

CONSTRUÇÃO DE AMOSTRADOR PASSIVO DE BAIXO CUSTO PARA DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO

Wanessa R. Melchert e Arnaldo A. Cardoso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Recebido em 16/8/04; aceito em 29/6/05; publicado na web em 3/2/06

A LOW-COST PASSIVE SAMPLER FOR MONITORING NITROGEN DIOXIDE IN AIR. A new passive sampling system for monitoring NO₂ in air has been developed to measure gas concentrations in indoor and outdoor air. The sampler is inexpensive, and easy to construct and operate. Nitrogen dioxide forms a derivative after reaction with a filter coated with triethanolamine and ethyleneglycol. The nitrogen dioxide derivative is extracted from the filter, and the concentration is determined by colorimetry. To test the sampler for measuring ambient level nitrogen dioxide, measurements were carried out inside homes and in a range of workplace environments.

Keywords: passive sampler; gaseous air pollutants; nitrogen dioxide.

INTRODUÇÃO

A determinação de compostos gasosos na atmosfera faz-se necessária em diversos estudos ambientais. Em alguns destes estudos, muitas vezes é suficiente o conhecimento da concentração média do composto ao longo de um período de tempo. É o caso da determinação da qualidade do ar em ambiente de trabalho ao longo do dia ou da necessidade de mapear uma cidade em busca da região onde a concentração de um determinado poluente é maior. Nestes casos, os amostradores passivos têm sido utilizados com vantagens com relação às técnicas ativas convencionais¹⁻³ já que estes são simples de montar e operar, de custo reduzido (por não necessitarem de fontes de energia e bombas de amostragem) e não dependerem de calibrações contínuas. Além destas qualidades operacionais, o uso destes amostradores em ambientes fechados, na maioria das vezes passa despercebido aos usuários já que eles possuem dimensões pequenas e não emitem ruído, portanto, não interferem nas atividades diárias.

Os amostradores passivos foram inicialmente utilizados em monitoramentos de espécies químicas que contaminam ambientes fechados de trabalho, porém com uma certa frequência já são utilizados para monitorar gases e vapores em baixas concentrações em ambientes abertos. A literatura descreve vários usos possíveis e diferentes tipos de amostradores passivos para NO₂ e SO₂¹⁻⁹.

Amostradores ativos utilizam um mecanismo de aspiração para forçar o ar a passar pelo amostrador. Os amostradores passivos são assim conhecidos porque a coleta das moléculas do gás de interesse presente na atmosfera é governada pelo fenômeno de difusão e/ou permeação molecular. A difusão molecular é resultante do movimento casual das moléculas, que ocorre no meio onde o gás se encontra estagnado. Como consequência deste movimento molecular, existe uma tendência natural dos gases de ocuparem com a mesma concentração o volume do recipiente em que ele se encontra. Baseado neste princípio, podemos afirmar que um frasco vazio e aberto que foi levado para uma sala terá no seu interior, após certo tempo, a mesma composição da atmosfera local. A permeação molecular ocorre quando moléculas gasosas em conta-

to com uma superfície tendem a se interpenetrar para o seu interior, através de seus poros. Diferentes fenômenos físicos são responsáveis pela taxa de permeação, como solubilidade do gás no material, porosidade do material e pressão parcial do gás. Um balão plástico cheio de gás hidrogênio perde o gás interior pela permeação do hidrogênio através da película plástica.

No amostrador passivo aqui descrito, a coleta do gás é feita por difusão gasosa. A amostragem passiva, neste caso, é principalmente baseada no fluxo resultante da difusão molecular da espécie de interesse para o interior de um frasco com a forma de um tubo cilíndrico, o qual possui na parte inferior um material sorvente que coleta eficientemente o componente de interesse. O fluxo molecular unidimensional resultante da difusão de um gás A, dentro de um cilindro contendo um gás estagnado B, é governado pela primeira Lei de Fick³

$$F_A = -D_{AB} (dC_A / dz) \quad (1)$$

onde, F_A = fluxo do gás A (mol cm⁻² s⁻¹), D_{AB} = coeficiente de difusão do gás A no gás B (cm² s⁻¹), C_A = concentração do gás A no gás B (mol cm⁻³) e z = comprimento do caminho de difusão ou comprimento do tubo (cm).

