais, descargas elétricas e pela oxidação de NH₃ (origem biogênica) por radicais hidroxil (HO[•]) em fase gasosa. As principais fontes antropogênicas de NO_x são os veículos automotores durante a queima de combustíveis fósseis e as indústrias^(7,8,9).

As emissões antropogênicas de SO₂ contribuem com cerca de 70% frente às naturais e vêm, principalmente, da queima de combustíveis fósseis^(7,18). As fontes naturais de espécies de enxofre são as atividades biológicas (no solo, pântanos e oceanos), “spray” marinho e vulcões. As espécies de enxofre emitidas naturalmente são compostas de SO₂, H₂S, CS₂, OCS e sulfetos orgânicos como (CH₃)₂S e (CH₃)₂S₂^(2,7,8,19).

Em atmosferas úmidas o ácido sulfúrico é formado, preferencialmente na fase aquosa através da oxidação do SO_2 pelo H_2O_2 , o qual dentre os oxidantes é o de maior importância em pH inferior a 5 ⁽⁶⁻⁹⁾.

Na fase gasosa, o H_2SO_4 , forma-se principalmente pela oxidação de SO_2 pelo radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$) ^(6-9, 18,20,21).

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

O H_2SO_4 formado pode ser absorvido pelas gotas de água de chuva ou pode reagir com NH_3 , sofrer deposição seca, ou atuar como núcleo de condensação de vapor d'água ^(7,8,9).

Os ácidos sulfúrico e nítrico, em atmosfera com NH_3 , podem ser neutralizados formando sais de amônio como $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 .

Os ácidos carboxílicos são emitidos para a atmosfera por fontes antropogênicas (queima de combustível fóssil, queimadas provocadas e incineração de matéria orgânica); naturais (biossíntese de bactérias, fungos, insetos e plantas) e por reações fotoquímicas com poluentes primários ⁽¹⁰⁾.

De forma geral, os ácidos carboxílicos são responsáveis de 16 a 35% da acidez total nas águas de chuva, sendo mais abundantes os ácidos fórmico e acético ⁽¹⁰⁾

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

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

Os danos causados pela chuva ácida são abrangentes e atingem desde ecossistemas terrestres e aquáticos à degradações na construção civil^(7,8,9,16,22).

Nos ecossistemas terrestres é notado o desaparecimento de líquens e fungos, importantes no papel de decompositores orgânicos; diminuição da biodiversidade; declínio de florestas em nações industrializadas e vizinhas (particularmente na Alemanha e em algumas regiões montanhosas dos EUA).

Nutrientes como cálcio, potássio, magnésio e outros elementos das superfícies das plantas, são deslocados pela deposição ácida, evidenciando o desgaste foliar; também, as lesões necróticas sobre as folhas, bem como a destruição das células epidérmica e a erosão da cutícula, fazem parte desses efeitos. A fertilidade e a produtividade do solo são alterados devido a redução do pH, pela chuva ácida, que lixivia o cálcio e o magnésio, nutrientes importantes para a vegetação.

Através da troca iônica, pelo excesso de H^+ provocado pela deposição ácida, metais pesados que estavam em partículas coloidais no solo e rochas são liberados. Muitos desses metais, mesmo em pequenas quantidades, são tóxicos para as plantas, animais e micro organismos, podendo também, afetar os mananciais. A mobilização do alumínio é um fator de modo geral preocupante, particularmente no Brasil onde sua disponibilidade já é maior, podendo causar a intoxicação de vegetais ou determinar alterações das espécies do ecossistema

afetado. Diferentemente, a mobilização do alumínio é minimizada em solos Europeus devido ao tamponamento do solo com calcário. Em solos com pH menor do que 5,0 podem ser encontradas concentrações fitotóxicas de metais, com inibição do desenvolvimento de brotos de leguminosas e redução na atividade bacteriana que fixam o nitrogênio. A quantidade de substâncias húmicas que atuam como ligante para os metais, especialmente o alumínio, também é dependente da acidez.

Nos ecossistemas aquáticos são observadas perdas nas populações de peixes em rios e lagos da Escandinávia, América do Norte, Escócia, Inglaterra, etc.. Também, são notadas mutações e/ou perdas no fitoplâncton, zooplâncton e animais bentônicos, bem como, desequilíbrio no ciclo de nutrientes, perda dos decompositores de matéria orgânica e diminuição da biodiversidade.

Na construção civil, ocorre corrosão da maioria das estruturas metálicas e decomposição de materiais que agregam arenitos ou calcários.

A Figura 1.3 mostra as principais fontes emissão de enxofre, processos de oxidação e formação de aerossóis de H_2SO_4 e de adutos na presença de compostos com grupo carbonila, adaptado de Tanimoto⁽⁷⁾.

Figura 3 - Fontes de emissão de enxofre, processos de oxidação e formação de aerossóis de H₂SO₄ e de adutos na presença de compostos com grupo carbonila.

1.4.2 Presença de H_2O_2 e SO_2 na atmosfera

O H_2O_2 começou a ser pesquisado com maior intensidade a partir de 1980, por ter sido identificado como importante fotooxidante nas etapas de acidificação da atmosfera⁽⁷⁾.

A importância do H_2O_2 , no estudo da chuva ácida, reside no fato de ser o oxidante fotoquímico de maior participação na oxidação de SO_2 a H_2SO_4 na fase aquosa da atmosfera, após absorção do $\text{SO}_{2(\text{g})}$ e oxidantes em gotas de nuvens, neblinas ou filme líquido sobre partículas de aerossóis^(7,9,18,23,24).

Conforme mencionado no item 1.2, a principal fonte de H_2O_2 é a reação de radicais fotoquímicos hidroperóxil em fase gasosa^(7,11):

Emissões significativas de H_2O_2 por fontes diretas, naturais ou antropogênicas, não são conhecidas.

A formação de H_2SO_4 em gotas ou partículas é controlada pelos seguintes processos:

1. Transporte do gás (SO_2 ou H_2O_2) para a superfície aquosa
2. Estabelecimento do equilíbrio gás-líquido
3. Transporte da espécie envolvida da superfície para o interior da partícula
4. Reação química de oxidação.

Embora qualquer uma das etapas pode ser o fator limitante do processo, em muitos casos, o transporte na fase líquida é a etapa limitante da velocidade, como por exemplo, quando o H_2O_2 prevalece como oxidante e já se encontra solubilizado nas gotas antes da exposição ao SO_2 ^(7,9,26).

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

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

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

P_x é a pressão parcial de x na fase gasosa.

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

Gases com $K_x > 1000$ são muito solúveis e geralmente são concentrados em fase aquosa, alcançando concentrações relativas muito superiores às que teriam se permanecessem em fase gasosa. A elevada constante de Henry para o H_2O_2 , de ordem de 7×10^4 à 25°C , justifica a sua presença em deposições úmidas como águas de chuva em concentrações tão elevadas quanto $200\mu\text{M}^{(7,9)}$.

Na Tabela 1.2 são apresentadas algumas Constantes de Henry ^(7,9).

Tabela 1.2 - Valores das constantes de Henry, para alguns compostos, à 25°C^(7,9).

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
Peroxiacetilnitrato	3,6
Acetaldeído	15
Formaldeído	6×10^3
Ácido Peracético	480
Metilhidroperóxido	220
Radical HO [•]	2,5
Radical HO ₂ [•]	2×10^3
O ₂	$1,3 \times 10^{-3}$

As etapas da reação de oxidação de SO₂ por H₂O₂ podem ser resumidas, através do seguinte mecanismo, em pH de 3 a 6 ^(7-9,24,25,27-29)

Na Figura 1.4 são comparadas as velocidades de oxidação do SO_2 , em função do pH, dos oxidantes H_2O_2 , O_2 , O_3 , $\text{HO}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, metil hidroxiperóxido e ácido peroxiacético, assumindo-se a concentração de $\text{SO}_{2(g)}$ de 1 ppb em equilíbrio com a água de nuvem ^(7,9).

Figura 1.4 - Velocidades calculadas de oxidação do SO_2 a sulfato em fase líquida por diversos oxidantes, em função do pH ^(7,9). Condições: Temperatura = 15°C ; $[\text{H}_2\text{O}]$ 1g/m^3 ; $[\text{SO}_2]$ 1ppb; $[\text{O}_3]$ 50ppb; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1ppb; $[\text{Fe}^{3+}]$ 10^{-5}M ; $[\text{Mn}^{2+}]$ 10^{-6}M ; $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}^+]$ 1ppb; $[\text{OCH}_3\text{COO}_2\text{H}^+]$ 1ppb;

Observa-se que, para os oxidantes O_2 , O_3 , $HO^\bullet$ e $HO_2^\bullet$, as velocidades das reações de oxidação decrescem com o aumento da acidez. Esse fato deve-se a diminuição da solubilidade do SO_2 com o aumento da acidez, uma vez que a solubilidade e o grau de dissociação do SO_2 são fortemente dependentes do pH.

A Figura 1.5, mostra a distribuição das espécies de SO_2 em função do $pH^{(30)}$.

Figura 1.5 - Distribuição das espécies de SO_2 em função de $pH^{(30)}$

Para o H_2O_2 , CH_3O_2 e $\text{CH}_3\text{OO}_2\text{H}$ as velocidades das reações permanecem praticamente inalteradas, porque a diminuição da solubilidade do SO_2 , com o aumento da acidez, é compensada pelo aumento da velocidade devido à catálise ácida da reação⁽⁹⁾.

Portanto, nas etapas da oxidação de SO_2 por H_2O_2 , [1 a 4], a etapa determinante é o rearranjo do ácido peroximonosulfuroso (SO_2OOH^-) catalisado por H^+ para formar ácido sulfúrico, explicando o aumento da velocidade com o aumento da acidez⁽⁷⁾.

Cabe lembrar que os peróxidos orgânicos são capazes de oxidar o SO_2 na fase aquosa da atmosfera, mas encontram-se em concentrações menores do que o H_2O_2 e apresentam constante de Henry muito menor. Assim, sua contribuição na oxidação do SO_2 aquoso é mínima.

