

Arnaldo A. Cardoso, Elisabete A. Pereira e Júlio C. Rocha

Instituto de Química de Araraquara - UNESP - CP 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 20/11/96; aceito em 10/10/97

**LIQUID DROPLET: A PROPOSAL FOR SAMPLING AND ANALYSIS OF TRACE GAS IN THE ATMOSPHERE.** In the present paper, we report on the analytical use of a dynamic droplet based gas collection and an analysis system. A droplet formed at the tip of a tube represents a sampling approach that provides an indefinitely renewable surface and uses very little reagent. Sample gas flows past the droplet at a low flow rate. After the gas was sampled, the analysis can be carried out by different methodologies. The feasibility of the sensor is demonstrated by continuous determination of gaseous as: NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>.

**Keywords:** gases analysis; air analysis; gases sampling.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem aumentado a demanda por técnicas de monitoramento de traços constituintes da atmosfera que sejam exatas, confiáveis, economicamente viáveis e fáceis de operar. Este fato resulta não somente da crescente preocupação com a qualidade do meio ambiente, mas também porque a poluição ambiental é uma questão global. Em acréscimo, o número dos compostos que precisam ser monitorados tem aumentado muito, não só porque novos compostos tem sido introduzidos no ambiente, mas também porque, muitos compostos aparentemente inofensivos no passado são agora reconhecidos como agressores do ambiente<sup>1</sup>. Em resposta a essas necessidades um número cada vez maior de métodos de análises de gases e vapores no ar tem sido apresentados<sup>2-5</sup>.

A análise de componentes traços da atmosfera tem como problema geral a presença de contaminantes em baixa concentração dispersos em uma matriz extremamente complexa sob o ponto de vista físico e químico. Como consequência direta deste problema, existem poucos métodos diretos de análise que sejam suficientemente sensíveis e seletivos. Assim, a preconcentração na fase de amostragem é uma resposta que se tem dado para o problema, porque usualmente se concentra a espécie de interesse em uma matriz mais conveniente de se trabalhar no laboratório. A importância da preconcentração em análises de ar é tal que concorre com a determinação analítica como responsável pela repetibilidade e exatidão dos resultados finais. Um problema crítico que acompanha a amostragem de gases é a adsorção da espécie contaminante nas paredes do recipiente de amostragem<sup>6</sup>. Quanto menor a concentração do gás amostrado maior será a perda relativa por adsorção. Deve-se, portanto, buscar o tipo de material para confeccionar o frasco de amostragem que resulte na menor interação entre o gás amostrado e as paredes do recipiente. Também é importante o tratamento que a amostra recebe. Como regra geral, sempre que se aumenta o número de etapas entre a amostragem e a determinação aumenta-se o erro final<sup>7</sup>.

A preconcentração de gases e vapores tem sido feita empregando-se frascos borbulhadores contendo soluções absorventes (impingers), tubos contendo sorventes sólidos (p.e., carvão ativo, sílica gel, Tenax, leitos impregnados e criamostradores, onde a espécie de interesse é coletada em temperatura abaixo do seu ponto de ebulição<sup>8,9</sup>. Limitações, tais como, secagem da solução absorvente, dependência da geometria de construção do impinger, eficiência de sorção/desorção de tubos sorventes

e condensação de vapor de água, são sempre citadas como desvantagens do uso de cada técnica<sup>8</sup>.

Dentro deste contexto, desenvolver uma metodologia analítica que amplie a disponibilidade de métodos analíticos e que satisfaça a demanda dos diferentes monitoramentos é uma expectativa da química analítica. Este trabalho descreve uma nova proposta para se coletar e analisar gases traços do ar, diretamente em uma gota de solução, que pode ser uma alternativa para minimizar alguns dos inconvenientes das técnicas usuais de preconcentração e posterior análise.

## 2. ABSORÇÃO DE GASES POR GOTAS DE SOLUÇÕES

É de senso comum que a água da chuva limpa a atmosfera, sendo este um dos processos mais importantes de remoção de poluentes da atmosfera (rainout). Esta propriedade que é responsável pelo efeito conhecido como "chuva ácida", é também amplamente utilizada para reconhecer indiretamente a presença de diferentes espécies químicas na atmosfera. Neste caso, a facilidade da amostragem da água de chuva permite a avaliação de alguns componentes traços da atmosfera, o que é uma grande vantagem sobre outros métodos de amostragens destes componentes na atmosfera.

