



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**



**LÍCIA PASSOS DOS SANTOS CRUZ**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE AMOSTRADORES  
PASSIVOS PARA O MONITORAMENTO DE POLUENTES  
ATMOSFÉRICOS**

**Salvador - BA  
2007**

**LÍCIA PASSOS DOS SANTOS CRUZ**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE AMOSTRADORES  
PASSIVOS PARA O MONITORAMENTO DE POLUENTES  
ATMOSFÉRICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em  
Química, Instituto de Química, Universidade Federal da  
Bahia como requisito parcial à obtenção do título de  
Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Vânia P. Campos

Salvador - BA  
2007

---

Cruz, Lícia Passos dos Santos

C955 Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos/ Lícia Passos dos Santos Cruz. Salvador, 2007.  
220 f.

Orientador: Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos

Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2007.

1. Química analítica. 2. Química ambiental. 3. Atmosfera. 4. Amostragem passiva. 5. Poluentes atmosféricos. I. UFBA. Instituto de Química. II. Campos, Vânia Palmeira. III. Título.

CDU: 543:504.3.054

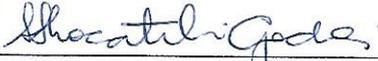
---

TERMO DE APROVAÇÃO

LÍCIA PASSOS DOS SANTOS CRUZ

Desenvolvimento e validação de amostradores passivos para o monitoramento de poluentes atmosféricos

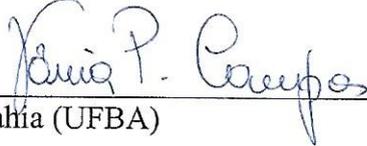
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Flávia Locateli Godoi   
Doutorado em Química, Araraquara. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)  
Centro Universitário Positivo

Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins   
Doutorado em Ciências Naturais, Freie Universitat Berlin, F.U.B., Alemanha.  
Universidade Federal de Santa Maria

Profa. Dra. Maria de Lourdes Mascarenhas Figueiredo Botelho   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira   
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos – Orientadora   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 30 de março de 2007.

*Aos meus pais, Cosme e Lourdes, pelo amor, dedicação e confiança  
A Basílio Filho, meu esposo e grande incentivador, pelo amor,  
ajuda e compreensão*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, Senhor da vida e Criador de todas as coisas, por todas as bênçãos concedidas.
- À Prof<sup>a</sup> Dra Vânia Palmeira Campos, minha orientadora, pela amizade e por todos os ensinamentos ao longo de treze anos de trabalho (iniciação científica, mestrado e doutorado) que muito contribuíram para o meu crescimento profissional.
- À Prof<sup>a</sup> Dra Tania Tavares, coordenadora do LAQUAM, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos professores Dr. Severino Agra Filho e Dra. Magda Beretta pelas contribuições dadas no exame de qualificação.
- Aos amigos Ângela Costa, Sonilda Teixeira, Maria Simone, Roberto Márcio, Adriana Oliveira pelo constante incentivo.
- Aos estudantes de iniciação científica do LAQUAM: Jussival de Abreu, Tatiane de Santana Santos, Adeildo Patrício Costa Filho e Abel Crispim Nascimento, pela ajuda e participação nos trabalhos realizados em laboratório e em campo. Em especial agradeço a Eagles Muniz Alves que se tornou também um amigo dedicado e que muito contribuiu na fase final deste trabalho.
- Aos amigos Luís Sérgio Nunes e Sidney Santana pelo apoio imprescindível.
- A Jorge Bispo pela ajuda nas coletas de campo e na resolução de problemas operacionais no laboratório.

- À Adriana Silva pela disponibilidade em ajudar expondo os amostradores passivos na Estação Abracos, Rondônia.
- Ao Sr. Dorisvaldo Paiva pelos serviços prestados.
- À bibliotecária Maria Alice Ribeiro pela ajuda prestada sempre com dedicação e eficiência.
- À Cetrel, representada pelos senhores Demóstenes Miranda de Carvalho Filho, Sergio Tomisch e Rogério Assunção por permitir a exposição dos amostradores passivos nas estações de monitoramento de ar do Pólo Industrial de Camaçari e por disponibilizar os dados dos monitores contínuos.
- Ao Projeto LBA, Componente de Química Atmosférica, que através do financiamento da FAPESP propiciou meios para a exposição dos amostradores em Rondônia, e a Luciana V. Gatti que forneceu os dados dos monitores contínuos da Estação Abraços.
- À FINEP e ao CNPq pelo financiamento do projeto que gerou esta tese.
- À minha irmã Analéia Passos, meu cunhado Denilson Santos, e meus sogros Joselita e Basílio Cruz, pelo constante encorajamento.
- Aos meus amigos e familiares que me apoiaram e entenderam minhas ausências.
- E a todos que não foram citados, mas contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar gases ou vapores atmosféricos a uma taxa controlada por um processo físico, como difusão ou permeação, não envolvendo o uso de bomba de sucção. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar amostradores passivos para aplicação no monitoramento de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  em ambientes externos, visando colaborar com o aumento da resolução espacial e eficiência de redes de monitoramento atmosférico. O modelo do amostrador passivo utilizado baseia-se em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar e consiste de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, com uma tela de aço inox e uma membrana de Teflon na entrada do ar para minimizar a turbulência e interferência de partículas. No final do percurso de difusão encontra-se um filtro de celulose impregnado com reagente específico para fixar o gás difundido. Após o período de exposição dos amostradores, o gás fixado na forma do produto da reação foi extraído em ultrassom por 15 min. O  $\text{SO}_2$  absorvido como sulfito no filtro impregnado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  foi extraído utilizando-se 1,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  para garantir completa oxidação a sulfato, e este foi posteriormente determinado por cromatografia iônica. O ozônio reage com o íon nitrito da solução de impregnação ( $\text{NaNO}_2$   $1,5 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ /  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $2,0 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ / glicerol  $1,0$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) para produzir o íon nitrato, sendo este extraído com 1,5 mL de água deionizada e determinado também por cromatografia iônica. O  $\text{NO}_2$  absorvido no filtro impregnado com  $\text{KI}$   $5,0 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ /  $\text{KOH}$   $2,0 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$  em metanol foi extraído com água deionizada e determinado como  $\text{NO}_2^-$  por espectrofotometria molecular UV-Vis. O  $\text{H}_2\text{S}$  fixado no filtro impregnado com acetato de zinco  $5,5 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ /  $\text{NaOH}$   $1,0 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ / citrato trissódico  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  foi determinado como sulfeto por espectrofotometria molecular UV-Vis. O desempenho dos amostradores passivos foi avaliado durante períodos de exposição de 1 a 4 semanas em áreas de influência industrial próximas ao Pólo Industrial de Camaçari-BA, área urbana (Salvador-BA), de floresta transformada em pasto (região Amazônica) e em campo de exploração de petróleo (Buracica-BA). A precisão das medidas, expressa como desvio padrão relativo dos resultados obtidos com os amostradores expostos simultaneamente, variou de 2,4 a 12% para  $\text{SO}_2$ , de 2,0 a 15% para  $\text{NO}_2$ , de 2,5 a 16% para  $\text{O}_3$  e de 5,2 a 15% para  $\text{H}_2\text{S}$ , nas seguintes faixas de concentração: 0,58 - 20  $\mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{SO}_2$ , 1,1 - 21  $\mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ , 14 - 51  $\mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{O}_3$  e 0,40 - 3,0  $\mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ . A exatidão média (10 a 19%) foi determinada por comparação com medidas simultâneas paralelas realizadas com monitores contínuos calibrados em área industrial e de floresta transformada em pasto, e com tubos de difusão (denuder) em área urbana e de pasto.