Em suma, os principais oxidantes do SO_2 em fase gasosa são H_2O_2 , O_3 e O_2 na presença de Fe (III) e/ou Mn (II) e, especificamente, na região do pH da água de chuva (3 à 5,6), a oxidação do SO_2 , em fase aquosa, se dá pelo H_2O_2 , como mostra a Figura 1.4.

Porém, à noite ou na falta de H_2O_2 e O_3 , a oxidação do SO_2 pelo O_2 catalisada por íons Fe (III) e Mn (II) pode ter papel significativo.

Em fase aquosa, o H_2O_2 e HSO_3^- reagem rapidamente; porém, foi observada a coexistência de S(IV) e H_2O_2 em amostras ambientais por diversos autores; isto, deve-se a presença de compostos com grupo carbonila dissolvidos, principalmente formaldeído, que leva a formação de hidroxialquilsulfonatos, inibindo fortemente a oxidação do S(IV) pelo H_2O_2 ^(7,9,31, 32,33).

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ hidroxialcanosulfonato

Dentre os aldeídos presentes na atmosfera, o formaldeído é um eficiente estabilizador de S(IV) por ter alta solubilidade (elevada constante de Henry), por formar o aduto hidroximetanosulfonato com elevada estabilidade ($K_{est} = 3,6 \times 10^6$), além do aduto formar-se rapidamente comparado ao tempo de vida de nuvens ou neblina ^(7,34,35). Entre os demais compostos carbonílicos, merecem consideração o hidroxiacetaldeído, glioxal, ácido glioxílico e metil glioxal. Sua participação na estabilização do S(IV) depende da sua concentração, solubilidade e afinidade. A Tabela 1.3 mostra a constante de estabilidade de hidroxialconosulfonatos. ^(7,35)

Tabela 1.3 - Constantes de Estabilidade de Hidroxialcanosulfonatos ⁽⁷⁾.

Aldeído	Hidroxialquilsulfonato	Estrutura	^{ap} K, mol / l (25°C)
Formaldeído	Hidroximetanosulfonato	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$	$3,6 \times 10^6$
Acetaldeído	1-Hidroxi-1-etano sulfonato	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$	$1,2 \times 10^5$
Glioxal	1-Hidroxi—2,2-diol- 1- etanosulfonato	$\text{CH}(\text{OH})_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$	$2,8 \times 10^4$
Hidroxiacetaldeído	1,2- Dihidroxieta- nosulfonato	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$	$2,0 \times 10^5$
Ácido Glioxílico	Ácido 2-hidroxi-2- sulfoetanóico	$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$	$2,4 \times 10^5$

1.5 - Poluição Atmosférica na Região Metropolitana de São Paulo

Na aplicação das metodologias desenvolvidas, as amostras foram coletadas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), cabendo portanto, uma breve menção às condições da atmosfera local.

A RMSP localiza-se no Planalto Atlântico, mais especificamente no compartimento rebaixado conhecido como Bacia Sedimentar de São Paulo, ocupando uma área de aproximadamente 8000Km², apresenta elevações que variam de 715 a 900 m e contornadas por unidades topográficas que apresentam altitude de 1100 metros, como a Serra do Mar ^(16,36).

O clima da RMSP pode ser classificado como tropical de altitude, com inverno seco e frio, e verão quente e úmido ^(2,5,16).

A precipitação é em torno de 1500mm, sendo que a maior parte ocorre nos meses de outubro a março. O número de dias de chuva anual varia de 70 a 130 ⁽¹⁶⁾.

Na cidade de São Paulo as condições meteorológicas são mais favoráveis à dispersão dos poluentes nos meses de setembro à abril (verão quente e úmido), são caracterizadas por grande instabilidade que se forma em toda região Sudeste, e estão associadas a sistemas frontais vindo do sul do continente, da umidade proveniente da Região Amazônica e da brisa marítima ⁽²⁾.

As precipitações úmidas na cidade de São Paulo resultam dessas atividades convectivas.

Nos meses mais frios (Maio a Agosto) a região encontra-se com maior estabilidade devido a formação de altas pressões (anticiclone), ocasionando

inversões térmicas nos baixos níveis da atmosfera, dificultando a dispersão dos poluentes ^(2,16,37).

Como principal polo econômico do país e um dos maiores conglomerados humanos do mundo (cerca de 17 milhões de habitantes), a RMSP apresenta um dos maiores e mais graves problemas de poluição atmosférica do país ^(2,10,36,38).

A poluição atmosférica da RMSP é causada pelas emissões de poluentes lideradas pela enorme frota de cerca de 5,3 milhões de veículos automotores e em segundo lugar por um parque industrial com mais de 30.000 unidades ^(2,10,36).

Com o avanço tecnológico dos motores a explosão, e o uso dos catalisadores nos escapamentos, os veículos automotores reduziram significativamente as emissões de poluentes na última década, sendo essa redução de mais de 90% para alguns poluentes. Segundo a CETESB, os fabricantes de veículos cumpriram satisfatoriamente as exigências legais que visa a redução na emissão de poluentes por veículos automotores⁽⁵⁾.

As diretrizes legais para a contenção das emissões de poluentes foram elaborados pelo Programa Nacional de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), criado em 1986 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e foi implantado e operacionalizado pela CETESB a nível nacional.

Cabe ressaltar, que as emissões veiculares são responsáveis por mais de 90% das cercas das 3 milhões de toneladas de poluentes lançados anualmente à atmosfera, das quais 1,9 milhões de toneladas de CO, o principal poluente, 450 mil toneladas de NOx, 430 mil toneladas de hidrocarbonetos, 130 mil toneladas de SOx, etc ⁽³⁶⁾.

Porém, na década de 70, as indústrias foram as maiores fontes de poluição, principalmente de SO₂ e material particulado⁽¹⁰⁾.

Segundo a CETESB, através da Distribuição do Índice Geral, que apresenta a média dos índices de qualidade do ar em várias regiões da RMSP, a qualidade do ar manteve-se “boa” em torno de 30 a 40%, “regular” de 50 a 60% e inadequada ou má em torno de 10% dos dias de 1994 e 1995^(2,4,36). Em 1997, a qualidade do ar foi considerada inadequada ou má em 40% dos dias⁽¹⁰⁾.

Em recentes pesquisas do departamento de Poluição Atmosférica da Faculdade de Medicina da USP, concluiu-se que o risco de morte por doenças respiratórias pode aumentar em até 12% em dias de pico de contaminação do ar e pode aumentar de 25% na procura de atendimento em pronto socorros infantis em dias subsequentes a ocorrência de elevadas concentrações de poluentes atmosféricos. Também, uma exposição prolongada por meses ou anos, mesmo a níveis relativamente baixos de poluição, pode provocar doenças das vias respiratórias⁽³⁶⁾.

2 - JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

2.1 Justificativa

Desde o século XVIII vem sendo notada a intensificação das emissões de poluentes, bem como suas danosas conseqüências ambientais, atribuídas a diversas atividades humanas.

Desta forma a preocupação com os impactos ambientais tornou-se tema central de vários segmentos da sociedade à nível internacional.

Neste contexto, coube à química analítica um papel decisivo na elaboração de métodos confiáveis para a determinação e a quantificação de espécies químicas poluidoras.

Dentre os diversos efeitos oriundos das emissões antropogênicas figura a “chuva ácida”.

Vários estudos vêm sendo realizados objetivando uma melhor compreensão e conseqüentemente o controle das emissões de poluentes relacionados ao aumento da acidez na atmosfera.

Dos vários processos de formação de ácidos atmosféricos, a oxidação do SO_2 pelo H_2O_2 em fase aquosa foi considerado o mais significativo durante várias décadas.

Conseqüentemente, vários métodos de determinação de H_2O_2 e SO_2 em amostras ambientais foram desenvolvidos.

Entre eles, destaca-se o método amperométrico desenvolvido por Gutz e Klockow, por injeção em fluxo rápido e sensível, para determinação de H_2O_2 e HSO_3^- ⁽⁴⁰⁾.

Neste método o H_2O_2 e HSO_3^- foram determinados diferencialmente por destruição seletiva a partir da utilização das enzimas catalase e sulfito oxidase, respectivamente. Também, o hidroximetanosulfonato (HMS), pode ser determinado após a decomposição do aduto em meio alcalino. O H_2O_2 é determinado a 300 mV vs Ag/AgCl em meio alcalino (KOH 30 mM) sem interferência de HSO_3^- ; enquanto HSO_3^- é determinado a 650 mV tendo ácido perclórico 0,1M como eletrólito suporte. Mais recentemente, imobilizou-se a sulfito oxidase num reator que prende a célula amperométrica em fluxo, baixando o consumo desta enzima relativamente dispendiosa e não muito durável.⁽⁴¹⁾

Gutz e Tanimoto⁽⁴²⁾, estabeleceram condições para a determinação tanto de HSO_3^- como H_2O_2 no mesmo meio, dispensando a duplicação do sistema FIA quando se quer fazer medidas de chuva em “tempo real”. Também investigaram o uso da seletividade do sinal amperométrico de HSO_3^- , para escapar ao uso da sulfito oxidase, mediante adição de formaldeído, conduzido à formação de HMS. Os testes deste método, também diferencial, foram aplicados principalmente à amostras relativamente limpas, obtidas por coleta criogênica da umidade do ar, condições em que deu bons resultados. A aplicação do método a água de chuvas e neblina limitou-se a um número reduzido de eventos, o que impossibilita uma avaliação satisfatória da metodologia desenvolvida.

Estudos de peróxidos orgânicos como oxidantes na atmosfera são mais escassos que os de peróxido de hidrogênio, por sua vez, menos investigados que

o ozônio. Entre os poucos métodos satisfatórios para determinação de peróxidos orgânicos em deposição úmida, tem-se o amperométrico proposto por Cramer⁽⁴³⁾, essencialmente uma sofisticação do método de Gutz e Klockow.⁽⁴⁰⁾

Na maioria dos métodos amperométricos, para determinação de H_2O_2 e HSO_3^- , foram utilizados eletrodos sólidos de ouro adquiridos comercialmente⁽⁴³⁾ ou de platina, de concepção e construção própria.⁽⁴⁰⁾

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

Uma possibilidade de contornar o inconveniente da gradativa inativação é investigar a aplicabilidade do eletrodo de gota pendente de mercúrio em sistemas FIA para determinação de algumas espécies químicas em água de chuva.