A quantidade do gás transferido (Q_A , mol) em t segundos por um cilindro de raio r pode ser descrito pela Equação:

$$Q_A = F_A (\pi r^2) t \quad (2)$$

Então, pode-se integrar e substituir a Equação (1) em (2) para se chegar à equação de transferência de massa do gás A (mol) presente no ambiente para o interior de um tubo cilíndrico de amostragem de comprimento z ,

$$Q_A = [-D_{AB} (C_A - C_{0,A}) \pi r^2 t] / z \quad (3)$$

onde, $(C_A - C_{0,A})$ é o gradiente de concentração do gás A no interior do tubo de comprimento z , sendo que C_A é a concentração do gás A no ambiente e $C_{0,A}$ a concentração do gás A na extremidade oposta, junto à superfície sorvente. Como o material sorvente deve ser eficiente, isto é coletar todo o gás A, então $C_{0,A}$ pode ser considerado

*e-mail: acardoso@iq.unesp.br

zero. Particularmente para a difusão de NO_2 em ar, o coeficiente de difusão é tabelado¹⁰ em $0,1361 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e a Equação (3) pode ser escrita como

$$Q = (-0,1361 C \pi r^2 t) / z \quad (4)$$

A Equação 4 permite conhecer a concentração média de NO_2 no ambiente desde que se conheçam as dimensões do amostrador passivo, o tempo de amostragem e a quantidade em mol do NO_2 coletado pelo amostrador.

Apresentamos aqui uma proposta de construção de um amostrador passivo de baixo custo e feito com materiais de uso comum. Esses amostradores foram testados em estudos sobre a distribuição da concentração de NO_2 em atmosfera de ambientes fechados e abertos da cidade de Araraquara/SP.

PARTE EXPERIMENTAL

Construção do corpo do amostrador passivo

Para confecção do amostrador passivo foi utilizado o corpo de um tubo de cola em bastão vendido no comércio local ($z = 6 \text{ cm}$ de comprimento e $d = 1,7 \text{ cm}$ de diâmetro), conservada sua tampa móvel e retirada sua tampa inferior, onde se encontrava fixado o bastão de cola (Figura 1). A superfície inerte para ser impregnada com o sorvente de NO_2 foi confeccionada com tela plástica retirada de uma pequena peneira de cozinha (malha fina). Utilizou-se uma tela de malha fina de algodão, comprada no comércio local como tule, para recobrimento da parte superior do amostrador para evitar entrada de insetos, folhas e outras partículas maiores.

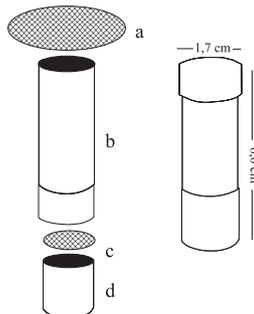


Figura 1. Esquema do amostrador passivo desmontado: a) tela de algodão; b) corpo do amostrador; c) tela plástica; d) tampa inferior. Ao lado um amostrador montado pronto para ser utilizado

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água purificada em sistemas de purificação Milli-Q (18 $\text{M}\Omega\text{cm}$) (Millipore, USA).

A solução de trietanolamina absorvente para NO_2 utilizada foi proposta por Ugucione e colaboradores¹¹, que se mostrou adequada para coletar o composto sobre colunas de C-18.

Solução absorvente de trietanolamina: tomou-se 11 mL de trietanolamina, 3,5 mL de etilenoglicol e 25 mL de acetona e completou-se o volume até 100 mL com água deionizada.

Para determinação do NO_2 coletado foi utilizado o método clássico de Griess-Saltzman¹², amplamente utilizado para medidas calorimétricas de NO_2 .

Reagente de Griess Saltzman: dissolveu-se 5 g de ácido sulfanílico em aproximadamente 800 mL de água deionizada con-

tendo 140 mL de ácido acético glacial. Um pequeno aquecimento pode ser necessário para acelerar o processo de dissolução. A esta mistura adicionou-se 20 mL de solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina 0,1% e diluiu-se para 1 L. Guardou-se esta solução em frasco âmbar no refrigerador. É conveniente retirar a solução do refrigerador com tempo suficiente para sua ambientação antes do uso.

Solução estoque de N-(1-naftil)-etilenodiamina diidrocloreto (solução 0,1%): dissolveu-se 0,1 g desse reagente em 100 mL de água deionizada. Guardou-se a solução em frasco âmbar no refrigerador.

Solução estoque de nitrito de sódio: 2,030 g de NaNO_2 foi diluído com água e o volume final completado até 1 L de água. Esta solução é estável por um ano, armazenada em frasco escuro e na geladeira. Tomando-se 10,0 mL da solução estoque e diluindo-se até 1 L com água, chega-se a uma solução que cada 1 mL tomado produz cor equivalente a $2,9 \cdot 10^{-7}$ mol de nitrito ou 10,0 μL de gás NO_2 (25 °C). Esta equivalência é baseada na observação empírica que 0,72 mol de nitrito produz a coloração equivalente a 1 mol de NO_2 ¹². A solução precisa ser preparada no momento do uso.