Palavras-chave: Amostragem passiva; Dióxido de enxofre; Dióxido de nitrogênio; Ozônio; Sulfeto de hidrogênio; Monitoramento ambiental

## ABSTRACT

Passive samplers are devices capable of taking samples of gas or vapor pollutants from the atmosphere without involving air active movement through them. The sampling rate is controlled by a physical process such as diffusion or permeation. The objective of this work was to develop and to validate passive samplers for the monitoring of NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in outdoor environments aiming to cooperate with the growing of the spatial resolution and efficiency of atmospheric monitoring networks. The model of the used passive sampler was based on gas molecular diffusion through static air layer and consists of a cylindrical polyethylene tube (internal diameter 21 mm, length 12 mm) sealed at the bottom. To minimize turbulent diffusion and particle interference a stainless steel screen and Teflon membrane were used in the air inlet. After diffusion layer there was a cellulose filter which was impregnated with a specific reagent to trap the diffused gas. After exposure of the samplers the trapped gas in the form of the product reaction was extracted in an ultrasonic bath for 15 min. The absorbed SO<sub>2</sub> as sulfite in the filter containing with  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  was extracted with 1.5 mL of  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  solution to ensure complete oxidation to sulfate, which was later determined by ion chromatography. The O<sub>3</sub> reacted with nitrite ion of the impregnating solution ( $1.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_2 / 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ glycerol}$ ) to produce nitrate ion, which was extracted with 1.5 mL of deionized water and also determined by ion chromatography. The absorbed NO<sub>2</sub> in the impregnated filter with  $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} / 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$  in methanol was extracted with deionized water and determined as NO<sub>2</sub><sup>-</sup> by UV-Vis molecular spectrophotometry. The trapped H<sub>2</sub>S in the impregnated filter with  $5.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ zinc acetate} / 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} / 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ trisodic citrate}$  was determined as sulfide by UV-Vis molecular spectrophotometry. The performance of the passive samplers was evaluated during exposure periods of 1 to 4 weeks in industrial influence areas next to the Industrial Complex of Camaçari-BA and urban area (Salvador-BA) as well as site presently used as pasture (former forest) in the Amazon region and petroleum fields (Buracica-BA). The precision of the measurements as relative standard deviation according to the obtained results from the simultaneously applied passive samplers varied between 2.4 and 12% for SO<sub>2</sub>, 2.0 and 15% for NO<sub>2</sub>, 2.5 and 16% for O<sub>3</sub>, 5.2 and 15% for H<sub>2</sub>S, in the following concentration levels ranging: 0.58 - 20 µg m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub>, 1.1 - 21 µg m<sup>-3</sup> NO<sub>2</sub>, 14 - 51 µg m<sup>-3</sup> O<sub>3</sub> and 0.40 - 3.0 µg m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>S. The average accuracy (10 - 19%) was determined by comparison with simultaneous parallel measurements that were carried out with calibrated continuous monitors in industrial and pasture areas, and with diffusion tubes (denuder) in urban and pasture areas.

Keywords: Passive sampling; Sulfur dioxide; Nitrogen dioxide; Ozone; Hydrogen sulfide; Environment monitoring

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Camadas da atmosfera com perfil de temperatura.....	26
Figura 2	Emissões, transformações e deposição de poluentes atmosféricos	28
Figura 3	Principais espécies de enxofre na troposfera.....	31
Figura 4	Principais processos em que compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera.....	33
Figura 5	Reações envolvidas na oxidação de H <sub>2</sub> S e outros CRE na atmosfera.....	35
Figura 6	Distribuição de espécies de enxofre (IV) em função do pH a 25 °C	38
Figura 7	Comparação das taxas de oxidação atmosférica de SO <sub>2</sub> em função do pH.....	39
Figura 8	Principais reações atmosféricas para NO <sub>2</sub> .....	43
Figura 9	Esquemas das reações envolvidas na formação do ozônio: a) a partir da fotólise do NO <sub>2</sub> e ausência de COVs, b) envolvendo NO/NO <sub>2</sub> na presença de COVs.....	47
Figura 10	Perfil de concentração das espécies envolvidas na formação do O <sub>3</sub> ao longo do dia.....	48
Figura 11	Esquema geral dos processos envolvidos na formação do <i>smog</i> fotoquímico.....	51
Figura 12	Ilustração de um típico episódio de <i>smog</i> fotoquímico. A esquerda, uma cidade com o ar não poluído, e a direita, o ar com a presença do <i>smog</i> .....	52
Figura 13	Esquema de formação da deposição ácida.....	60
Figura 14	Efeitos da precipitação ácida sobre uma estátua de arenito do Castelo de Herten, na Alemanha.....	63
Figura 15	Fatores antrópicos envolvidos no aquecimento e resfriamento atmosférico.....	65
Figura 16	Aspectos relevantes a serem considerados no planejamento de uma amostragem.....	70
Figura 17	Representação diagramática dos métodos de amostragem para poluentes atmosféricos.....	72

Figura 18	Separação de gases e partículas de um fluxo de ar usando a combinação de processos de difusão e filtração.....	82
Figura 19	Diagramas esquemáticos de: a) amostrador difusivo; b) amostrador por permeação.....	85
Figura 20	Camada limite sobre a superfície de um amostrador passivo.....	90
Figura 21	Dois tipos de amostradores passivos.....	96
Figura 22	Esquema do amostrador passivo utilizado neste trabalho.....	100
Figura 23	Foto da montagem dos amostradores passivos.....	101
Figura 24	Sistema de geração de atmosfera padrão utilizando tubo de permeação. 1- cilindro contendo N <sub>2</sub> comercial, 2- banho termostaticado com tubo de permeação, 3- rotâmetro e 4- borbulhadores.....	102
Figura 25	Resposta de amostradores passivos para O <sub>3</sub> com os reagentes (A) NaNO <sub>2</sub> , (B) MBTH, (C) p-ATP, e (D) Índigo carmim em câmara de Teflon.....	107
Figura 26	Curva de calibração para determinação de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> por cromatografia iônica.....	111
Figura 27	Curva de calibração para determinação de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> por espectrofotometria molecular UV-Vis.....	115
Figura 28	Curva de calibração para determinação de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> por cromatografia iônica.....	118
Figura 29	Curva de calibração para determinação de S <sup>2-</sup> por espectrofotometria molecular UV-Vis.....	123
Figura 30	Monitor Contínuo de H <sub>2</sub> S.....	126
Figura 31	Esquema do sistema de geração de atmosfera padrão de H <sub>2</sub> S utilizado na calibração do monitor contínuo. 1- cilindro contendo mistura padrão de H <sub>2</sub> S, 2 – compressor, 3 e 4 – colunas contendo sílica gel e carvão ativo para purificação do ar, 5- filtro, 6- rotômetros, 7- mangueira de Teflon, 8- saída de descarte, 9- monitor contínuo de H <sub>2</sub> S, 10- computador.....	127
Figura 32	Curva de calibração do monitor contínuo de H <sub>2</sub> S em fase gasosa..	127
Figura 33	Curva de calibração para determinação de SO <sub>2</sub> por espectrofotometria molecular UV-Vis.....	133

Figura 34	Amostradores passivos expostos em campo.....	134
Figura 35	Locais de amostragem na área com influência industrial.....	136
Figura 36	Amostragem em área urbana – Corredor da Vitória / Salvador.....	137
Figura 37	Mapa contendo os locais de amostragem em área urbana.....	138
Figura 38	Amostragem em área de pasto em Abracos / Rondônia.....	139
Figura 39	Concentrações de NO <sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), em Lamarão do Passé, Bahia, Julho-Agosto/1999.....	147
Figura 40	Concentrações de NO <sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), em Dias D'Ávila, Bahia, Março /2002.....	148
Figura 41	Concentrações de NO <sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), em Lamarão do Passé, Bahia, Março-Abril/2003.....	149
Figura 42	Concentrações de NO <sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), na Estação Hospital em Camaçari, Bahia, Março-Abril/2003.....	150
Figura 43	Correlação entre as concentrações médias de NO <sub>2</sub> obtidas com amostradores passivos e monitores contínuos.....	151
Figura 44	Concentrações de O <sub>3</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. 41M), em Lamarão do Passé, Bahia, Julho-Agosto/1999.....	153
Figura 45	Concentrações de O <sub>3</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. 41M), em Lamarão do Passé, Bahia, Março-Abril/2003.....	154
Figura 46	Concentrações de O <sub>3</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. 41M), na Estação Hospital em Camaçari, Bahia, Março-Abril/2003	155
Figura 47	Resultado da análise de regressão linear entre as concentrações médias de O <sub>3</sub> medidas por monitores contínuos e amostradores passivos.....	156
Figura 48	Concentrações de SO <sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AF21M), em Lamarão do Passé, Bahia Julho-Agosto/1999.....	158