2.2 Objetivos

Desenvolver e avaliar métodos para a determinação de traços de H_2O_2 , HSO_3^- e hidroximetanosulfonato (HMS) em amostras na fase líquida da atmosfera, em sistema de análise em fluxo com detecção amperométrica com eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Recorrer à enzima catalase para destruir seletivamente o H_2O_2 e confirmar a possibilidade de mascarar HSO_3^- com formaldeído para garantir a seletividade

do sinal amperométrico para as espécies H_2O_2 e HSO_3^- , respectivamente, mediante medições diferenciais.

Aplicar os métodos a amostras reais de águas de chuva, coletadas na megalópole de São Paulo, fazendo medidas sistemáticas.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação Analítica e Equipamentos

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

Todas as medições polarográficas foram efetuadas na modalidade DCTast, com renovação de gota a cada segundo. Na amperometria, mediu-se continuamente a corrente sem renovação da gota pendente, no caso do H_2O_2 e com renovação após cada determinação para o HSO_3 .

3.2 Dispositivo para Viabilizar a Análise em Fluxo em Células Estacionárias

Os eletrodos de gota de mercúrio (EGMs) são usados sempre que possível por serem facilmente renováveis e mais reprodutíveis que os eletrodos sólidos. Em geral, as células eletroquímicas comerciais com EGMs destinam-se à operações estacionárias. Assim potenciais usuários são desincentivados pela necessidade de construir células para operação em fluxo, já que as opções

comerciais são raras e dispendiosas. Esta restrição foi superada pela adaptação de dispositivo que viabiliza a operação em fluxo em células eletroquímicas estacionárias comerciais. Diversas concepções foram implementadas e testadas. Será descrita a que deu melhores resultados.

O dispositivo (Figuras 3.1/3.2) é construído a partir de um tubo de silicone e a parte afilada de uma ponteira de pipeta de 100 μL .

O tubo de silicone (A) é adaptado sob pressão ao tubo capilar do EGM (B). A parte inferior do tubo de silicone é perfurada lateralmente (C) para que a parte afilada da ponteira da pipeta seja transpassada, ficando a ponta mais fina da ponteira para conexão com o comutador/injetor (D) e a parte mais grossa (E), para a saída do fluxo, após ter passado pela gota de mercúrio. O lado da ponteira voltado (F) para o EGM é cortado de modo que o capilar do EGM se ajuste, fazendo com que a gota de mercúrio fique exposta ao fluxo.

Este dispositivo não retém bolhas de ar e apresenta pequeno volume interno. As aplicações analíticas foram direcionadas às determinações de traços de H_2O_2 , HSO_3^- e HMS em amostras de água de chuva.

Figura 3.1 - Dispositivo que viabiliza a análise em fluxo em células eletroquímicas estacionárias comerciais com eletrodo de mercúrio. A - tubo de silicone, B - Eletrodo Gotejante de Mercúrio, C - perfuração do tubo de silicone, D - conexão com o comutador/injetor, E - saída do fluxo, F - corte da ponteira

Figura 3.2 Foto do dispositivo para a análise em fluxo

3.3 Construção do Desoxigenador

O método para determinação analítica de HSO_3^- e indiretamente do HMS, sob condição de fluxo, definiu potencial de trabalho na região em que o oxigênio é eletroativo, tornando necessária a remoção deste.

Um eficiente dispositivo para desoxigenação em fluxo foi anteriormente desenvolvido⁽⁴⁴⁾. Além de pequenas adaptações, inovou-se em sua construção ao incluir mais uma via de fluxo e um dispositivo para convergência das linhas de fluxo, dentro do desoxigenador. A necessidade dos dois canais será demonstrada posteriormente.

A atual versão do desoxigenador (Figura 3.3) consiste de frasco de vidro(A) com capacidade de 100 mL, com vedação hermética. Na tampa do frasco (B) foram feitos quatro furos: para as duas entradas das soluções (C e D), para a conexão com a bomba de vácuo (E) e para a saída das soluções (F). Ambas as vias consistem de tubo capilar de silicone (H) com 3m de comprimento, unidos na saída por conector em forma de y (G). Ao invés de enrolar os tubos num carretel, como fora feito anteriormente, os tubos de silicone foram simplesmente enovelados no interior do frasco.

Para a vedação nas entradas e na saída das tubulações, utilizou-se pedaços de ponteiros cônicas de pipetas revestidas de tubo de silicone, que foram encaixados sob pressão nos orifícios da tampa do frasco de vidro e conectados aos tubos de silicone pela extremidade mais fina.

Figura 3.3 - Desoxigenador com duplo fluxo. A - frasco de vidro, B - tampa do frasco, C e D - entrada de soluções, E - conexão para bomba de vácuo, F - saída de soluções, G - dispositivo de acrílico para convergência das linhas e H - tubos de silicone.

3.4 Procedimentos de Amostragem

Durante o período que compreende Abril/97 à Março/98 foram coletadas aproximadamente 100 amostras de água de chuva durante a ocorrência das precipitações em intervalos e volumes que variaram conforme a intensidade da chuva.

As amostras de água de chuva foram coletadas empregando-se coletor automático desenvolvido no laboratório pelo grupo do orientador⁽⁸⁾, como mostra a Figura 3.4. Não aparece na Figura o sensor de chuva, constituído de uma placa de circuito impresso em cuja superfície há um conjunto de filetes de cobre em forma de dois pentes embricados. O sensor determina a abertura e o fechamento, efetuado por unidade de controle instalado no laboratório abaixo do coletor.

O coletor foi instalado a aproximadamente 10m do solo sobre uma coluna situada no bloco 12 do IQ-USP. Um tubo de PTFE conduz as amostras diretamente ao laboratório, através de furo no teto.

No instante da coleta as amostras foram congeladas expondo os frascos a gelo seco. A preservação foi feita em congelador (limpo, -15°C) destinado somente a amostras ambientais.

Figura 3.4 - Coletor automático de chuva⁽⁸⁾ 1 - Funil ; 2 - Motor; 3 - Tampa articulada; 4 - Cinta de fixação; 5 - Tubo de escoamento das amostras.

3.5 Medidas de pH e Condutividade

O pH e a condutividade das amostras de água de chuva foram determinadas por medidas diretas. Nas medidas de pH utilizou-se um pHmetro Digimed e eletrodo combinado de vidro. O eletrodo foi calibrado com tampões Sigma de pH 4 e 7.

Para as medidas de condutância, usou-se condutivímetro Digimed DM 31 e célula de condutividade Digimed modelo DMC. A calibração foi feita com solução padrão de condutividade Digimed.

3.6 Reagentes e Soluções

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

A solução de catalase utilizada foi preparada a partir de diluições da enzima catalase da Boehringer Mannheim GmbH (260000U/mL).

O mercúrio utilizado foi purificado quimicamente, seguida de bidestilação.

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

4 - METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS PARA DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA, EM SISTEMA FIA DE H_2O_2 , HSO_3^- E HIDROXIMETANOSULFONATO EM ÁGUA DE CHUVA

4.1 Metodologia Desenvolvida para a Determinação Amperométrica, em Sistema FIA, de H_2O_2 em Água de Chuva.

4.1.1 Comportamento Eletroquímico do H_2O_2 sobre Eletrodo de Mercúrio

Sobre eletrodos de mercúrio, o processo de redução do oxigênio se dá em duas etapas, conforme foi reconhecido por Heyrovsky nos primórdios da polarografia e posteriormente estudado em detalhe⁽⁴⁵⁾.

A primeira etapa, corresponde à redução do oxigênio a peróxido de hidrogênio:

e a segunda, a redução do peróxido a água:

Em pH inferior a 9 ambas as ondas são irreversíveis. Todavia, em pH 11 ou superior, a primeira onda torna-se reversível. Assim sendo, após eliminação

cuidadosa do O_2 dissolvido, pode-se considerar a determinação de H_2O_2 numa solução tanto pela sua redução a água como, em pH suficientemente elevado, pela sua oxidação a O_2 .

No presente estudo, utilizou-se o processo de oxidação para a determinação analítica do peróxido:

Optou-se pelo processo de oxidação por ser pouco susceptível à presença de oxigênio dissolvido (sua remoção não precisa ser completa ou, em medidas amperométricas a potencial constante, pode até ser dispensada) e em potencial menos sujeito à interferências.

Na Figura 4.1 tem-se um conjunto de polarogramas obtidos em eletrólito com pH próximo a 12. A curva de referência, Figura 4.2, construída com os valores das correntes de difusão extraídas dos polarogramas definiram uma reta com coeficiente de correlação $R=0,998$. O potencial de meia onda manteve-se constante em $-0,15$ V, apontando para a reversibilidade do processo neste pH.

Na faixa de concentração entre 1 e $10\mu M$, polarogramas igualmente satisfatórios puderam ser obtidos. Já na região abaixo de $1\mu M$, a relação sinal/ruído torna-se menos favorável; sendo, contudo ainda detectável a concentração de $0,1\mu M$ de H_2O_2 , como pode ser observado nos polarogramas reproduzidos na Figura 4.3.

A curva de referência resultante encontra-se na Figura 4.4. Os dados definem uma reta com dispersão aceitável, possibilitando a quantificação de concentrações de peróxido de hidrogênio nesta faixa, o que é satisfatório para o uso pretendido, qual seja, água de chuva. Porém, amostras ambientais são complexas e podem apresentar interferentes.

Para garantir a seletividade na detecção de H_2O_2 , foi utilizada a enzima catalase, que destrói o H_2O_2 , possibilitando a determinação de peróxido por diferença dos sinais amperométricos obtidos das amostras reais, com e sem a adição da enzima catalase.

Efetivamente, sabe-se que as amostras reais podem conter pequena quantidade de peróxidos orgânicos. Não se verificou, para o presente método, se os mesmos são eletroativos no potencial aplicado.

Todavia, a ação da catalase (ao contrário da peroxidase) é bem mais rápida sobre o H_2O_2 , assegurando a seletividade do método.