A dissolução de gases em gotas de água depende de alguns fatores, dentre os quais um dos mais importantes é a afinidade do gás pela água, geralmente relacionado com a sua solubilidade em água. O equilíbrio entre a fase gasosa e a líquida pode ser descrito pela lei de Henry<sup>10</sup>:

$$[C] = K * P$$

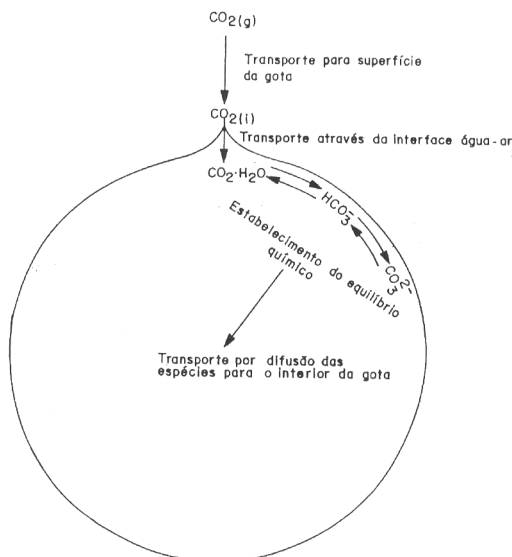
onde [C] é a concentração do gás dissolvido na fase líquida (mol.L<sup>-1</sup>); P é a pressão parcial do gás C na fase gasosa (atm); e K é a constante da lei de Henry (atm<sup>-1</sup>.mol.L<sup>-1</sup>). A tabela 1 apresenta alguns valores para a constante de Henry<sup>11</sup>. Os gases solúveis em água apresentam valores altos para a constante da lei de Henry (aproximadamente 10<sup>5</sup> atm<sup>-1</sup>.mol.L<sup>-1</sup>) e gases pouco solúveis em água apresentam valores baixos para a mesma constante (aproximadamente atm<sup>-1</sup>.mol.L<sup>-1</sup>). Os valores de concentração estimados pela lei de Henry, nem sempre correspondem aos alcançados no seio da gota, já que reações no interior da gota podem consumir o gás dissolvido. A capacidade de absorção de gás também depende de outros fatores, como a temperatura que afeta diretamente a velocidade de reação e inversamente a solubilidade

do gás e de outras substâncias solúveis previamente dissolvidas que podem diminuir a solubilidade do gás (efeito salting out). A figura 1 mostra um possível modelo para absorção do gás carbônico por uma gota de água de chuva. Discussões mais detalhadas sobre o fenômeno de absorção de gases por gotas são apresentadas por Schwartz e Freiberg<sup>12</sup> e Seinfeld<sup>13</sup>.

**Tabela 1.** Constante de Henry de alguns gases dissolvidos em água à 25°C<sup>11</sup>.

Gás	K(mol.L <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> )
O <sub>2</sub>	1,3x10 <sup>-3</sup>
NO	1,9x10 <sup>-3</sup>
NO <sub>2</sub>	1x10 <sup>-2</sup>
O <sub>3</sub>	1,3x10 <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub>	3,4x10 <sup>-2</sup>
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	0,56
SO <sub>2</sub>	1,24
NH <sub>3</sub>	62
H <sub>2</sub> CO	6,3x10 <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	(0,7-1,0)x10 <sup>5</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	6,9x10 <sup>4</sup>
HNO <sub>3</sub>	2,1x10 <sup>5</sup>

(a) valores diferentes encontrados em experimentos diferentes.



**Figura 1.** Modelo para absorção de CO<sub>2</sub> em uma gota de água de chuva.

É preciso considerar que na superfície de uma gota existe também um movimento de saída de moléculas do líquido para o meio gasoso, que nada mais é do que o processo natural de evaporação. Esse contrafluxo, passa a ser uma barreira à entrada de partículas que poderiam também se agregar à gota. Assim, o processo da evaporação favorece a absorção gasosa em relação a absorção de partículas<sup>14</sup>. Esta seletividade relativa é conveniente, já que o componente gasoso de interesse muitas vezes está presente tanto na fase gasosa como agregado a partículas, e a sua discriminação pode ter consequências ambientais relevantes.

### 3. UTILIZAÇÃO DE GOTAS EM AMOSTRAGENS E ANÁLISES DE GASES

Tendo-se em conta que alguns gases podem ser facilmente incorporados a gotículas de água, foi recentemente proposta a utilização de gotas para amostrar gases solúveis<sup>15</sup>. Neste trabalho

a amônia gasosa (NH<sub>3</sub>) foi amostrada em uma gota de solução de ácido sulfúrico, com 2,25 µL de volume, que foi formada na ponta de um capilar. Após a amostragem, a gota foi aspirada para dentro do capilar e convenientemente tratada e analisada por colorimetria.