Figura 49	Concentrações de SO <sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AF21M), em Lamarão do Passé, Bahia, Março-Abril/2003.....	159
Figura 50	Comparação das concentrações médias de SO <sub>2</sub> determinadas com amostradores passivos e monitores contínuos.....	160
Figura 51	Concentrações de H <sub>2</sub> S medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo na Estação Cobre, Pólo Industrial de Camaçari, Bahia, Março /2002.....	163
Figura 52	Correlação entre as concentrações médias de H <sub>2</sub> S determinadas com amostradores passivos e monitor contínuo.....	164
Figura 53	Concentrações médias de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> no Corredor da Vitória (Julho-Agosto/1999).....	165
Figura 54	Concentrações médias de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> em bairros de Salvador-BA (Agosto/2003).....	166
Figura 55	Concentrações médias de NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> em Abracos - Rondônia nos períodos úmido (fevereiro/1999) e seco (outubro/1999).....	168
Figura 56	Concentrações de SO <sub>2</sub> em Abracos - Rondônia no período seco (outubro/1999).....	169
Figura 57	Concentrações de H <sub>2</sub> S usando amostradores passivos em 4 estações em campo de exploração de petróleo em Buracica-BA, Março-Abril/2005.....	170
Figura 58	Concentrações médias de O <sub>3</sub> em atmosferas de diferentes áreas no Brasil e no mundo medidas utilizando amostradores passivos.....	171
Figura 59	Concentrações médias de SO <sub>2</sub> e NO <sub>2</sub> em atmosferas de diferentes áreas no Brasil e no mundo utilizando amostradores passivos.....	172
Figura 60	Comparação entre as concentrações de O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub> determinadas por amostradores passivos em dois períodos de exposição e por monitores contínuos.....	174
Figura 61	Comparação das massas acumuladas nos amostradores passivos (AP) para NO <sub>2</sub> em dois períodos de exposição. A) massas de NO <sub>2</sub> acumuladas nos amostradores passivos, b) correlação entre as massas acumuladas nos amostradores passivos para NO <sub>2</sub> expostos durante um período de 2 semanas e 2 períodos de 1 semana em quatro diferentes estações.....	175

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química do ar limpo.....	27
Tabela 2	Principais fontes de emissão e poluentes atmosféricos.....	30
Tabela 3	Estimativas das emissões globais de enxofre por diferentes fontes	32
Tabela 4	Constantes de velocidade para reações dos radicais OH• e NO <sub>3</sub> • com CRE e tempos de vida.....	35
Tabela 5	Contribuições relativas para oxidação de SO <sub>2</sub> em fase gasosa por diferentes espécies.....	37
Tabela 6	Estimativas de emissões e deposições globais de NO <sub>x</sub> .....	41
Tabela 7	Efeitos esperados da exposição ao SO <sub>2</sub> e NO <sub>2</sub> sobre a saúde humana.....	54
Tabela 8	Níveis de concentração de O <sub>3</sub> e os efeitos causados na saúde humana.....	55
Tabela 9	Efeitos sobre a saúde humana causados pela exposição a H <sub>2</sub> S.....	57
Tabela 10	Limites de tolerância de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S no ar em exposição ocupacional.....	58
Tabela 11	Danos provocados por poluentes em materiais.....	59
Tabela 12	Valores de pH da água de chuva no Recôncavo Baiano.....	62
Tabela 13	Padrões de qualidade do ar no Brasil.....	66
Tabela 14	Critérios para episódios agudos de poluição do ar.....	67
Tabela 15	Padrões de qualidade do ar adotados pela EPA e níveis máximos recomendados pela OMS para SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> .....	68
Tabela 16	Vantagens e desvantagens dos métodos de amostragem para componentes atmosféricos.....	71
Tabela 17	Principais vantagens e desvantagens do uso da técnica de adsorção em sólidos.....	78
Tabela 18	Propriedades físicas de vários adsorventes.....	79

Tabela 19	Refrigerantes usados na captura criogênica de gases e vapores....	81
Tabela 20	Métodos ativos descontínuos usados na amostragem de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S e O <sub>3</sub> e respectivos métodos analíticos.....	83
Tabela 21	Sistemas absorventes/ adsorventes e os respectivos métodos analíticos utilizadas para quantificação de alguns gases utilizando amostradores passivos.....	97
Tabela 22	Preparo dos padrões para a curva de calibração em microtubo Eppendorf para determinação de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> por cromatografia iônica.....	111
Tabela 23	Volumes dos reagentes utilizados no preparo dos padrões em microtubo Eppendorf para a determinação de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> por espectrofotometria molecular ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ ).....	115
Tabela 24	Preparo dos padrões para a curva de calibração em microtubo Eppendorf para determinação de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> por cromatografia iônica.....	118
Tabela 25	Parâmetros para a determinação do coeficiente de difusão dos gases determinados neste trabalho.....	124
Tabela 26	Monitores contínuos de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> utilizados em área industrial..	125
Tabela 27	Volumes dos reagentes no preparo de padrões e amostras em microtubo Eppendorf para a determinação de SO <sub>2</sub> em TCM 0,01 mol L <sup>-1</sup> por espectrofotometria molecular ( $\lambda = 548 \text{ nm}$ ).....	132
Tabela 28	Estações de amostragem na área de influência do Pólo Industrial de Camaçari.....	136
Tabela 29	Pontos de amostragem em Buracica, localização e ventos que favorecem emissões na direção dos mesmos.....	140
Tabela 30	Equações das curvas de calibração e seus parâmetros para a determinação dos limites de detecção para SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e S <sup>2-</sup> .....	142
Tabela 31	Limites de detecção dos amostradores passivos para NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S considerando diferentes períodos de exposição.....	143
Tabela 32	Reprodutibilidade das medidas de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> expressa como desvio padrão relativo (RSD).....	144
Tabela 33	Exatidão e precisão do amostrador passivo para NO <sub>2</sub> .....	146

Tabela 34	Exatidão e precisão do amostrador passivo para O <sub>3</sub> .....	152
Tabela 35	Exatidão e precisão do amostrador passivo para SO <sub>2</sub> .....	157
Tabela 36	Resultados dos testes de desempenho dos amostradores passivos para SO <sub>2</sub> em câmara de Teflon em função da velocidade facial, umidade relativa, tempo de exposição e de estocagem.....	161
Tabela 37	Exatidão e precisão do amostrador passivo para H <sub>2</sub> S.....	162
Tabela 38	Valores de taxa de amostragem dos amostradores passivos para SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S.....	178
Tabela 39	Valores de taxa de amostragem experimental dos amostradores passivos para SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S.....	179

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>BTV</b>	Volume <i>Breakthrough</i>
<b>CCN</b>	Núcleos de condensação de nuvens ( <i>cloud condensation nuclei</i> )
<b>CEPLAC</b>	Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo
<b>CETREL</b>	Empresa de Proteção Ambiental
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COVs</b>	Compostos orgânicos voláteis
<b>CRE</b>	Compostos reduzidos de enxofre
<b>DMDS</b>	Dissulfeto de dimetila
<b>DMPD</b>	N,N-dimetilfenileno-1,4-diamina
<b>DPE</b>	1,2-di-(4-piridil)etileno
<b>DMS</b>	Sulfeto de dimetila
<b>E</b>	Leste
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency, USA</i>
<b>FIA</b>	Análise por injeção de fluxo
<b>FMA</b>	Acetato de mercúrio-fluoresceína
<b>FPD</b>	Detector fotométrico de chama
<b>GC</b>	Cromatografia gasosa
<b>HC</b>	Hidrocarbonetos
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>IC</b>	Cromatografia iônica
<b>LAQUAM</b>	Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química, UFBA
<b>LBA</b>	Projeto de Larga Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>MAA</b>	Média aritmética anual
<b>MGA</b>	Média geométrica anual
<b>MP</b>	Material particulado
<b>MSA</b>	Ácido metano-sulfônico
<b>MS</b>	Espectrometria de massa
<b>N</b>	Norte
<b>NE</b>	Nordeste
<b>NIOSH</b>	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
<b>NNE</b>	Norte-nordeste
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrogênio (NO + NO <sub>2</sub> )
<b>NW</b>	Noroeste
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>NR</b>	Norma Regulamentadora
<b>PAN</b>	Nitrato de peroxiacetila
<b>PFPD</b>	Detector fotométrico de chama pulsada
<b>PRA</b>	Pararosanilina
<b>ppb</b>	Partes por bilhão
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>ppt</b>	Partes por trilhão