Figura 4.1- Polarogramas de soluções de H_2O_2 , nas concentrações: a, 10; b, 20; c, 30; d, 40 μM , tempo de gotejamento de 1s, velocidade de varredura de 1,08mV/s, eletrólito suporte de NaOH, pH 12.

Figura 4.2 - Curva de referência, de H_2O_2 , em pH 12, relativa a Figura 4.1, $R=0,998$, $SD=1,21$

Figura 4.3 - Polarogramas de soluções de H_2O_2 , em pH 12. Concentrações: a, 0,1; b, 0,2; c, 0,3; d, 0,4; e, 0,5; f, 0,6 μM , tempo de gotejamento de 1s, velocidade de varredura de 1,08mV/s, eletrólito suporte de NaOH, pH 12.

Figura 4.4 - Curva de referência, de H_2O_2 , relativa a Figura 4.3, $R=0,996$, $SD=0,079$.

4.1.1.1 Estudo da Influência do pH, na Determinação Polarográfica do H_2O_2 .

Visando o estudo posterior da determinação concomitante de espécies de S(IV) nas amostras de chuva e recordando que em estudos anteriormente desenvolvidos⁽⁷⁾ fora encontrado, para eletrodo de platina, uma condição de compromisso, em que H_2O_2 e HSO_3^- podem ser determinados no mesmo potencial, ajustando o pH para 7, repetiu-se sob condições idênticas séries de polarogramas nos quais o pH do eletrólito foi ajustado em 12, 10, 9, 8 e 7. Os polarogramas em pH 12 foram idênticos aos da Figura 4.1.

Resultados bem menos satisfatórios foram obtidos em pH 10, como pode ser verificado nos polarogramas da Figura 4.5. Não só houve perda de reversibilidade, a julgar pelo alongamento da subida da onda de oxidação do

peróxido, como também, perda de sensibilidade. Mesmo com sensibilidade inferior, a curva de referência apresentou-se linear, conforme mostra a Figura 4.6. Nestas condições só se pode cobrir a faixa de concentração de 0,1 a 1mM de H_2O_2 , muito acima da requerida para águas de chuva.

Para pH 9, 8 e 7, a situação se agrava, inviabilizando as determinações. Nesta região de pH resta, como alternativa, somente a onda de redução do peróxido (apresentada na página 45) a água em potenciais mais negativos. Esta onda, também altamente irreversível, forma-se gradualmente em potenciais bastante negativos, sendo mais sujeita a interferências, inclusive do oxigênio, que precisa ser rigorosamente excluído. Justificando-se, pois, o abandono desta alternativa, atraente tão somente por não envolver alcalinização da amostra, em favor da adoção do pH 12 para a onda anódica.

Figura 4.5 - Polarogramas de H_2O_2 , com eletrólito suporte de KNO_3 10 mM, pH ajustado a 10 por adição de solução de NaOH, concentrações de: a, 170 ; b, 220 ; c, 360 ; d, 490 μM , tempo de gotejamento de 1s, velocidade de varredura de 1,08mV/s.

Figura 4.6 - Curva de referência, de H_2O_2 , relativa a Figura 4.5, $R=0,983$, $SD=0,612$.

4.1.2 Sistema FIA para Determinação Amperométrica de H_2O_2 , em Água de Chuva

O sistema em fluxo para determinação de H_2O_2 apresenta duas vias de fluxo, sendo uma para o eletrólito suporte e outra para o carregador. O eletrólito suporte utilizado é NaOH (11mM) com traços de Triton X-100, obtidos por mistura de NaOH (90mM) sob uma vazão de 0,15 mL/min com água desionizada a uma vazão de 1,1 mL/min, ficando o pH em torno 12 após a junção das duas vias. A necessidade da utilização de um tenso ativo junto ao eletrólito deu-se devido a adsorção do NaOH as paredes do novo dispositivo que viabiliza a análise em fluxo, dificultando a saída das gotas de mercúrio. Após testes com brometo de cetil tri-etil amônio e Triton X-100, optou-se por este último.

Figura 4.7 - Esquema de sistema FIA para análise de H_2O_2 , 1-Bomba peristáltica, 2-Injetor/comutador, 3-Desoxigenador, 4-Célula eletroquímica, 5-Potenciostato/registrator, 6-Descarte, L1-Linha de fluxo para eletrólito suporte (NaOH 90mM e Triton X-100, 0,15mL/min), L2-Linha de fluxo para carregador (água desionizada 1,1mL/min).

Figura 4.8 - Amperogramas de soluções padrão de H_2O_2 , de concentrações de 2, 3, 4, 5 e 6 μM , obtidas utilizando-se o sistema FIA desenvolvido.

Figura 4.9 - Curva de referência, de H_2O_2 , relativa a Figura 4.8, $R=0,997$, $SD=0,488$..

4.1.3 Uso de Catalase para conferir Seletividade ao Sinal Amperométrico.

Para conferir seletividade às determinações em amostras reais, considerando a sua complexidade, recorreu-se a medidas diferenciais envolvendo exposição à enzima catalase, conforme anteriormente praticado na amperometria com eletrodo de platina⁽⁷⁾. Inicialmente, a amostra de chuva é injetada no sistema onde será registrado o sinal amperométrico de $-0,07V$ vs $Ag/AgCl$. Uma segunda alíquota da amostra de chuva é exposta à enzima catalase antes de ser

alcalinizada, uma vez que a atividade catalítica da enzima catalase é mais intensa em solução de pH próximo a 7,0.

Passados dois minutos, tempo para que ocorra a destruição do H_2O_2 pela catalase, a alíquota é injetada na célula eletroquímica. O pequeno sinal amperométrico obtido corresponde a processos de oxidação, porém sem a participação do H_2O_2 . Portanto, a concentração de H_2O_2 será proporcional à diferença da altura dos picos nas amostras, com e sem catalase. A Figura 4.10 demonstra os sinais amperométricos de amostra de água de chuva injetada sem a enzima catalase e posteriormente, com a enzima.

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

Os resultados obtidos por esta metodologia serão discutidos no capítulo 5.

Figura 4.10 - Sinais amperométricos de amostras de água de chuva do dia 05 de março de 1998, coletada no IQ-USP Bloco 12, após injeção, no sistema FIA esquematizado na Figura 4.7, de 400 μ L de amostra não tratada (a) e tratada com a enzima catalase (b).

4.2 Metodologia Proposta para a Determinação Amperométrica, em Sistema FIA, de HSO_3^- em Água de Chuva.

4.2.1 Comportamento Eletroquímico do HSO_3^- , sobre Eletrodo de Mercúrio

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

Segundo Heyrovsky, o SO_2 se reduz sobre eletrodo de mercúrio em potenciais de -0,42 e -0,56V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado); num processo envolvendo dois elétrons, quando as soluções são mantidas em pH 1,87 e 3,80, respectivamente⁽⁴⁵⁾.

Já o processo de oxidação (a sulfato), aproveitado no método anteriormente proposto em que se utiliza eletrodo de platina^(7,40), não pode ser alcançado sem que ocorra a oxidação do mercúrio.

A polarografia DCT, mostrou-se apropriada para a determinação analítica do sulfito, pelo processo de redução. Polarogramas puderam ser obtidos a partir do limite inferior de $1\mu M$, como mostra a Figura 4.11. A Figura 4.12 mostra a curva de referência dos polarogramas demonstrados na Figura 4.11.

Realizou-se polarogramas em pH 5 e 3,5, conforme as Figuras 4.13 e 4.15, ficou evidenciado o deslocamento do $E_{1/2}$ em pH 3,5. O $E_{1/2}$ obtido das curvas em pH 5, foi de -0,63V.

As Figuras 4.14 e 4.16 mostram as curvas de referência para as medidas de sulfito em pH 5 e 3,5, respectivamente.

Figura 4.11 - Polarogramas de soluções de sulfito tamponadas com HAc/Ac^- 0,1/0,1M, pH 5,0. Concentrações: a, 1; b, 2; c, 3; d, 4; e, 5; f, 6 μM , velocidade de varredura de 1,04 mV/s, tempo de gotejamento de 1s. ($E_{1/2} = -630mV$)

Figura 4.12 - Curvas de referência, de sulfito, relativo a Figura 4.11, $R = 0,977$, $SD = 0,3$.

Figura 4.13 - Polarogramas de soluções de sulfito tamponadas com HAc/Ac^- 0,1/0,1M, pH 5,0. Concentrações: a, 10; b, 19; c, 29; d, 39 μM , velocidade de varredura de 1,25 mV/s, tempo de gotejamento de 0,8 s.

Figura 4.14 - Curva de referência, de sulfito, relativa a Figura 4.13, $R=0,998$, $SD=2,03$.

Figura 4.15 - Polarogramas de soluções de sulfito, tamponadas com HAc/Ac^- , pH 3,5. O $E_{1/2}$, foi deslocado para -0,508V. Concentrações: a, 10; b, 19; c, 29; d, 39; e, 49 μ M, velocidade de varredura de 1,25m V/s, tempo de gotejamento de 0,8s.

Figura 4.16 - Curva de referência, de sulfito relativa a Figura 4.15, $R=0,998$, $SD=2,7$

4.2.2 Sistema FIA, para Determinação Amperométrica de HSO_3^- , em Água de Chuva

O potencial de trabalho, para as medidas amperométricas, foi fixado em $-0,8V$ vs $Ag/AgCl$. A técnica amperométrica com a qual se obteve os melhores resultados foi a DC com eletrodo de gota pendente, sendo a gota de mercúrio renovada a cada nova injeção de amostra ou padrão. Para a amperometria em fluxo, tal como na polarografia, a melhor condição para a detecção do HSO_3^- foi a de manter o eletrólito em pH próximo a 5. Como eletrólito suporte utilizou-se solução tampão de HAc/Ac^- em concentração de 12/12 mM, obtido por mistura dos fluxos da linha L_1 de HAc/Ac^- 0,1/0,1M e da linha L_2 de água desionizada.

Na Figura 4.17 é apresentada a configuração do sistema FIA para HSO_3^- .que consiste em bomba peristáltica (1) , para impulsionar as soluções, injetor de amostras (2), desoxigenador (3), a célula eletroquímica (4), o potenciostato/registrador (5) e o descarte (6).