Preparo do amostrador passivo

Primeiramente, cada uma das partes do amostrador foi lavada com detergente (Extran, Merk) e água deionizada. Posteriormente são lavadas com $\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e novamente lavada com água deionizada. Após a secagem, foi adicionado 20 μL da solução absorvente [trietanolamina 11% (v/v)] sobre a tela plástica e esta inserida dentro da tampa inferior. A parte superior do amostrador foi recoberta com tela de malha fina de algodão. O amostrador foi guardado e transportado em frasco com tampa. As amostragens foram feitas em paralelo com três amostradores próximos e no mesmo ambiente para garantir condições idênticas de amostragem. Para isto, os amostradores foram fixos com fita adesiva em suporte de isopor e este fixado sobre uma superfície plana no local de amostragem. Os amostradores foram expostos por um período de 3 dias em local apropriado para a amostragem, evitando correntes de ar e locais onde possam sofrer com esbarrões.

Determinação do NO_2 coletado

Depois de terminada a amostragem, a dessorção do NO_2 sorvido foi realizada com auxílio de um funil de vidro e utilizando uma seringa com 5 mL de solução aquosa de metanol 5% (v/v), conforme ilustra a Figura 2.

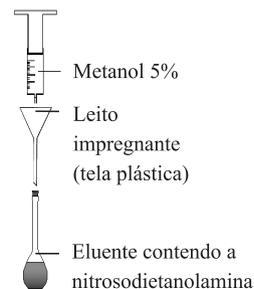


Figura 2. Esquema da dessorção do NO_2

A solução eluída foi recolhida em balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com o reagente de Griess-Saltzman. A reação que ocorre entre o ácido sulfanílico e o NO_2 forma um diazo composto que, na presença de cloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina, forma um corante vermelho violeta que absorve em comprimento de onda de 540 nm ¹³.

Para efetuar as medidas espectrofotométricas esperou-se cerca de 15 min, para que a reação fosse completada. As medidas foram feitas no espectrofotômetro Hitachi U-2000, cubetas de vidro com comprimento óptico de 1,0 cm e comprimento de onda de 540 nm. Para as medidas foi usado como branco o próprio reagente de Griess-Saltzman.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para construção da curva analítica de calibração, foram feitas medidas de absorbância de solução diluída de nitrito de sódio de concentração conhecida. A curva analítica de calibração mostrou ser linear dentro da faixa de nitrito utilizada. Utilizando-se a razão de equivalência empírica entre nitrito e dióxido de nitrogênio, a faixa da quantidade de dióxido de nitrogênio para construção da curva de calibração variou de 18,9 a 152 $\mu\text{g NO}_2 \text{ L}^{-1}$ (0,4 a 3,3 $\mu\text{mol NO}_2 \text{ L}^{-1}$) e a curva obtida pode ser expressa pela Equação:

$$A = 21,3 \times 10^{-4} + 3,45 \times 10^{-2} [\text{NO}_2] \quad (5)$$

onde $[\text{NO}_2]$ é concentração de dióxido de nitrogênio em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os amostradores passivos, construídos conforme a indicação anterior, foram utilizados para avaliar a concentração de dióxido de nitrogênio em ambientes fechados (cozinha de hospital) e abertos (região central da cidade de Araraquara)^{14,15}. Para avaliar a repetibilidade dos resultados dois conjuntos de quatro amostradores foram colocados em uma cozinha industrial. O primeiro conjunto recoberto com tela de malha fina de algodão (T_1) e o segundo, com um pedaço de fita de Teflon (T_2). Após a amostragem os amostradores passivos foram levados ao laboratório e faz-se a determinação da quantidade de mol de dióxido de nitrogênio presente nos filtros. Os seguintes valores foram medidos: $(2,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-8} \text{ mol NO}_2$ para T_1 e $(1,60 \pm 0,38) \cdot 10^{-8} \text{ mol NO}_2$ para T_2 . Os resultados mostram que os amostradores recobertos com tela de malha fina de algodão (T_1) coletam o dióxido de nitrogênio com maior eficiência e com maior precisão, assim optamos por este modelo para nossos futuros experimentos. Na seqüência, alguns experimentos foram feitos em paralelo usando medidas ativas, com o uso de cartuchos de C-18 impregnados com trietanolamina¹¹ e os amostradores passivos. A comparação destas medidas deve ser feita com restrição, já que a concentração do dióxido de nitrogênio varia muito ao longo do dia¹¹ e cada tipo de amostrador, pela sua característica, foi utilizado com tempo de amostragem significativamente diferente. Os resultados mostraram correlação positiva para as médias de dióxido de nitrogênio coletadas pelos amostradores ativos e as obtidas com o uso de amostradores passivos.