<b>RSD</b>	Desvio padrão relativo
<b>SE</b>	Sudeste
<b>SR</b>	Taxa de amostragem ( <i>sampling rate</i> )
<b>SSE</b>	Sul-sudeste
<b>SW</b>	Sudoeste
<b>TCM</b>	Tetracloromercurato de potássio
<b>TEA</b>	Trietanolamina
<b>TLV-STEL</b>	Valor Limite de Tolerância - Limite de Exposição para Período Curto ( <i>Threshold Limit Value – Short Term Exposure Limit</i> )
<b>TLV-TWA</b>	Valor Limite de Tolerância - Média Ponderada no Tempo ( <i>Threshold Limit Value – Time Weighted Average</i> )
<b>UFBA</b>	Universidade Federal da Bahia
<b>UR</b>	Umidade relativa
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visível
<b>VF</b>	Velocidade facial

# SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
2.1. Objetivo geral.....	24
2.2. Objetivos específicos.....	24
3. INTRODUÇÃO.....	25
3.1. Atmosfera – estrutura e composição.....	25
3.2. Poluição atmosférica.....	28
3.3. Compostos de enxofre.....	31
3.3.1. Fontes emissoras dos compostos de enxofre.....	32
3.3.2. Transformações químicas dos compostos de enxofre na atmosfera.....	34
3.3.2.1. Oxidação dos CRE.....	34
3.3.2.2. Oxidação do SO <sub>2</sub> em fase gasosa.....	36
3.3.2.3. Oxidação do SO <sub>2</sub> em fase aquosa.....	37
3.3.2.4. Oxidação do SO <sub>2</sub> sobre superfícies sólidas.....	40
3.4. Óxidos de nitrogênio.....	41
3.4.1. Química atmosférica dos óxidos de nitrogênio.....	42
3.5. Ozônio na troposfera.....	45
3.5.1. Formação e destruição de ozônio troposférico.....	46
3.5.2. Formação do <i>smog</i> fotoquímico.....	51
3.6. Efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente causados pelo SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S.....	53
3.6.1. Impactos sobre a saúde humana.....	53
3.6.2. Impactos sobre o meio ambiente.....	59
3.6.2.1. Danos à vegetação e aos materiais.....	59
3.6.2.2. Deposição ácida.....	60
3.6.2.3. Contribuição em mudanças climáticas e degradação da visibilidade.....	64
3.7. Legislação e padrões de qualidade do ar.....	66
3.8. Métodos de amostragem.....	69
3.8.1. Amostragem ativa.....	73
3.8.1.1. Amostragem contínua.....	73
3.8.1.2. Amostragem descontínua.....	75
3.8.1.2.1. Amostragem sem pré-concentração.....	75
3.8.1.2.2. Amostragem com pré-concentração.....	76
<i>Absorção em soluções</i> .....	77
<i>Adsorção em sólidos</i> .....	78
<i>Captura criogênica</i> .....	80
<i>Tubos de difusão</i> .....	81
3.8.2. Amostragem passiva.....	84
3.8.2.1. Princípio do funcionamento dos amostradores passivos.....	85
3.8.2.2. Fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo.....	88
3.8.2.2.1. Velocidade facial.....	88
3.8.2.2.2. Umidade relativa.....	91

3.8.2.2.3. Temperatura.....	92
3.8.2.2.4. Tempo de exposição.....	93
3.8.2.2.5. Transporte e tempo de estocagem.....	94
3.8.2.3. Tipos de amostradores passivos e meios de coleta.....	95
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>99</b>
4.1. Descrição do modelo do amostrador passivo .....	99
4.1.1. Preparo dos amostradores passivos.....	100
4.2. Escolha dos reagentes para impregnação do meio de coleta nos amostradores passivos.....	102
4.3. Métodos de análise dos gases fixados nos amostradores passivos.....	110
4.3.1. Determinação de SO <sub>2</sub> por cromatografia iônica.....	110
4.3.1.1. Soluções para determinação de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> por cromatografia iônica.....	110
4.3.1.2. Curva de calibração para a determinação de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	111
4.3.2. Determinação de NO <sub>2</sub> por espectrofotometria molecular UV/Vis.....	112
4.3.2.1. Reagentes e soluções para determinação espectrofotométrica de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	112
4.3.2.2. Curva de calibração para a determinação de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	115
4.3.3. Determinação de O <sub>3</sub> utilizando cromatografia iônica.....	116
4.3.3.1. Reagentes e soluções para determinação de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> por cromatografia iônica..	116
4.3.3.2. Curva de calibração para a determinação de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	118
4.3.4. Determinação de H <sub>2</sub> S por espectrofotometria molecular UV/Vis.....	119
4.3.4.1. Reagentes e soluções para determinação espectrofotométrica de S <sup>2-</sup> ....	
4.4. Cálculo da concentração do gás amostrado.....	120
4.5. Monitores contínuos.....	124
4.5.1. Monitores contínuos de NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub> .....	125
4.5.2. Monitor contínuo de H <sub>2</sub> S.....	125
4.6. Tubos denuder revestidos com TCM 0,1 mol L <sup>-1</sup> para SO <sub>2</sub> .....	125
4.6.1. Preparo dos tubos denuder.....	128
4.6.1.1. Limpeza dos tubos e impregnação com a solução de TCM.....	128
4.6.1.2. Eluição do SO <sub>2</sub> fixado nos tubos denuder.....	128
4.6.2. Determinação do SO <sub>2</sub> fixado nos tubos denuder revestidos com TCM 0,1 mol L <sup>-1</sup>	128
4.6.2.1. Reagentes e soluções para determinação espectrofotométrica de SO <sub>2</sub> .....	129
4.6.2.2. Curva de calibração para determinação de SO <sub>2</sub> por espectrofotometria molecular UV-Vis.....	130
4.6.2.3. Cálculos.....	132
4.7. Metodologia de amostragem.....	133
4.7.1. Locais de amostragem.....	134
4.7.1.1. Área industrial.....	135
4.7.1.2. Área urbana.....	135
4.7.1.3. Área de floresta transformada em pasto.....	137
4.7.1.4. Campo de exploração de petróleo.....	139
	140
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>141</b>
5.1. Figuras de mérito para os métodos analíticos.....	141
5.1.1. Limites de detecção dos métodos analíticos para as espécies	

determinadas nos filtros dos amostradores passivos.....	141
5.1.2. Limites de detecção dos amostradores passivos.....	143
5.1.3. Sensibilidade da calibração, exatidão e precisão dos métodos analíticos.....	143
5.2. Validação dos amostradores passivos.....	145
5.2.1. Avaliação do amostrador passivo para NO <sub>2</sub> .....	145
5.2.2. Avaliação do amostrador passivo para O <sub>3</sub> .....	151
5.2.3. Avaliação do amostrador passivo para SO <sub>2</sub> .....	156
5.2.4. Avaliação do amostrador passivo para H <sub>2</sub> S.....	162
5.3. Aplicação dos amostradores passivos em outras áreas.....	165
5.3.1. Área urbana (Salvador - BA).....	165
5.3.2. Área de floresta transformada em pasto (Estação Abracos-RO).....	167
5.3.3. Campo de exploração de petróleo (Buracica - BA).....	169
5.4. Avaliação da influência do tempo de exposição no desempenho dos amostradores passivos.....	173
5.5. Determinação da capacidade dos amostradores passivos.....	176
5.6. Determinação da taxa de amostragem.....	177
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>183</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>185</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>211</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>219</b>

## 1. JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, a preocupação mundial com a degradação da qualidade do ar tem sido crescente, e muitas pesquisas têm mostrado os impactos causados no meio ambiente e na saúde humana resultantes das emissões de grandes quantidades de gases e partículas potencialmente nocivos para a atmosfera. Por diferentes processos, os poluentes atmosféricos podem ser depositados sobre o solo, florestas ou corpos d'águas superficiais, alcançando também os lençóis subterrâneos e, conseqüentemente, causando diversos danos aos ecossistemas (DESAUZIERS, 2004).