Para evitar a diluição da amostra de água de chuva utilizou-se linhas de fluxo com vazões diferentes, na linha de fluxo L_1 o eletrólito é bombeado com um vazão de 0,15 mL/min e na linha de fluxo L_2 é bombeado o carregador com vazão de 1,1mL/min. Dentro do desoxigenador cada uma das linhas tem 3m de comprimento encontrando-se em uma junção na saída do desoxigenador, a partir deste ponto ocorre a mistura das soluções e para evitar a recontaminação percorrem um capilar de sílica até a célula eletroquímica.

O pH da amostra de água de chuva ao entrar na célula eletroquímica será de 4,8.

A Figura 4.18 mostra, como exemplo, uma série de amperogramas de soluções padrão de sulfito de concentração de 100 a 500 μ M, obtidos utilizando-se o sistema FIA desenvolvido.

A Figura 4.19 mostra a curva de referência obtida a partir dos amperogramas da Figura 4.18.

Figura 4.17 - Esquema de sistema FIA para análise de HSO_3^- em água de chuva. 1-Bomba peristáltica, 2-Injetor/comutador, 3-Desoxigenador, 4-Célula eletroquímica, 5-Potenciostato/registrator, 6- Descarte, L1-Linha de fluxo para eletrólito suporte (HAc/Ac^- 0,1/0,1M, 0,15mL/min) L2-Linha de fluxo para carregador (água desionizada 1,1mL/min).

Figura 4.18 - Amperogramas de soluções padrão de sulfito, de concentrações de 100 a 500 μM , obtidos em potencial de $-0,8V$ vs $Ag/AgCl$ sobre eletrodo de gota pendente de Hg , utilizando-se o sistema FIA esquematizado na Figura 4.17.

Figura 4.19 - Curva de referência com padrões de sulfito, relativa Figura 4.18, $R=0,998$.

Para amostras reais a seletividade do sinal amperométrico para o HSO_3^- foi conseguida utilizando-se formaldeído, como se verá a seguir.

4.2.3 Uso de Formaldeído para Medidas Diferenciais na Determinação de HSO_3^- .

Considerando a complexidade das amostras ambientais recorre-se a utilização de formaldeído para conferir seletividade às determinações analíticas de HSO_3^- em água de chuva. As medidas diferenciais consistem na exposição da amostra ao formaldeído que forma o aduto hidroximetanosulfonato, eletroativo no potencial de trabalho para detecção de HSO_3^- .

Inicialmente, uma alíquota de água de chuva é injetada no sistema FIA, onde o sinal amperométrico do HSO_3^- poderá ser registrado em potencial de -0,8V vs Ag/AgCl, tendo como eletrólito suporte HAc/ Ac^- 12mM/12mM, pH 4,8. Uma segunda alíquota de água de chuva acrescida de CH_2O , até concentração de aproximadamente cem vezes a quantia aparente da concentração de HSO_3^- , é injetada no sistema FIA e o sinal amperométrico é registrado.

Portanto, a concentração de HSO_3^- será proporcional a diferença das alturas dos picos nas amostras, com e sem formaldeído.

Para exemplificar a utilização do HCHO para mascarar o HSO_3^- , a Figura 4.20 apresenta sinais amperométricos de solução contendo HSO_3^- na concentração de 10^{-4} M e na Figura 4.21, sinais amperométricos de solução de HSO_3^- 10^{-4} M e CH_2O em concentração de 5×10^{-5} M. A diferença da altura

dos picos entre as Figuras 4.20 e 4.21 é proporcional a metade da concentração de HSO_3^- inicial, ficando o restante da concentração de HSO_3^- na forma do aduto (hidroximetanosulfonato).

Figura 4.20 - Sinais amperométricos de solução de HSO_3^- , $10^{-4}M$.

Figura 4.21 - Sinais amperométricos de soluções contendo HSO_3^- $10^{-4}M$ e $HCHO$ em concentração de $5 \times 10^{-5}M$.

4.3 Metodologia Desenvolvida para a Determinação Amperométrica, em Sistema FIA, de Hidroximetanosulfonato em Água de Chuva.

O hidroximetanosulfonato (HMS) é um aduto formado pelo HSO_3^- e o formaldeído:

Por inibir fortemente a oxidação do HSO_3^- pelo H_2O_2 , o HMS é um aduto que permite a coexistência de HSO_3^- e H_2O_2 na água de chuva.

Como HMS é eletroinativo na faixa de trabalho do eletrodo gotejante de mercúrio (de 0,4 V a -1,5 V), sua determinação amperométrica não pode ser feita diretamente. Todavia, conforme demonstrado anteriormente⁽⁴⁰⁾, pode-se promover sua decomposição em meio alcalino, com liberação de $SO_3^{=}$, sendo este determinado pelo procedimento apresentado no item anterior. Assim, as amostras de água de chuva eram alcalinizadas até pH 12 com NaOH antes da injeção no sistema FLA.

O meio ideal para a detecção do HSO_3^- com EGM é na faixa de pH entre 3 e 5, onde sua onda polarográfica apresenta máxima reversibilidade. Entretanto, na faixa de pH de aproximadamente 2 até 5 o aduto HMS volta a forma-se rapidamente sem que haja tempo hábil para detecção do HSO_3^- . Portanto, a detecção do HSO_3^- em condições ideais (pH 3 a 5) torna-se impraticável. Para contornar o problema, optou-se por trabalhar em pH 1,5, condição em que o processo de redução do $SO_2 \cdot H_2O$ se torna mais irreversível, acarretando em pequena perda de sensibilidade, porém a formação do aduto é lenta o suficiente para que se possa efetuar a medição a tempo.

4.3.1 Sistema FIA, para Determinação Amperométrica de HMS, em Água de Chuva

Na Figura 4.22 é apresentado um esquema de sistema em fluxo em sua configuração mais simples para análise indireta do HMS em água de chuva. O sistema consiste de uma bomba peristáltica (1) para impulsionar as soluções, injetor de amostras (2), desoxigenador de duplo canal (3), no caso da polarografia, célula eletroquímica (4) ligada a potenciostato/registrador (5) e descarte da amostra (6).

O sistema em fluxo apresenta duas linhas, sendo uma para o fluxo de eletrólito (L_1) e outra para o carregador (L_2). Como eletrólito suporte foi usado uma solução tampão de $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ nas concentrações de 108mM e 26mM no detector respectivamente, obtida por mistura de $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 0,9/0,22M sendo bombeado a uma vazão de 0,15 mL/min com água desionizada pelo sistema Nanopure em uma vazão de 1,1 mL/min.

O volume de amostra de água de chuva injetado foi de 400 μ L e a frequência analítica de 40 determinações/hora, alcançando-se o limite de detecção de 0,1 μ M.

A Figura 4.23 mostra, como exemplo, uma série de amperogramas de soluções de HMS de concentrações de 1 a 5 μ M, obtidos utilizando-se o sistema FIA desenvolvido.

A Figura 4.24 mostra a curva de referência obtida dos amperogramas da Figura 4.23.

Figura 4.22- Esquema de sistema FIA, para análise de Hidroximetanosulfonato. 1-Bomba peristáltica, 2-Injetor/comutador, 3-Desoxigenador, 4-Célula eletroquímica, 5-Potenciostato/registrator, 6-Descarte, L1-Linha de fluxo para eletrólito suporte ($H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 0,9/0,22M, 0,15mL/min) L2-Linha de fluxo para carregador (água desionizada 1,1mL/min).

Figura 4.23 - Amperogramas de soluções padrão de HMS de concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 μM , obtidos após alcalinização até pH 12 e injeção de 400 μL das respectivas soluções no sistema FIA esquematizado na Figura 4.22.

Figura 4.24 - Curva de referência de HMS, relativa a Figura 4.23, $R=0,999$, $SD=0,34$.

5 - APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS A AMOSTRAS REAIS

As determinações das concentrações de H_2O_2 , HSO_3^- e HMS, em água de chuva, monitorada durante o período de abril/97 a março/98, foram realizadas observando-se as variações das concentrações dessas espécies durante o ciclo das estações climáticas, ao longo de algumas precipitações e com a radiação solar por período de 24hs. Para algumas amostras, também se efetuou medições de pH e condutividade.

5.1 Compilação Geral das Medições Efetuadas em Amostras de Água de Chuva em São Paulo

A Tabela 5.1 reúne os dados obtidos das medições de pH, condutividade e das concentrações de H_2O_2 , HSO_3^- e HMS efetuadas em amostras de água de chuva por período de um ano.

Tabela 5.1 - Compilação geral de dados amostrados (concentrações em μM e condutividade em $\mu\text{S}/\text{cm}$, - = não determinado, 0 = menor do que o Limite de Detecção).

DATA	HORÁRIO	H2O2	HSO3	HMS	pH	Cond.
17/04/97	15:00	0,3	0	-	-	-
17/04/97	19:30	3	0	-	-	-
28/05/97	15:00	-	0	0	-	-
04/06/97	18:00	5,4	0	-	-	-
04/06/97	22:30	14,8	0	-	-	-
05/06/97	01:30	17	0	0	-	-

5 - APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS A AMOSTRAS REAIS

05/06/97	02:00	-	0	-	5	5,6
DATA	HORÁRIO	H2O2	HSO3	HMS	pH	Cond.
05/06/97	03:00	3,8	0	-	-	-
05/06/97	03:20	-	0	-	-	-
21/07/97	19:30	4,1	0	-	-	-
05/08/97	10:00	11	0	-	-	-
05/08/97	14:20	2,5	0	-	-	-
08/08/97	14:30	16,5	0	0	-	-
01/09/97	23:30	10,8	0	1,5	4,3	55,3
15/09/97	14:00	4,8	0	0,2	-	-
20/09/97	20:50	14	0	-	-	-
25/09/97	19:50	4,8	0	1,4	-	-
25/09/97	20:10	-	0	-	5	30,7
25/09/97	20:30	1,7	0	-	5,9	13,3
25/09/97	20:50	-	0	-	5,3	9,2
25/09/97	21:10	2,5	0	0,5	5,1	7,1
25/09/97	21:30	-	0	-	6,2	10,7
25/09/97	21:50	-	0	-	5,2	8,9
25/09/97	22:10	1,1	0	0	5,2	10,8
25/09/97	22:30	2,5	0	-	-	-
25/10/97	-	-	0	0,4	5,3	17,5
07/11/97	02:45	0,8	0	0,6	-	-
07/11/97	03:15	0,7	0	0,2	6,6	22,5
07/11/97	03:20	-	0	-	5,3	6,1
07/11/97	04:00	0,5	0	0,6	-	-
08/11/97	15:10	1,6	0	0,1	5,6	22,4
13/11/97	15:25	2,9	0	-	-	-
13/11/97	15:30	7,7	0	-	6,3	-
13/11/97	15:40	-	0	0	-	-
13/11/97	15:45	34,4	0	-	-	-
13/11/97	15:51	21,8	0	-	-	-
13/11/97	16:00	12,3	0	0,2	-	-
13/11/97	16:10	2,6	0	-	-	-
17/11/97	20:10	0,5	0	0,1	4,6	12,9