Experimentos desenvolvidos posteriormente<sup>16</sup>, mostraram que é possível simplificar este sistema e fazer a leitura colorimétrica diretamente na gota. Neste experimento, para formar cada gota usou-se uma solução do reagente de Griess-Saltzman<sup>17</sup> que reage seletivamente com dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) produzindo um composto róseo (λ<sub>máx</sub> 550 nm). Para se fazer a leitura direta da variação da cor da gota construiu-se um sensor fotossensível diretamente dentro da gota. Isto foi feito montando-se um gerador de gotas entre o espaço criado quando as bordas de dois tubos de Teflon e duas pontas de fibra ótica se tocam (figura 2). A luz emitida pela fonte (LED com λ<sub>máx</sub> 555nm) foi levada para a gota através da fibra ótica F1. A luz transmitida foi recebida pela extremidade da outra fibra ótica F2, que conduzia o sinal ao fotodiodo. Um dos tubos de Teflon era usado para transportar a solução desde um bquer até o ponto gerador da gota, enquanto o outro tubo apenas servia de anteparo para a gota, tendo a outra extremidade lacrada. O fluxo da solução que escoava por gravidade era controlado por uma válvula solenóide que possibilitava cortá-lo em qualquer instante, o que permitia se trabalhar com o volume de gota mais conveniente. Depois de formada a gota de solução absorvente, fechava-se a válvula solenóide, mantendo-se a gota fixa e pendente. Passava-se então sobre a gota o ar contendo como contaminante o dióxido de nitrogênio. Dos gases incorporados à gota, apenas o dióxido de nitrogênio reage com a solução, formando a espécie colorida. A diferença entre a absorbância da gota antes da passagem do gás e a absorbância da gota quando o corante foi formado é proporcional à concentração do dióxido de nitrogênio amostrado. Os resultados mostram-se dependentes do volume da gota formada, da vazão com que o gás é amostrado e da umidade relativa do ar amostrado. Controlando-se estes fatores, é possível fazer análises de dióxido de nitrogênio com concentrações no ar variando de 61-191 µg.m<sup>-3</sup> (30-95 ppb) com amostragens de 5 minutos e fluxo de 0.13 L.min<sup>-1</sup> (figura 3). A dificuldade de gerar a gota sempre em um mesmo ponto foi um inconveniente superado, colocando-se uma guia de metal em forma de U, entre os tubos de Teflon e as pontas das fibras óticas. Outro inconveniente não superado neste primeiro experimento foi a instabilidade da gota, que por falta de melhor sustentação era sensível a pequenos balanços externos ao equipamento. Este problema foi solucionado com um novo desenho para o gerador de gota<sup>18</sup>. Este modelo para gerador de gotas foi construído cortando-se um pequeno tubo plástico longitudinalmente formando um semicírculo. As fibras óticas foram fixadas em cada uma das bordas e acoplou-se um fino tubo de Teflon na sua parte superior para fazer o transporte da solução geradora da gota (figura 4). O arranjo também foi testado com o reagente de Griess-Saltzman e seu comportamento avaliado. A influência do fluxo de amostragem mostrou ser menor que no modelo inicial. O novo sistema gerador de gota repetiu um bom comportamento para medidas de dióxido de nitrogênio em dezenas de partes por bilhão no ar, além de mostrar que é possível fazer uma nova determinação a cada 8 minutos (praticamente o tempo necessário para o desenvolvimento da cor).

A fluorescência também pode ser usada em determinações analíticas dentro da gota. O conhecido procedimento para determinação de sulfeto de hidrogênio que se baseia na diminuição da fluorescência (quenching) de uma solução de fluoresceína de mercúrio II<sup>19</sup>, foi adaptado para ocorrer em uma gota de solução. Neste arranjo<sup>20</sup> uma solução alcalina de fluoresceína de mercúrio II vai formar na ponta de um tubo de Teflon uma pequena gota para coletar e posteriormente determinar sulfeto de hidrogênio. Uma fibra ótica colocada dentro deste tubo de