Para apresentar um exemplo do potencial de uso do amostrador passivo, avaliamos a concentração média de NO_2 em uma cozinha de hospital, com objetivo de conhecer a exposição dos trabalhadores ao gás durante seu trabalho¹⁵ (Figura 3). Neste experimento foram colocados três amostradores na cozinha e três em ambiente aberto próximo ao local. Entre outras informações, pudemos constatar que o ambiente da cozinha possui uma concentração média quatro vezes maior de NO_2 , que a concentração do gás no ambiente externo, mostrando que a queima do gás de cozinha é uma fonte significativa de NO_2 para o ambiente. Avaliações feitas sobre a capacidade pulmonar de cozinheiros e grupos de controle sugeriram a perda de cerca de 2% da capacidade pulmonar a cada cinco anos de trabalho no ambiente¹⁵. Experimentos semelhantes mostraram a

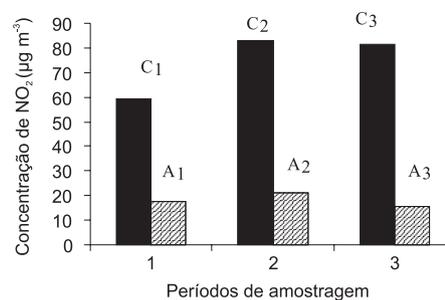


Figura 3. Concentração de NO_2 em ambientes fechado (C, cozinha industrial) e aberto (A). Períodos de amostragem são 1) 26/08 – 29/08/02; 2) 17/09 – 20/09/2002 e 3) 30/09 – 03/10/2002

importância do uso de exaustores e ventilação para diminuir a concentração de NO_2 encontrado no ambiente e, portanto, melhorar a qualidade do ar. Estas aplicações são apenas exemplos do uso possível para o amostrador em estudos ambientais e certamente muitos outros podem ser feitos com o uso do amostrador descrito aqui.

CONCLUSÃO

O amostrador passivo descrito aqui é uma alternativa para quantificação de NO_2 em diversos ambientes. É prático, de fácil construção, de baixo custo, além de requerer equipamentos básicos de um laboratório de química e tratamento mínimo das amostras. O potencial para aplicação é amplo, já que pode ser utilizado para reconhecer ambientes poluídos diversos. O inconveniente é que os resultados são referentes a um período longo de amostragem o que não permite o reconhecimento de possíveis picos de emissão.

AGRADECIMENTOS

W. R. Melchert agradece bolsa FAPESP concedida para desenvolvimento do projeto. A. A. Cardoso agradece auxílio financeiro do CNPq para desenvolvimento do projeto.

REFERÊNCIAS

- Navas, M. J.; Jiménez, A. M.; Galán, A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3603.
- Cruz, L. P. D.; Campos, V. P.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 406.
- Krupta, S. V.; Legge, A. H.; *Environ. Pollut.* **2000**, *107*, 31.
- Levin, J.; Lindahl, R.; Andersson, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 1273.
- Brown, R. H.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1407.
- Krochmal, D.; Kalina, A.; *Environ. Pollut.* **1997**, *96*, 401.
- Levin, J.; Lindahl, R.; *Analyst* **1994**, *119*, 79.
- Santis, F. D.; Allegrini, I.; Fazio, M. C.; Pasella, D.; Pierda, R.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *346*, 127.
- Feigley, C. E.; Riley, T. D.; Underhill, D. W.; Vaden, K. I.; *Talanta* **1994**, *41*, 2003.
- Massman, J. W.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1111.
- Ugucione, C.; Gomes Neto, J. A.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 353.
- Saltzman, B. E.; *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1949.
- Lodge Jr, J. P.; *Methods of air sampling and analysis*, 3rd ed., Michigan, 1998.
- Melchert, W. R.; Cardoso, A. A.; *Resumos do 2º Encontro Nacional de Química Ambiental*, Brasília, Brasil, 2003.
- Arbex, M. A.; Cardoso, A. A.; Melchert, W. R.; Negrini, Lin, C. A.; Pereira, L. A.; Martins L. C.; Braga A. L.; Saldiva P. H.; *Epidemiology* **2004**, *15*, s162.