As atividades humanas têm contribuído efetivamente para o aumento das emissões de poluentes para a atmosfera, em níveis capazes de favorecer mudanças climáticas em escala global, com possíveis conseqüências catastróficas para a humanidade como, por exemplo, a diminuição da camada de ozônio na estratosfera e o aumento do efeito estufa.

Problemas relacionados com a deterioração da qualidade do ar também têm sido observados em escala regional, como conseqüência das emissões de poluentes, tais como óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis e compostos de enxofre (incluindo  $\text{SO}_2$  e compostos reduzidos de enxofre) que participam de diversas transformações químicas e físicas na atmosfera, as quais resultam em várias conseqüências, como a formação de ozônio troposférico, de material particulado secundário e a deposição ácida (ATKINSON, 2000). Além disso, problemas em escala local como aqueles relacionados à emissão de odores também têm sido detectados. Por exemplo, o  $\text{H}_2\text{S}$  possui odor muito desagradável sendo perceptível ao olfato humano em concentrações muito baixas, tornando mal cheirosas as áreas próximas à fonte emissora.

Para o controle mais efetivo da poluição e avaliação dos efeitos potenciais dos poluentes atmosféricos na saúde humana e no meio ambiente, torna-se necessário desenvolver estratégias de monitoramento alternativas economicamente viáveis, fáceis de operar, que possam ser utilizadas em diferentes áreas inclusive remotas, e ao mesmo tempo forneçam informações confiáveis sobre as concentrações dos poluentes.

O monitoramento da qualidade do ar tem por finalidade avaliar o atendimento e a manutenção dos padrões de qualidade do ar a fim de proteger a saúde e o bem-estar da população; fornecer dados para pesquisas, para melhor compreensão dos mecanismos de poluição atmosférica; gerar dados para o suporte das ações de licenciamento, fiscalização e controle, dentre outros. No Brasil, o monitoramento dos poluentes do ar é um dos instrumentos de gestão ambiental estabelecido na Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938/81), e regulamentado pelas Resoluções 005/89 e 003/90 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

No monitoramento atmosférico geralmente são aplicadas técnicas de amostragem ativa, onde o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba a vácuo, apesar do uso dessas bombas apresentar uma dificuldade logística, principalmente em áreas remotas, uma vez que se faz necessário a utilização de baterias ou de uma linha de energia elétrica, além dos medidores de fluxo de ar que exigem frequentes calibrações. Adicionalmente, os equipamentos utilizados geralmente são caros, envolvem operações complexas e requerem manutenção constante, tornando difícil a realização do monitoramento da qualidade do ar, principalmente em áreas muito amplas e distantes dos centros urbanos.

A amostragem passiva tem se mostrado uma alternativa viável para a realização do monitoramento atmosférico a baixo custo e com alta resolução espacial, quando o monitoramento pretendido não necessita de resolução temporal significativa. Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar gases ou vapores da atmosfera, sem envolver bombeamento artificial. Muito utilizados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho por mais de 30 anos, mais recentemente tiveram aplicabilidade no monitoramento de gases e vapores em ambientes externos, onde as concentrações ambientais são geralmente muito menores do que aquelas encontradas em higiene ocupacional. Entretanto, poucos amostradores passivos têm sido desenvolvidos e validados para o monitoramento atmosférico em áreas de clima tropical.

No Brasil, apesar do monitoramento da qualidade do ar ser uma obrigação imposta aos Estados pela legislação ambiental, um levantamento realizado pelo Ministério do Meio Ambiente mostrou que dos Estados brasileiros, apenas onze realizavam monitoramento da qualidade do ar sob a responsabilidade do poder público, seis transferiam sua atribuição para a iniciativa privada, inclusive a Bahia,

enquanto outros 10 Estados não realizavam qualquer tipo de monitoramento (KALYVA, 2002). As principais justificativas são o alto custo de aquisição, de operação e de manutenção dos equipamentos para a realização do monitoramento. Todos os Estados que realizam monitoramento utilizam técnicas de amostragem ativa, sendo que somente o Estado de São Paulo utiliza amostradores passivos, embora apenas para SO<sub>2</sub>, em alguns pontos da sua rede de monitoramento da qualidade do ar.

Portanto, se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas, principalmente no Brasil, voltadas ao estudo das potencialidades da aplicação da amostragem passiva no monitoramento da qualidade do ar.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Desenvolver e validar amostradores passivos para aplicação no monitoramento de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em ambientes externos, visando aumentar a resolução espacial e a eficiência de redes de monitoramento atmosférico, e reduzir os custos de atividades de gestão ambiental.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Determinar os níveis ambientais de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em diferentes áreas, em condições de altas temperaturas e umidade relativa características de clima tropical, utilizando amostradores passivos.
- Avaliar o desempenho dos amostradores passivos, estabelecendo comparações entre os dados obtidos com esses amostradores e aqueles determinados através de métodos contínuos ou descontínuos.
- Otimizar métodos analíticos para a determinação de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S utilizando cromatografia iônica e espectrofotometria molecular UV-Vis.

## 3. INTRODUÇÃO

### 3.1. Atmosfera – estrutura e composição

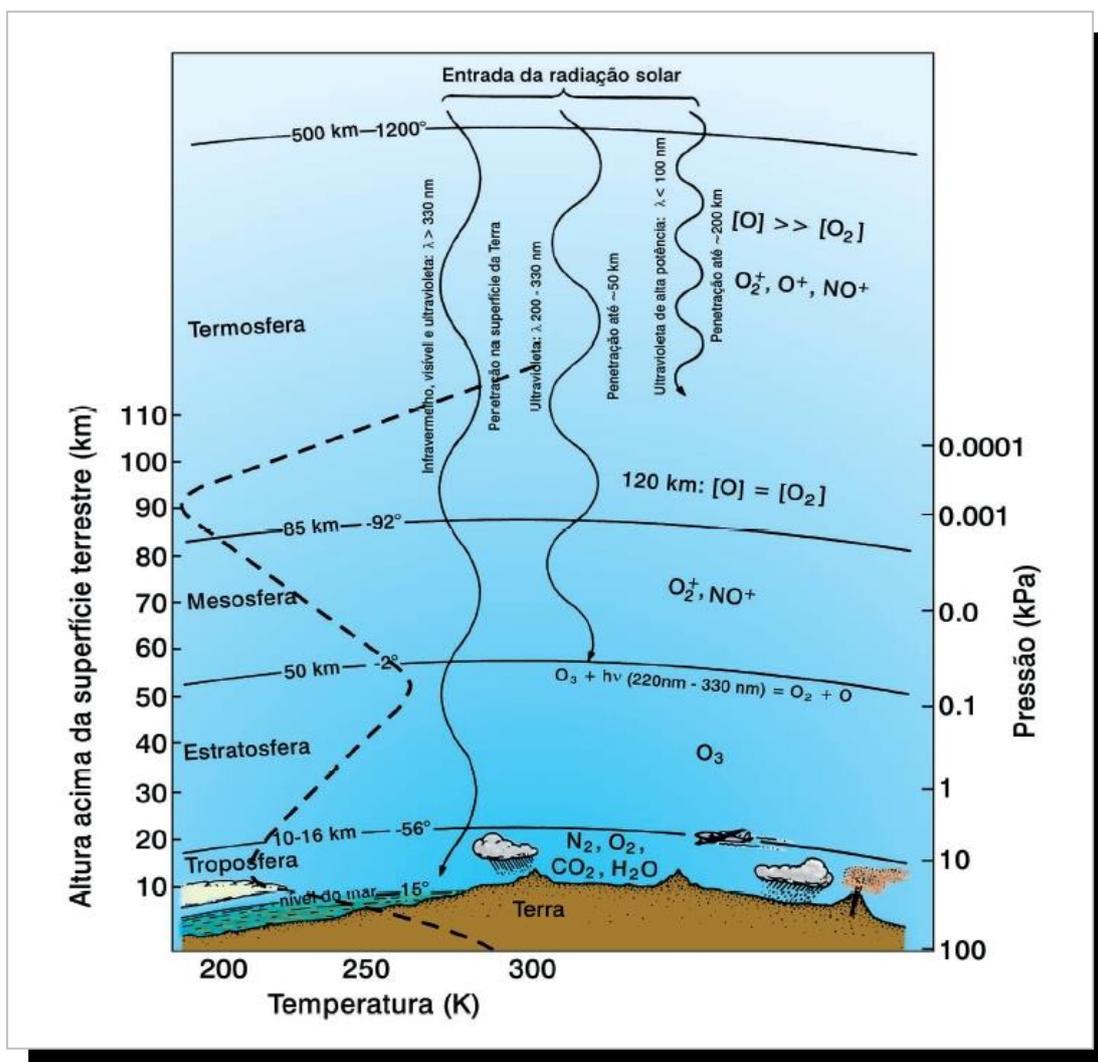
A atmosfera terrestre é uma espessa camada de gases que envolve a Terra e a protege, com todas as suas formas de vida, do ambiente hostil do espaço externo, que contém radiações extremamente energéticas. Sua importância é evidente, considerando suas principais funções: a) fonte de CO<sub>2</sub> para a fotossíntese e de O<sub>2</sub> para a respiração; b) fornece N<sub>2</sub> que é fixado por bactérias para produzir compostos nitrogenados, essenciais à vida na Terra; c) componente fundamental do ciclo hidrológico, pois age como um gigantesco condensador que transporta água dos oceanos para os continentes; d) absorve a maior parte dos raios cósmicos e da radiação eletromagnética do Sol, permitindo que apenas a radiação na região de 300 - 2.500 nm (UV-próximo, visível e infravermelho próximo) e 0,01-40 m (ondas de rádio) sejam transmitidas; e) filtra as radiações UV abaixo de 300 nm que são prejudiciais à vida; f) é também essencial na manutenção do balanço de calor na Terra, absorvendo a energia reemitida por ela e evitando variações bruscas de temperatura (MANAHAN, 1994).