Teflon transporta a luz de excitação ( $\lambda_{\max}$  495 nm) proveniente de uma fonte, para o interior da gota da solução. Um fotodiodo com filtro seletivo permitindo a leitura da luz com  $\lambda_{\max}$  530 nm foi colocado a 90 graus em relação ao tubo formador da gota (figura 5). Formada a gota, o fotodiodo lê inicialmente o sinal da fluorescência da solução de fluoresceína de mercúrio II. Após a passagem da amostra gasosa contendo sulfeto de hidrogênio sobre a gota, ocorre o decréscimo da fluorescência, resultado da reação entre a fluoresceína de mercúrio II e o sulfeto de hidrogênio. O arranjo em questão pode avaliar sulfeto de hidrogênio em concentrações entre 20 e 150  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  no ar (cerca 15 até 100 ppb) com amostragens de 2 minutos e com tempo total de análise inferior a 5 minutos. A oxidação do sulfeto amostrado por oxidantes presentes no ar atmosférico é uma das principais fontes de erro comum às diferentes metodologias de análises de sulfeto de hidrogênio no ar<sup>21</sup>. Com a utilização da gota suspensa, o intervalo entre amostragem e análise é relativamente curto, e não ocorre oxidação do sulfeto em grandeza significativa para interferir nos resultados. Avaliações sobre interferência de oxidantes mostraram que se pode analisar 50 ppb de sulfeto de hidrogênio em presença de 130 ppb de dióxido de nitrogênio.

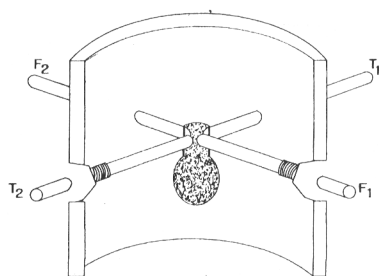


Figura 2. Esquema do sistema de formação de gota suspensa. F1 e F2 fibras ópticas e T1 e T2 tubos de teflon. O conjunto está fixado em um tubo de Plexiglas (desenho não está em escala).

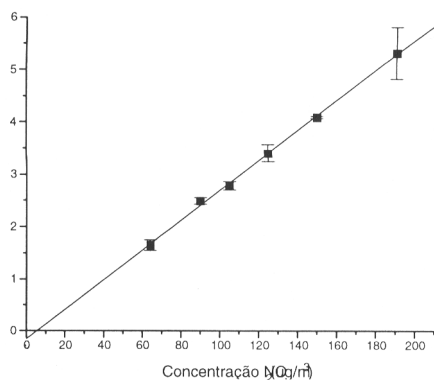


Figura 3. Curva de calibração para  $\text{NO}_2$  (64 - 91  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

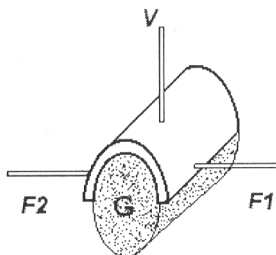


Figura 4. Esquema do gerador de gotas, montado em um semicilindro de plástico. F1 e F2 fibras ópticas, V tubo de transporte de solução e G gota (desenho não está em escala).

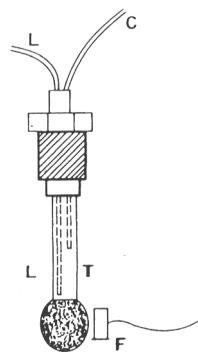


Figura 5. Esquema do sistema gerador de gotas, para coleta e análise de  $\text{H}_2\text{S}$  por fluorescência. T tubo gerador de gota, L fibra óptica que leva a luz de excitação à gota, C tubo de Teflon para transporte de solução e F fotodiodo (desenho não está em escala).

Todos os experimentos citados acima tem em comum uma gota estática no momento da amostragem e análise, isto é, o gotejamento foi interrompido e a gota está suspensa com um volume fixo. Alternativamente é possível, quando a reação é de cinética rápida, fazer o processo de amostragem e análise durante um gotejamento contínuo. Liu e Dasgupta<sup>22</sup>, usaram solução de tetrametilbenzidina para coletar e analisar gás cloro presente como contaminante do ar atmosférico. A solução reagente em contato com o cloro adquire uma coloração amarelada. Nesta montagem a solução goteja na ponta de um tubo de Teflon colocado na vertical. Um sensor utilizando um LED com fonte de luz e um fotodiodo são colocados transversalmente ao ponto onde a gota é formada. A luz direcionada a partir do LED atravessa o centro da gota e atinge o fotodiodo. A amostra de gás cloro é passada sobre a gota enquanto ela está se formando. A diferença entre o sinal de absorbância quando a gota se forma em meio de ar limpo e em meio de gás cloro é proporcional à concentração do cloro. Como o sinal depende do volume da gota, é necessário que a leitura seja feita sempre no mesmo volume de gota, que é facilmente reconhecido estabelecendo-se o período de gotejamento e a vazão de solução geradora da gota. Para uma concentração 2.85  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (900 ppb) em gás cloro o desvio padrão relativo é de 1.2%.