5 - APLICAÇÃO DAS METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS A AMOSTRAS REAIS

17/11/97	20:20	0	0	-	-	-
DATA	HORÁRIO	H2O2	HSO3	HMS	pH	Cond.
17/11/97	20:50	0,7	0	-	6,4	12,6
17/11/97	21:25	0	0	-	-	-
17/11/97	22:00	1,2	0	0,2	-	-
17/11/97	22:30	0,4	0	-	6,1	11
17/11/97	23:00	0	0	0,2	6,5	14,7
18/11/97	13:00	-	0	0,1	4,8	11,4
18/11/97	17:30	-	0	0,2	5,1	5,8
18/11/97	18:10	0,4	0	0,1	5,6	3,2
18/11/97	21:15	0	0	0,2	-	-
18/11/97	22:00	0,3	0	-	-	-
28/11/97	14:50	0,3	0	-	5,1	9,6
28/11/97	15:00	-	0	0,2	-	-
01/12/97	15:30	0,6	0	0	6,4	18,7
01/12/97	16:00	1,7	0	0,3	6,3	17,3
01/12/97	17:30	0,4	0	0,3	-	-
02/12/97	16:40	8,4	0	0,2	5	7,2
02/12/97	17:45	16,5	0	0,1	5,7	6
02/12/97	19:20	6,1	0	-	5,2	4,7
04/12/97	12:20	1,6	0	-	5	8,1
04/12/97	12:35	1,9	0	0,1	5,5	7,7
04/12/97	12:50	3,7	0	0,2	5,4	7
04/12/97	13:00	4,9	0	-	4,9	7,1
04/12/97	13:20	2,5	0	0,2	-	-
04/12/97	14:00	5,8	0	-	4,9	12,1
20/01/98	19:30	0,8	0	0,4	4,7	20,8
20/01/98	19:45	1,2	0	0,2	-	-
20/01/98	20:00	0,8	0	-	4,6	16,4
20/01/98	20:30	0,6	0	0,3	-	-
22/01/98	18:00	1,5	0	0	6	24,6
22/01/98	18:30	2	0	0	-	-
28/01/98	17:30	2,9	0	0,1	6,3	20,1
28/01/98	18:00	-	0	-	5,6	9,3

28/01/98	18:30	5	0	0	-	-
DATA	HORÁRIO	H2O2	HSO3	HMS	pH	Cond.
03/02/98	18:30	2,2	0	0,4	6,2	28
05/02/98	19:45	17,2	0	0,2	-	-
05/02/98	19:55	10,7	0	-	6,5	14
05/02/98	20:10	8,2	0	-	6,3	12,5
11/02/98	18:50	1,9	0	0,7	6,4	15,2
13/02/98	16:00	-	0	0,6	6,6	14,7
13/02/98	16:30	0	0	0,6	5,2	4,7
13/02/98	17:00	0	0	0,6	-	-
13/02/98	17:30	0,4	0	-	-	-
13/02/98	18:15	0,4	0	0,1	-	-
17/02/98	16:00	-	0	-	-	-
17/02/98	16:20	0,9	0	0,6	6	14,3
20/02/98	17:20	3	0	0,4	5,7	6,8
20/02/98	17:45	5,6	0	-	4,8	12,2
02/03/98	21:40	8,6	0	0,2	5,4	7,3
02/03/98	22:00	1,9	0	-	4,7	16,7
03/03/98	16:00	17,2	0	0,1	5,5	8,6
04/03/98	16:20	6,4	0	0,5	4,3	27,4
04/03/98	17:00	9,9	0	-	4,5	16,3
05/03/98	16:00	10,1	0	0,9	4,7	22,3

5.2 Peróxido de Hidrogênio na Fase Líquida da Atmosfera

De um total de 100 amostras, coletadas em 36 eventos de precipitações úmidas, determinou-se a concentração de H_2O_2 em 77 amostras. Isto corresponde a cerca de 50% do volume total das chuvas ocorridas durante o período de amostragem⁽⁴⁶⁾.

As concentrações de H_2O_2 foram determinadas utilizando-se a técnica amperométrica em fluxo com eletrodo de mercúrio, já descrita. Tais medidas, apresentaram um mínimo de $0,1\mu\text{M}$ e um máximo de $34,4\mu\text{M}$. Concentrações da mesma ordem de grandeza foram determinadas por Yamashita et. al., em água de chuva em pesquisas realizadas em Hiroshima em 1994, a saber, no intervalo de $0,1$ a $77,5\mu\text{M}$ ⁽⁴⁷⁾.

Neste trabalho, as concentrações máximas de H_2O_2 foram observadas na primavera e no verão, sendo que a maior parte das amostras apresentou concentrações na faixa de $0,1$ a $3\mu\text{M}$, como pode ser observado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Histograma das concentrações de H_2O_2 , amostradas de Abril/97 a Março/98.

Em estudos de deposição úmida é freqüente determinar não somente as concentrações como também os fluxos (ou taxas de deposição) das espécies envolvidas. Cálculos precisos dependem do conhecimento exato do volume de todas as amostras ao longo do período considerado, bem como da área do coletor. Como somente metade do volume total das chuvas foi amostrado ao longo do ano, decidiu-se fazer uma estimativa com base na concentração mediana de H_2O_2 , que foi de $2,5\mu\text{M}$. Para uma pluviosidade de aproximadamente 1.400 mm, registrada no período pelo IAG-USP, lembrando que uma camada de 1 mm de água numa área de 1 m^2 corresponde a um litro, chega-se a uma deposição anual estimada em $3,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol m}^{-2}\text{ ano}^{-1}$. Este valor é menor, mas apresenta a mesma ordem de grandeza que a taxa de remoção de H_2O_2 de $12 \cdot 10^{-3}\text{ mol m}^{-2}\text{ ano}^{-1}$, determinada por Willey et al.⁽⁴⁸⁾ em Wilmington (Carolina do Norte, EUA).

Para proporcionar uma visão de conjunto organizou-se a Figura 5.2, que traz a média aritmética (não ponderada pelo volume) das concentrações encontradas nas amostras coletadas em determinado mês.

Figura 5.2 - Concentrações médias mensais de H_2O_2 , em amostras de água de chuva.

As concentrações de H_2O_2 na atmosfera apresentam certa regularidade em regiões limpas, conforme observado por Jacob et al.⁽⁴⁹⁾ ao cruzar o oceano Atlântico do hemisfério norte para o sul, que registraram os máximos diurnos após o meio dia e as médias diárias mais elevadas na região equatorial, coincidindo com a insolação máxima. Todavia, na fase líquida, e numa região poluída como a de São Paulo, a ampla variação das concentrações de H_2O_2 ao longo do período não pode ser explicada facilmente, uma vez que decorre da ação intrincada e simultânea de diversos parâmetros que influenciam a formação e remoção do H_2O_2 da atmosfera, já focalizados na introdução desta dissertação. Merecem destaque a intensidade da radiação solar, o transporte das nuvens, a identidade dos poluentes presentes na atmosfera (O_3 , NO , SO_2 , hidrocarbonetos, aldeídos, etc...), a intensidade da chuva e o tamanho das gotas, entre outros.

Ao observar a Figura 5.3, que traz as concentrações máximas e mínimas, à margem da elevada diferença entre os extremos, distingui-se aumento das concentrações máximas nos meses da primavera e do verão.

Figura 5.3 - Médias mensais das concentrações máximas e mínimas de H_2O_2 em água de chuva no período de Abril/97 a Março/98 das 15:00 as 20:00h.

Para evidenciar as tendências nas variações diurnas da concentração de H_2O_2 na água de chuva, organizou-se a Figura 5.4, calculando as médias de todas as medições efetuadas durante 9 eventos acompanhados nos meses de Novembro e Dezembro/97 em função da hora do dia. Desta maneira, ficou patente que as concentrações de H_2O_2 observadas durante a tarde são muito superiores que às encontradas a noite (não há dados para o período da manhã). Este comportamento revela que, ao menos em termos médios das chuvas, há dominância dos processos fotoquímicos desencadeados nos horários de maior

insolação na acumulação do H_2O_2 mesmo em atmosfera poluídas, a exemplo do observado em fase gasosa para atmosferas limpas⁽⁴⁹⁾.

Figura 5.4 - Distribuição da concentração média de H_2O_2 em água de chuva ao longo do dia, obtida das médias horárias dos meses de Novembro e Dezembro/97, média de resultados de 9 eventos.

Merece registro uma característica comum a muitos eventos, observada independentemente do horário e da época do ano, qual seja, o surgimento de um máximo de maior ou menor intensidade ao longo dos eventos de precipitação. Em outras palavras, no início e no final, determina-se menos H_2O_2 . Um dos fatores responsáveis pelas menores concentrações de H_2O_2 no início do evento pode ser a maior absorção do SO_2 , removido por “washout”. À medida que a fase gasosa fica mais limpa, o consumo de peróxido na reação de formação de ácido sulfúrico diminui. No final das chuvas, estas costumam ser fracas e com

reduzido tamanho das gotas, aumentando a eficiência das trocas com espécie solúveis da fase gasosa.

O perfil das precipitações de 13 e 17/11/97, mostrado na Figura 5.5 é típico.

Figura 5.5 - Concentrações de H_2O_2 em amostras de água de chuva durante as precipitações de 13 e 17/11/97.