A atmosfera tem massa, quantidade de movimento e dinâmica. A densidade do ar não é o único fator que contribui para as diferenças na atmosfera nas diferentes altitudes. A temperatura varia de -138 °C a mais de 1700 °C, e a pressão atmosférica de 1,0 atm ao nível do mar até  $3,0 \times 10^{-7}$  atm a 100 km acima do nível do mar. Com base no gradiente vertical de temperatura, a atmosfera é dividida em camadas conforme é mostrado na **figura 1**.

Na troposfera, camada com uma altitude de 10 - 15 km, a temperatura decresce com a altitude à razão de  $6,5 \text{ }^\circ\text{C km}^{-1}$ . Esta camada possui 80 - 85% da massa atmosférica e é dinamicamente estável com rápidas trocas verticais de energia e massa associadas aos movimentos convectivos. Existe uma sub-camada na troposfera denominada camada limite, com cerca de 1 km de extensão vertical, que é a região que sofre influência direta da superfície da terra, em relação a movimentos de massa de ar e temperatura. A troca de compostos químicos entre a superfície terrestre e a troposfera livre é diretamente dependente da estabilidade da camada limite. Acima da troposfera existe a estratosfera, que se estende de 15 até

50 km, possuindo um gradiente positivo de temperatura, devido à absorção da radiação solar UV pelo  $O_3$  e  $O_2$ . Nesta camada a atmosfera é mais estável, devido à falta de circulação vertical do ar, o que resulta na longa permanência dos poluentes. A troposfera e a estratosfera são as regiões mais importantes em termos de clima e vida na terra, e são afetadas pelas emissões naturais e antrópicas.

Na mesosfera, camada que vai de 50 – 85 km, a temperatura volta a diminuir com a altitude, devido à diminuição dos níveis das espécies que absorvem a radiação, principalmente  $O_3$ , atingindo o ponto mais frio da atmosfera na mesopausa (173 K, ou seja,  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Na termosfera, camada mais afastada da superfície da terra, as temperaturas podem atingir  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  devido à absorção de radiação UV ( $\lambda < 200\text{ nm}$ ) por espécies químicas presentes nesta região (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 1986; MANAHAN, 1994).



**Figura 1.** Camadas da atmosfera com perfil de temperatura

A composição química da atmosfera “limpa”, a partir do solo até uma altura de cerca de 100 km é aproximadamente constante, sendo seus componentes principais nitrogênio (78%), oxigênio (20,9%), argônio (0,9%), gás carbônico (0,03%), com pequenas variações nas concentrações dos componentes traços (**tabela 1**), embora a concentração de CO<sub>2</sub> tenha aumentado de 280 ppm, em 1880, para 365 ppm, em 1998, devido principalmente a queima de combustíveis fósseis como carvão e petróleo, contribuindo para o aumento do efeito estufa. Além de gases, a atmosfera também é composta por material particulado e água, sendo que a quantidade de vapor de água na troposfera é bastante variável (0,02 – 6%) e depende da localização geográfica, proximidade de corpos d’água, direção dos ventos e temperatura do ar (SEINFELD, 1986).

**Tabela 1. Composição química do ar limpo**

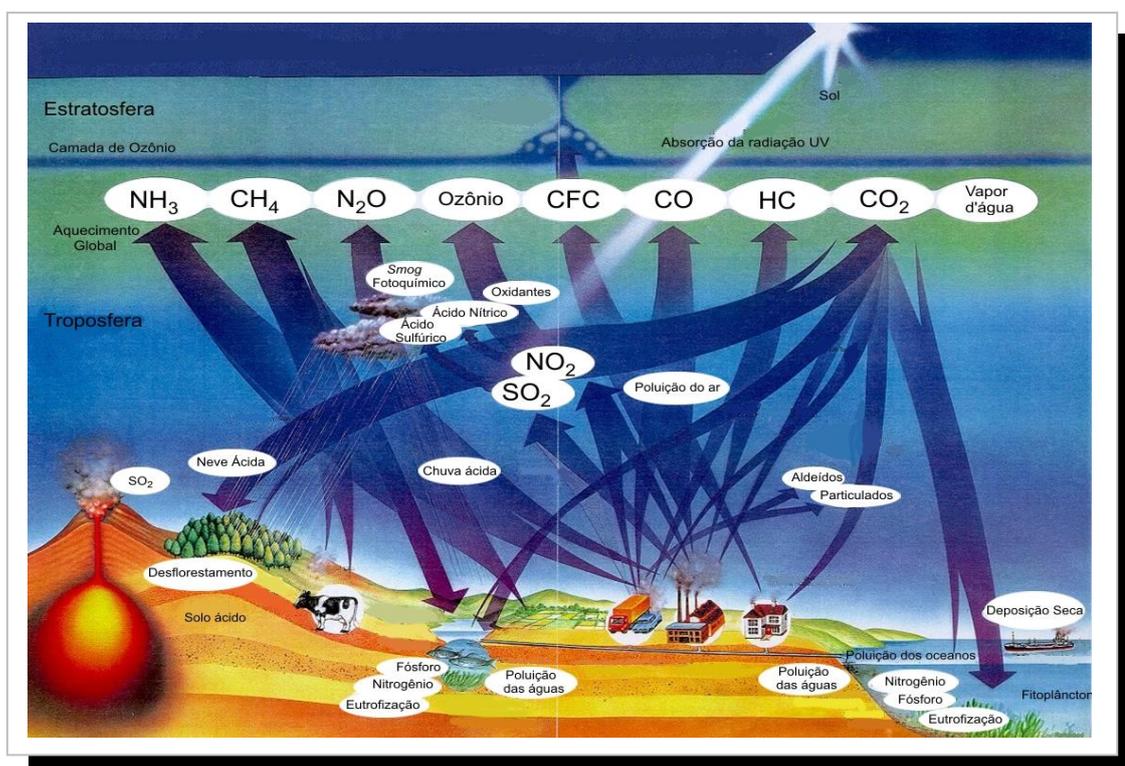
Gás	Concentração Média (%)	Tempo de residência	Ciclo
Ar	0,934	-	—
Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	-	
Kr	$1,1 \times 10^{-4}$	-	
Xe	$9 \times 10^{-6}$	-	
N <sub>2</sub>	78,08	10 <sup>6</sup> anos	Biológico e microbiológico
O <sub>2</sub>	20,95	10 anos	
CH <sub>4</sub>	$1,65 \times 10^{-4}$	7 anos	Biogênico e químico
CO <sub>2</sub>	$3,32 \times 10^{-2}$	15 anos	Antrópico e químico
CO	$0,05-0,2 \times 10^{-4}$	65 dias	Antrópico e químico
H <sub>2</sub>	$5,8 \times 10^{-5}$	10 anos	Biogênico e químico
N <sub>2</sub> O	$3,3 \times 10^{-5}$	10 anos	Biogênico e químico
SO <sub>2</sub>	$10^{-9}-10^{-8}$	40 dias	Antrópico e químico
NH <sub>3</sub>	$10^{-8}-10^{-7}$	20 dias	Biogênico, químico
NO + NO <sub>2</sub>	$10^{-10}-10^{-6}$	1 dia	Antrópico, químico, relâmpago
O <sub>3</sub>	$10^{-6}-10^{-5}$	?	Químico
HNO <sub>3</sub>	$10^{-9}-10^{-7}$	1 dia	
H <sub>2</sub> O	Variável	10 dias	Físico-químico
He	$5,2 \times 10^{-4}$	10 anos	