## CONCLUSÃO

A utilização de gotas de solução para a coleta e análise de gases traços do ar mostram uma versatilidade bastante grande para as diversas aplicações analíticas. Além da capacidade de uma gota absorver gases, outra grande vantagem é que a dinâmica da formação de gotas é um processo que ocorre com repetibilidade, sendo que o volume da gota pode ser previsto conforme sugerido em estudos do século passado<sup>23</sup>. Por outro lado, as medidas revelaram-se dependentes da umidade relativa do ar no momento da amostragem. Este inconveniente pode ser contornado, já que, Liu e Dasgupta<sup>22</sup> mostraram que o período de gota, isto é, o intervalo de tempo entre a formação consecutiva de duas gotas é proporcional à umidade relativa do ar ambiente. Conhecendo-se o período de gotejamento durante a amostragem pode-se conhecer indiretamente a umidade relativa do ar e portanto aplicar equações de correção para as medidas efetuadas naquele instante.

O emprego de gotas acopladas a diferentes sensores apresenta algumas vantagens em relação aos métodos usuais de análise de componentes traços na atmosfera, porque o sistema apresenta eficiência de sorção gasosa, ausência de paredes para conter solução e facilidade de troca de solução para repetir uma nova amostragem. Por outro lado, a análise pode ser feita diretamente na gota, com a medida de propriedades como cor ou fluorescência. Outros sinais analíticos como a

troca de condutividade e espalhamento de radiação por partículas também possivelmente podem ser usadas e fazem parte de projetos já iniciados e que esperamos brevemente relatar.

A utilização de gotas acopladas a diferentes sensores, portanto, apresenta um grande potencial de aplicabilidade para análises de gases e vapores. Ampliar suas aplicações pode requerer imaginação e trabalho, a exemplo de Fritz Feigl que no passado explorou o emprego de gotas reagentes em tantas diferentes análises.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP o suporte financeiro recebido.

#### REFERÊNCIAS

1. Rudolph, J.; Muller, K. P e Koppmann, R.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 236, 197.
2. Fox, D. L. e Jeffries, H. E.; *Anal. Chem.* **1979**, 51, 22R.
3. Fox, D. L. e Jeffries, H. E.; *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1R.
4. Fox, D. L.; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 156R.
5. Fox, D. L.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 183R.
6. *Methods of Air Sampling and Analysis*, J. P. Lodge, Jr editor, Lewis Publishers, Inc 1989; p 4.
7. Umbreit, G. R. In *Chromatographic Analysis of the Environment* ; Grob, R. L., Ed.; Marcel Dekker, INC, New York, 1983; p 85.
8. Axelrold, H. D e Lodge Jr, J. P. in *Air Pollution ed. Stern A. C.* Academic Press, INC 1976 p 145.
9. Jayanty, R. K. M.; *Atmos. Environ.* **1989**, 23, 777.
10. Barrow, G. M.; *Química Física*, 3 edición; Editorial Reverté S A; Barcelona 1975; p 593.
11. Finlayson-Pitts, B. J. e Pitts, jr, J. N.; *Atmospheric Chemistry : fundamentals and experimental techniques*; John Wiley & Sons; New York, 1986.
12. Schwartz, S. H. e Freiberg, J. E.; *Atmos. Environ.* **1981**, 15, 1129.
13. Seinfeld, J. H.; *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*; Wiley, New York 1986.
14. Hinds, W. C.; *Aerosol Technology*, Wiley, New York; 1982; p 161.
15. Liu, S. e Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2042.
16. Cardoso, A.A. e Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2562.
17. Saltzman, B. E.; *Anal. Chem.* **1954**, 26, 1949.
18. Locateli, A. F.; *Dissertação de Mestrado*, IQUNESP, 1996.
19. Axerold, H. D.; Cary, J. H.; Bonelli, J. E.; Lodge Jr, J. P.; *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1856.
20. Cardoso, A. A.; Dasgupta P. K.; Liu, H.; *Talanta* **1997**, 44, 1099.
21. Cardoso, A.A., *Quím. Nova*, **1991**, 14, (suplemento), 19.
22. Liu, H. e Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4221.
23. Tate, T.; *Philos. Mag.* **1864**, 27, 176.