Um outro fator singular que parece promover variações na concentração do H_2O_2 em precipitações úmidas é o deslocamento de massas de ar provenientes da região norte/noroeste do país. A Figura 5.6 mostra essa influência em uma precipitação que se iniciou as 18:00h do dia 04/06/97 e terminou as 2:00h do dia 05/06/97. A concentração de H_2O_2 alcançou de $17\mu\text{M}$, no início da noite, bem acima da média mensal ($9\mu\text{M}$).

Cabe lembrar, que a precipitação ocorreu na ausência de radiação solar e em período onde a incidência solar é menor (outono).

Porém, observando-se o deslocamento de massas de ar ocorridas naquele dia, nota-se a entrada de uma massa de ar proveniente da região amazônica, no sentido noroeste-sudeste. Portanto, uma possível explicação, para o aumento de concentração de peróxido é a de que este possa ter sido transportado de uma região onde a radiação solar era mais intensa com uma produção de peróxido por reações fotoquímicas maior do que nesta região nesta época do ano.

Precipitação úmida ocorrida em
05/06/97

Foto do satélite GOES.

Figura 5.6 - Variação da concentração de H_2O_2 em precipitações influenciadas por deslocamento de massas de ar no sentido Noroeste-Sudeste.

Portanto, os estudos das concentração de H_2O_2 em água de chuva monitoradas ao longo de um ano sugerem que essas concentrações dependem da intensidade da radiação solar (diária e sazonal), concentração relativa e absoluta de poluentes, índice pluviométrico, tamanho das gotas de chuva e deslocamento de massas de ar.

As determinações da concentração de peróxido em água de chuva que originaram as considerações acima foram possíveis graças a eficiência do método amperométrico com eletrodo de gota pendente de mercúrio desenvolvido, objetivo principal desta pesquisa. Cabe assinalar que para reduzir o componente especulativo das interpretações sugeridas, medições mais detalhadas, em conjunto com outros parâmetros, se fazem necessárias.

5.3 Presença de HSO_3^- na Fase Líquida da Atmosfera

Nas amostras coletadas de água de chuva coletadas não se encontrou S(IV) na forma de HSO_3^- livre. Este resultado era esperado, já que havia H_2O_2 presente em quase todas as amostras. Todavia, encontrou-se pequena quantidade de S(IV) na forma de aduto com formaldeído. Adicionalmente, as concentrações de sulfato presentes na chuva coletada situam-se tipicamente ao redor de $8,5\mu\text{M}^{(50)}$, bem superiores, portanto, que as de HMS e mesmo, de H_2O_2 , sendo que parte deste sulfato pode ter se originado da oxidação de SO_2 absorvido pelo peróxido presente.

5.4 Hidroximetanosulfonato na Fase Líquida da Atmosfera

Das 100 amostras coletadas de água de chuva houve oportunidade de analisar as concentrações de HMS em 50, utilizando-se o método amperométrico

em fluxo com eletrodo de gota pendente de mercúrio desenvolvido nesta pesquisa.

A faixa de concentração encontrada em água de chuva foi de 0,1 a 1,5 μ M e a maior parte das amostras apresentou concentrações na faixa de 0,1 a 0,3 μ M, como mostra a Figura 5.7.

Figura 5.7 - Histograma das concentrações de HMS, amostradas de Abril/97 a Março/98.

A concentração mediana de HMS foi de 0,17 μ M, com uma deposição anual estimada em $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$.

Para sumarizar as variações nas concentrações de HMS calculou-se a média mensal das concentrações das amostras coletadas ao longo do ano de amostragem.

No período em que o índice pluviométrico foi maior (outubro/97 a fevereiro/98) a concentração de HMS diminuiu, como mostra a Figura 5.8, neste período a atmosfera esteve menos poluída, devido à uma maior eficiência na remoção dos poluentes, causados por maiores instabilidades atmosférica (chuvas, vento, deslocamento das massas de ar, etc).

Figura 5.8- Variação das concentrações médias de HMS nas amostras de água de chuva coletadas.

As variações de concentrações máximas e mínimas de HMS em amostra de água de chuva coletada, como mostra a Figura 5.9, apresentam o mesmo perfil das médias mensais, sugerindo que, talvez as concentrações de HMS ao longo do ano sejam mais influenciadas pelo índice pluviométrico.

Figura 5.9 - Concentrações máximas e mínimas de HMS em água de chuva relativas ao período de Abril/97 a Março/98.

Diferentemente do H_2O_2 , as concentrações de HMS por um período de 24h das médias horárias dos meses de novembro e dezembro/97, parece não serem influenciadas pela radiação solar, como mostra a Figura 5.10. Todavia, essa relação (HMS x radiação solar) necessita de maiores estudos.

Figura 5.10 - Concentração de HMS em água de chuva por período de 24h das médias horárias dos meses de Novembro e Dezembro/97.

Durante uma precipitação úmida, a concentração de HMS, não apresenta variações acentuadas no decorrer do evento, sugerindo que a formação do aduto (HMS) não deve ser durante a queda das gotas de chuva (“washout”), sendo formado preferencialmente nas nuvens, como sugere a interpretação da Figura 5.11.

Figura 5.11 - Concentrações de HMS em água de chuva no decorrer das precipitações dos dias 07/11/97 e 13/02/98.

Também, para estas considerações ressalta-se a necessidade de maiores medições e comprovações; lembrando que o principal objetivo desta pesquisa é o de desenvolvimento de métodos amperométricos em fluxo com EGM, que permita fazer determinações de HMS em água de chuva. Relacionadas à absorção prévia de formaldeído, essas considerações são ainda preliminares.

5.5 Medições de pH e Condutividade em Água de Chuva no Período de Abril/97 a Março/98

Fez-se medidas de pH e condutividade em 51 das 100 amostras de água de chuva coletadas.

As médias das medições de condutividade, como mostra a Figura 5.12, indicam que nos meses de maior índice pluviométrico a condutividade iônica é menor, sugerindo que nesses a atmosfera estava mais “limpa”. Contrariamente ao usual, o mês de janeiro de 1998 apresentou baixo índice pluviométrico e uma atmosfera mais estável, permitindo acumulação de poluente no ar.

Figura 5.12 - Médias das medições de condutividade em amostras de água de chuva coletadas.

Os perfis da condutividade e pH em amostras de água de chuva de abril/97 a março/98 parecem relacionar-se de forma inversa, ou seja, quando o pH aumenta a condutividade diminui e vice-versa, como mostra a Figura 5.13.

Fornaro (1991), determinou a média dos valores médios mensais do pH em 4,5⁽⁸⁾. Neste trabalho, o pH médio dos valores médios mensais foi de 5,3.

A redução da acidez observada, comparando-se este trabalho com o de Fornaro, pode ser atribuído a uma diminuição na emissão de SO₂ constatada pela CETESB⁽²⁾, e também pela presença de NH₄⁺ na fase líquida da atmosfera.

Figura 5.13 - Relação pH e condutividade em amostras de água de chuva.

6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As contribuições desta dissertação distribuem-se entre o desenvolvimento de métodos analíticos para H_2O_2 , HSO_3^- e HMS e sua aplicação ao estudo da chuva coletada na Cidade Universitária, em São Paulo.

A substituição de eletrodos sólidos (Pt, Au) propostos em trabalhos anteriores para a determinação em fluxo dos analitos citados em amostras ambientais pelo eletrodo de gota pendente de mercúrio mostrou-se vantajosa por não apresentar os problemas de perda de sensibilidade, dada sua renovação fácil, rápida e reprodutível.

Dispositivo adaptador, elegante e simples, possibilitou a utilização direta de célula e eletrodos automáticos de mercúrio comerciais projetados para uso estacionário no desenvolvimento do sistema em fluxo.

Para a determinação de H_2O_2 , recorreu-se à reação de oxidação a O_2 em meio alcalino, tal como fora anteriormente com eletrodo de Pt. Mesmo sendo boa a reversibilidade do sistema e, no potencial escolhido, não sendo imprescindível a remoção do O_2 dissolvido nas soluções, conseguiu-se linha base (corrente residual) mais baixa e estável inserindo no circuito em fluxo versão simplificada de degaseificador anteriormente desenvolvido no grupo.

Para melhorar a seletividade, o recurso já usado previamente por Gutz e Klockow⁽⁴⁰⁾ de promover a destruição do analito com catalase e efetuar medidas diferenciais, funcionou perfeitamente no sistema centrado no eletrodo de mercúrio.

No novo método para HSO_3^- , foi inviável a reação de oxidação desta espécie, mas a reação de redução em meio ácido constituiu alternativa atraente, condicionada à eficiente remoção do O_2 , dada sua interferência. O já dispositivo de remoção *in-line*, mostrou-se ideal para este propósito. Para a medição diferencial seletiva, ao invés da destruição enzimática do sulfito, comprovou-se a efetividade do mascaramento com formaldeído mediante formação quantitativa de aduto, confirmando proposição de tese anterior.

Na determinação indireta de HMS, feita como anteriormente, por liberação prévia de sulfito em meio alcalino, seguida de transição em fluxo para pH relativamente baixo, capaz de evitar nova formação do aduto, conseguiu-se evitar a perda de SO_2 no degaseificador (mantido sob vácuo) mediante novo original dispositivo de dois canais, no qual o fluxo ácido só converge para o da amostra na saída, próximo ao detetor.

O limite de detecção dos três métodos amperométricos em fluxo situou-se ao redor de $0,1\mu\text{M}$, adequado portanto aos fins pretendidos, tanto quanto a frequência analítica, a repetibilidade das medidas e o pequeno consumo de amostras. Para amostras reais, as correntes residuais nas medições diferenciais foram relativamente pequenas, comprovando a inexistência de interferentes expressivos.

As aplicações dos métodos abrangeram coleta de amostras de chuva ao longo de um ano, representativas de metade da pluviosidade do período, ou seja, muito significativas do ponto de vista estatístico. Trata-se do mais longo conjunto de dados destas espécies (H_2O_2 , HSO_3^- e HMS) disponível até hoje para a megalópole de São Paulo, revelando concentrações típicas, sua variabilidade e estimativas de taxa de deposição.