FONTES: SEINFELD, J. H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. New York: John Wiley & Sons, 1986

### 3.2. Poluição atmosférica

O ar, tal como a água e o solo, é um recurso indispensável à vida na Terra. Através de ciclos naturais, seus constituintes são formados, consumidos ou reciclados. Durante vários séculos os seres humanos vêm realizando atividades que modificam a composição química da atmosfera, causando um desequilíbrio deste sistema natural autoregulado, conduzindo à acumulação na atmosfera de substâncias nocivas e à degradação da qualidade do ar.

A poluição atmosférica pode ser definida como a introdução direta ou indireta de matéria e/ou energia na atmosfera em quantidades que afetam sua qualidade e composição, resultando em efeitos negativos aos humanos, ecossistemas e materiais. A atmosfera absorve uma grande quantidade de compostos sólidos, líquidos ou gasosos provenientes de fontes naturais e/ou antrópicas, que a depender das suas características locais podem sofrer dispersão, transporte, transformações químicas e físicas, e posteriormente encontrar um destino num sorvedouro, ou alcançar um receptor (**figura 2**). A dinâmica desse sistema depende, principalmente, das reações atmosféricas, dos mecanismos de remoção e das variáveis meteorológicas que influenciarão na capacidade de diluição destes compostos no ar (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 2000).



**Figura 2.** Emissões, transformações e deposição de poluentes atmosféricos

FONTE: HORIBA. *The Environmental Commitment*. [ca 1998]. 1 transparência: color.

Os poluentes atmosféricos podem se encontrar na forma de gases ou partículas líquidas, sólidas ou heterogêneas (com diâmetro entre 0,002 e 100  $\mu\text{m}$ ) e, geralmente, são divididos em dois grupos distintos: a) poluentes primários, são aqueles emitidos diretamente de suas fontes para a atmosfera, como o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, material particulado; b) poluentes secundários, são aqueles originados na atmosfera através de transformações químicas e físicas (por ex.  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , PAN) [SEINFELD, 1986].

Estes poluentes podem também ser classificados de acordo com a sua reatividade química na atmosfera como pouco reativos, reativos e mediados bioquimicamente. O primeiro grupo refere-se aos poluentes que, por serem estáveis quimicamente, permanecem na atmosfera por longo período se acumulando e transformando as características atmosféricas, como o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{N}_2\text{O}$  que contribuem para o aumento do efeito estufa. Outros terminam se depositando na superfície terrestre e são acumulados na geo e biosfera, como é o caso dos metais pesados e das dioxinas.

Os poluentes reativos são aqueles que, principalmente sob a ação da radiação solar e na presença de algumas espécies (como radicais  $\text{OH}^*$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{RO}_2^*$ ), se transformam quimicamente em outras substâncias gasosas ou particuladas (poluentes secundários), muitas vezes mais perigosas do que seus precursores. Entre os poluentes que fazem parte deste grupo estão o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis. Os poluentes mediados bioquimicamente, ou seja, os compostos reativos através da biosfera, são aqueles que independente de reagirem ou não na atmosfera, ao interagirem com a biota são metabolizados a outras espécies químicas, geralmente orgânicas, e emitidos para a atmosfera sob novas formas. Entre eles temos o arsênio e o  $\text{SO}_2$ . Este último é assimilado pelas plantas e transformado em  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ , COS e mercaptanas que são lançados na atmosfera (TAVARES; ROCHA, 1991).

Os poluentes atmosféricos podem afetar uma variedade de receptores, plantas, materiais, monumentos, ecossistemas aquáticos e outros. Adicionalmente, estes poluentes afetam as propriedades atmosféricas através da redução da visibilidade, alteração na taxa de formação de neblina e da precipitação, alterações na radiação solar e na distribuição de temperatura (MIGUEL, 1992).

Com relação às fontes de emissão, podem ser de origem natural, como as emissões vulcânicas, biogênicas, relâmpagos, ação eólica, ou de origem antrópica, resultante das inúmeras atividades humanas. Como sub-divisão das fontes antrópicas, existem as fontes estacionárias ou fixas que incluem as plantas dos processos industriais, caldeiras, fornos, aquecedores, incineradores, além das queimadas; e as fontes móveis que agrupam todos os meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre que utilizam motores à combustão como força motriz. A **tabela 2** mostra de forma resumida os principais poluentes atmosféricos emitidos por diversas fontes.

**Tabela 2. Principais fontes de emissão e poluentes atmosféricos**

Tipos de Fontes		Origem de Emissões		Poluentes
A N T R Ó P I C A S	F I X A S	Processos Industriais		MP, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, HC, H <sub>2</sub> S
		Caldeiras, Fornos, Aquecedores		MP, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, HC
		Queima de resíduos sólidos e Queimadas		MP, Fumaça, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, HC
		Construção Civil		MP
	M Ó V E I S	Tipo de Veículo / Fonte	Tipo de Combustíveis	Poluentes
		Aviões	Gasolina de aviação e/ou querosene	NO <sub>x</sub> , HC, MP
		Navios e barcos	Diesel / Óleo combustível	NO <sub>x</sub> , HC, MP, SO <sub>2</sub> , CO
		Caminhão, Ônibus	Diesel	NO <sub>x</sub> , HC, MP, SO <sub>2</sub> , CO
		Automóveis e Motos	Gasolina / Álcool	NO <sub>x</sub> , MP, CO, HC, SO <sub>2</sub> Aldeídos
	N A T U R A I S	Vulcões		MP, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
Decomposição biológica		N <sub>2</sub> O, HC, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S		
Descarga elétrica na atmosfera		NO <sub>x</sub>		
Solo, fragmentos de rochas, <i>spray</i> marinho		MP		

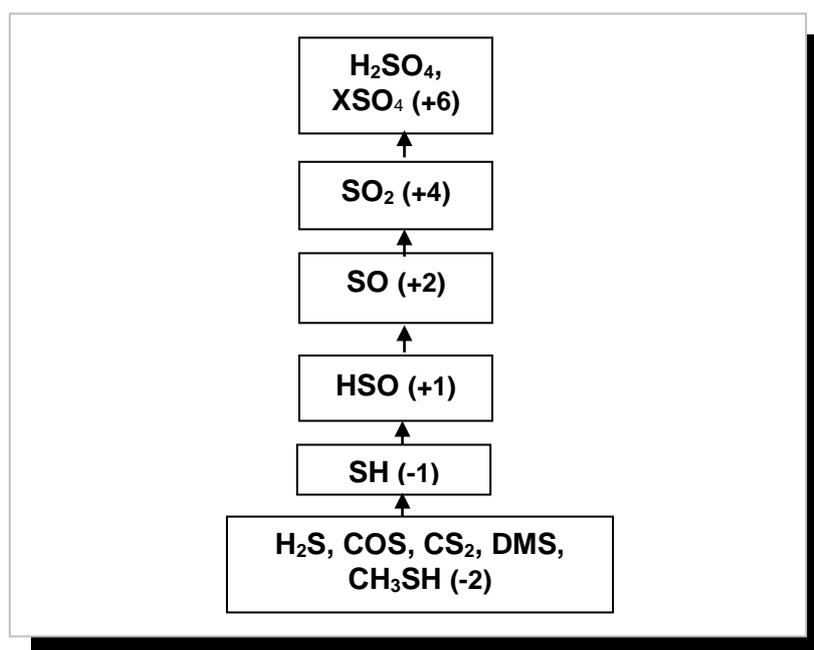
MP – Material Particulado; HC – Hidrocarbonetos; NO<sub>x</sub> – Óxidos de nitrogênio