A interpretação detalhada das variações observadas, especialmente no conjunto de dados para peróxido, é difícil e especulativa, sendo nítida a maior concentração no período da tarde e no meio dos eventos de chuva. A ausência sistemática de HSO_3^- , a presença generalizada de pequenas concentrações de HMS e significativas concentrações de H_2O_2 em deposições com pH entre 4,3 e 6,4, com média de 5,3 indicam excesso de oxidante, proteção de parte do S(IV) como HMS e formação limitada de ácido sulfúrico (e nítrico) ou presença concomitante de espécies alcalinas como NH_3 , trazendo o pH das chuvas para próximo da neutralidade.

Longe de ser conclusivo, este intrincado quadro revelado pelos estudos iniciais estimula uma série de perspectivas de novas pesquisas, apresentadas a seguir.

Estudos preliminares ⁽⁵⁰⁾, em paralelo a este trabalho, de identificação de alguns íons em água de chuva, notou-se que a relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ sofreu significativa alteração, provavelmente pela diminuição das emissões de SO_2 , comparado à trabalho anterior em água de chuva ⁽⁸⁾. Cabe, portanto, estudos qualitativos e quantitativos dos íons presentes na fase aquosa da atmosfera.

Também a importância dos ácidos carboxílicos (acético e fórmico), na acidez da chuva, necessita ser reavaliada, uma vez que na última década suas emissões, ou de seus precursores têm-se intensificado devido ao uso de álcool como combustível.

Os aldeídos (formaldeído e acetaldeído), figuram entre os precursores de nocivos poluentes como O_3 e PAN, faz-se necessário monitorar suas concentrações na fase gasosa e aquosa da atmosfera.

Necessário, também, é estabelecer uma correlação entre SO_2 , SO_4^{2-} , H_2O_2 e aldeídos (formaldeído-acetaldeído), na fase gasosa e aquosa.

Para tanto, é necessário adaptar criamostradores para coleta de H_2O_2 na fase gasosa, que sejam de simples manuseio e fácil confecção.

O estudo das espécies presentes na água de chuva deve ser feito aliado ao estudo dos fatores meteorológicos (direção dos ventos, índice pluviométrico, temperatura, etc.) para que se possa compreender melhor as fontes, o transporte e a remoção dos poluentes na atmosfera.

Monitorar as espécies citadas, na fase gasosa e aquosa da atmosfera, na cidade de São Paulo, em diversos pontos de amostragem para determinar as diferenças regionais e, se possível, relacioná-las com fontes de emissões específicas e com a dinâmica da atmosfera em micro escala. Posteriormente, comparar o estudo realizado na região urbana (São Paulo), com estudos realizados em sítios localizados em regiões rurais.

No que se refere a impactos ambientais, estudar mobilização do Al^{3+} (fitotóxicos) em solos expostos a deposição ácida, poderia trazer grande contribuição ao entendimento dos efeitos de acidez no ambiente.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01** - Derísio, J. C. Introdução ao controle de Poluição Ambiental, São Paulo (1992).
- 02** - CETESB Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, São Paulo (1994).
- 03** - Kowalok, M. E.; Enviromental, July - August - 1993 v35 n6 p12 (13).
- 04** - O Estado de São Paulo (1998). O fracasso da conferência de Buenos Aires. endereço eletrônico na Internet: <http://www.estado.com.br/jornal/>.
- 05** - CETESB Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, São Paulo (1995).
- 06** - Seinfeld, J. H.; Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Willey & Sons, 1986.
- 07** - Albuquerque, Y. D. T. “Nova Metodologia para Determinação Amperométrica Sequencial por Injeção em Fluxo Contínuo de H_2O_2 , HSO_3^- e Hidroxialcanosulfonato em Amostras Ambientais”. Tese de Doutorado, IQ-USP, 1993.
- 08** - Fornaro, A . “Chuva Ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Sequenciais de Deposição Úmida”. Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 1991.
- 09** - Segundo, S.M.A . “Desenvolvimento e Aplicação de Métodos para Coleta e Quantificação de Traços de Peróxido de Hidrogênio e Espécies de Enxofre (IV) de Relevância Ambiental e Tecnológica”. Tese de Doutorado, IQ-USP, 1997.

- 10 - Souza, S. R. "Ácidos Carboxílicos na Atmosfera de São Paulo. Um Estudo Analítico e Ambiental". Tese de Doutorado, IQ-USP, 1998.
- 11 - Cardoso, M. F. "Produção e Transporte de Ozônio Troposférico em Cubatão, São Paulo". Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 1997.
- 12 - Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, Wiley, New York (1986).
- 13 - Baird, N.C.; *Journal of Chemical Education*, (1995) **72**, 153-157.
- 14 - Schwartz, S.E.; *Science* (1989) **243**, 753.
- 15 - Levine, S.Z. and Schwartz, S.E.; *Atmos. Environ.* (1982) **16**, 1725.
- 16 - Galvão, P. Chuva Ácida: Estudo de Caso no Campus USP/SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências - USP, 1996.
- 17 - Charlson, R.J. and Rhode, H.; *Nature* (1982) **295**, 683.
- 18 - Gaffney, J.C.; Streit, G.E.; Spall, W.D. and Hall, J.H.; *Environ. Sci. Technol.* (1987) **21**, 519.
- 19 - Cardoso, A. e Pitombo, L.R.M.; *Química Nova* (1992) **15**, 219.
- 20 - Calvert, J.G.; Su, F.; Bottenheim, J.W. and Strausz, O. P.; *Atmos. Environ.* (1978) **12**, 197.
- 21 - Stockwell, W.R. and Calvert, J.G.; *Atmos. Environ.* (1983) **17**, 2231.
- 22 - Acid Rain - A Review of the Phenomenon in the EEC and Europe, A report prepared for the Commission of the European Communities, directorate-General for Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety by Environmental Resources Limited, Graham & Trotman Limited, London SW1V 2EM UK, 1983.
- 23 - Beilke, S.; Gravenhorst, G.; *Atmos. Environ.* (1978) **12**, 231.

- 24 - Penket, S.A .; Jones, B.M.R.; Brice, K.A . and Eggleton, A .E.J.; *Atmos. Environ.* (1979) **13**, 123.
- 25 - Martin, L.R. and Damschen, D.E.; *Atmos. Environ.* (1981) **15**, 1615.
- 26 - Schwartz; S.E. and Freiberg, J.E.; *Atmos. Environ.* (1981) **15**, 1145.
- 27 - Hoffman, M.R. and Edwards, J.O.; *Phis. Chem.* (1975) **79**, 2096.
- Stockwell, W.R. and Calvert, J.G.; *Atmos. Environ.* (1983) **17**, 2231.
- 28 - Dasgupta, P.K.; *Atmos. Environ.* (1980) **14**, 272.
- 29 - McArdle, J.V. and Hoffman, M.R.; *J. Phys. Chem.* (1983) **87** , 5425.
- 30 - Barrie, L.A ., Na Improved Model of Reversible SO₂ - Washout by Rain, *Atmos. Environ.*, **12**: 407 - 412, 1978.
- 31 - Waldmann, J.M.; Munger, W.; Jacob, D.J.; Flagan, R.C.; Morgan, J.J. and Hoffmann, M.R.; *Science* (1982) **218**, 677.
- 32 - Munger, J.W.; Jacob, D.J. and Hoffmann, M.R.; *J. Atmos. Chem.* (1984) **1**, 335.
- 33 - Munger, J.W.; Jacob, D.J.; Waldman, J.W. and Hoffmann, M.R.; *J. Geophys.Res.* (1983) **88**, 5109.
- 34 - Olson, T.M. and Hoffmann, M.R.; *Atmos. Environ.* (1989) **23**, 985.
- 35 - Warnek, P.; *J. Atmos. Chem.* (1989) **8**, 99.
- 36 - Rebouças, A. C. Panoramas da Degradação do Ar, da Água doce e da Terra no Brasil. IEA/USP - São Paulo, Academia Brasileira de Ciências - Rio de Janeiro (1997).
- 37 - INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Endereço eletrônico <http://www.inpe.br/>.
- 38 - O Estado de São Paulo (1998). Pesquisa da USP relaciona mortes e poluição. Endereço eletrônico: <http://www.estado.com.br/jornal/>.

- 39 - CETESB Operação Rodízio - São Paulo (1997).
- 40 - Gutz, I.G.R.; Klockow, D. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989, **335**, 919-923.
- 41 - Valdés, J.; Gutz, I.G.R.; Klockow, D., *Ing. Cienc. Quim.*, 1995, **15**(2), 35-38.
- 42 - Tanimoto, Y.D.; Gutz, I.G.R.; *Res. VI Enc. Nac. Quím. Anal.*, Araraquara, 1991, p.199.
- 43 - Cramer, C. "Amperometrische Detektion von H_2O_2 , $H_3COHOOH$ und H_3COOCH_3OH nebeneinander in wässrigen Lösungen". Tese de Doutorado, Universität Dortmund, 1995.
- 44 - Pedrotti, J.; Angnes, L.; Gutz, I.G.R., *Anal. Chim. Acta* 1994, **298**, 393.
- 45 - Heyrovsky, J. and Kuta, J. Principles of Polarography, Academic Press, New York (1996).
- 46 - Observações de Superfícies efetuadas na Estação Meteorológica. Departamento de Ciências. IAG-USP, 1997.
- 47 - Yamashita, T.; Sakugawa, H.; Fujiwara, K., *Nippon Kagaku Karishi* (12) 1127-1133 DEC 1994.
- 48 - Willey, J. D.; Kieber, R. J.; Lancaster, R. D., *Journal of Atmospheric Chemistry* 25: (2) 149-165 OCT 1996.
- 49 - Jacob, P.; Klockow, D., *Journal of Atmospheric Chemistry* 15(3-4) 353-360 NOV 1992.
- 50 - Rocha, F.R.; Gutz, I.G.R.; Silva, J.A .F.; Lago, C.R. Determination of Ions Derived From Rainwater Samples By Capillary Electrophoresis Using Oscillometric Detection. 4th Latin-American Symposium on Biomedical, Biopharmaceutical, and Industrial Applications of Capillary Electrophoresis, 1998, São Paulo.