FONTE: DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Editora Signus, 2000

### 3.3. Compostos de enxofre

Os compostos de enxofre estão presentes na atmosfera nas formas oxidada e reduzida, onde o enxofre encontra-se com estados de oxidação variando de -2 a +6 (**figura 3**). Dentre as espécies mais importantes estão incluídos o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), e os principais compostos reduzidos de enxofre (CRE): sulfeto de hidrogênio -  $\text{H}_2\text{S}$ ; sulfeto de carbonila –  $\text{COS}$ ; dissulfeto de carbono -  $\text{CS}_2$ ; sulfeto de metila -  $\text{CH}_3\text{SH}$ ; sulfeto de dimetila -  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (DMS); e dissulfeto de dimetila -  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  (DMDS).

Estes compostos constituem uma fonte significativa de poluição atmosférica antrópica e biogênica e, conseqüentemente, podem ser responsáveis por danos ambientais, incluindo participação na deposição ácida, a qual tem um importante papel na rápida acidificação de lagos e solos, perda de florestas, danos à saúde humana e à vegetação, corrosão de estruturas e monumentos históricos (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 2000; SALTZMAN; COOPER, 1989). Além disso, alguns destes compostos, embora presentes na atmosfera em níveis muito baixos, são responsáveis por odor muito desagradável, como é o caso do  $\text{H}_2\text{S}$ , que confere mau cheiro às áreas próximas a sua fonte de emissão e, portanto a sua presença fere as leis ambientais que proíbem quaisquer emissões de odores.



**Figura 3.** Principais espécies de enxofre na troposfera

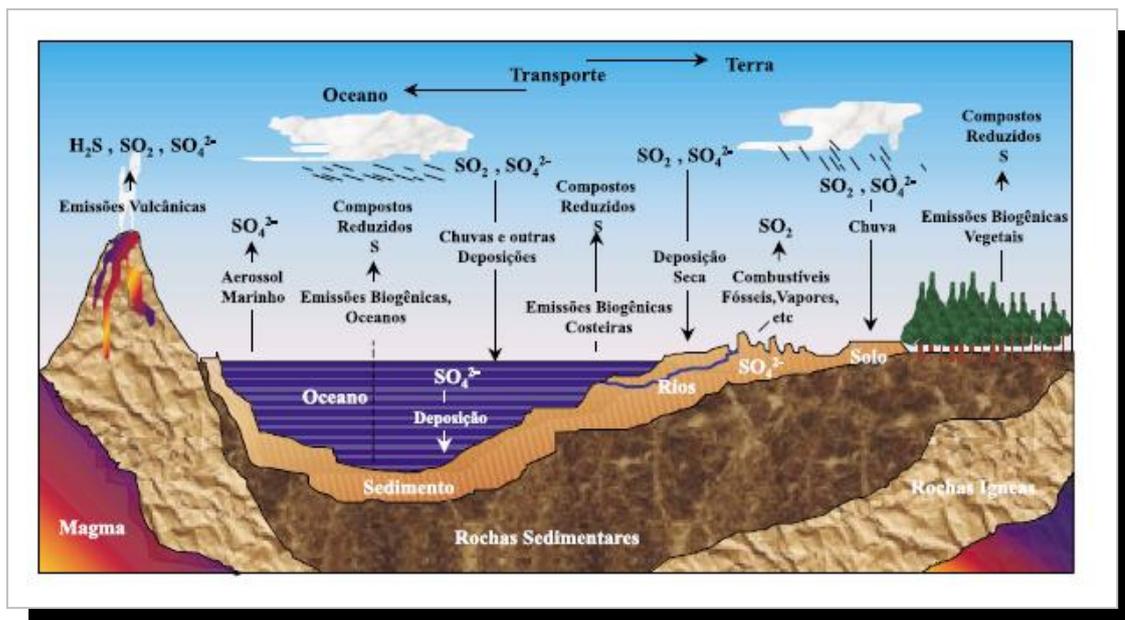
### 3.3.1. Fontes emissoras dos compostos de enxofre

Compostos de enxofre são emitidos para a atmosfera por várias fontes naturais e antrópicas. Um resumo das emissões destes compostos por estas fontes é apresentado na **tabela 3**. Andreae e Jaeschke (1992), baseados em informações de diversos autores, estimaram o fluxo total de compostos de enxofre (sem incluir sulfato marinho) para a atmosfera como  $158 \pm 30 \text{ Tg S ano}^{-1}$ , sendo 8% deste fluxo oriundos de vulcões, 32% da biosfera e 60% de fontes antrópicas (incluindo queima de biomassa). Segundo Cullis e Hirschler (1980) a estimativa do fluxo de compostos de enxofre para a atmosfera decorrente de atividades humanas é em torno de  $93 \pm 15 \text{ Tg S ano}^{-1}$ , porém os fluxos dos CRE são muito pequenos ( $3,0 \pm 2 \text{ Tg S ano}^{-1}$ ), não representando mais do que 3% do total emitido pelas fontes antrópicas, sendo  $\text{SO}_2$  o principal composto de enxofre emitido por estas fontes (94%). Por outro lado, as emissões naturais de compostos de enxofre ( $65 \pm 25 \text{ Tg S ano}^{-1}$ , não incluindo sulfato marinho) são predominantemente na forma de CRE (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1986). A **figura 4** mostra como os principais compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera por deposição seca e úmida.

**Tabela 3. Estimativas das emissões globais de enxofre por diferentes fontes**

Fontes	Principais compostos de enxofre emitidos	Emissões ( $\text{Tg S ano}^{-1}$ )*
<i>Naturais</i>		
Vulcões	$\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	8 – 11
Vegetação e solos	$\text{H}_2\text{S}$ , DMS	4 – 15
Oceanos	DMS	20 – 52
Sistemas costeiros (baías e manguezais) e áreas alagadiças	$\text{H}_2\text{S}$ , DMS	0,01 – 2,0
<i>Antrópicas</i>		
	$\text{SO}_2$	78 – 108
* $\text{Tg} = 10^{12} \text{ g}$		

FONTE: ANDREA, M. O.; JAESCHKE, W. A. Exchange of sulphur between biosphere and atmosphere over temperate and tropical regions. Sulphur Cycling on the Continents, p. 27-60, 1992



**Figura 4.** Principais processos em que compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera

FONTE: Adaptado de CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. Atmospheric sulphur: natural and man-made sources. *Atmospheric Environment*, v. 14, p. 1263-1278, 1980

SO<sub>2</sub> é emitido por fontes naturais através de erupções vulcânicas, as quais, segundo Cullis e Hirschler (1980), lançam na atmosfera uma quantidade em torno de 5 Tg S ano<sup>-1</sup>. Grandes quantidades deste gás, aproximadamente 100 Tg SO<sub>2</sub> ano<sup>-1</sup>, entram na atmosfera por fontes antrópicas, resultantes principalmente da queima de combustíveis fósseis para aquecimento e produção de energia, e por fontes industriais como fundição de minérios não-ferrosos, além de outros processos, tais como produção de ácido sulfúrico, preservação de alimentos e vinhos, branqueamento de fibras têxteis e produção de papel (CULLIS; HIRSCHLER, 1980, NEBEL; WRIGHT, 1996).

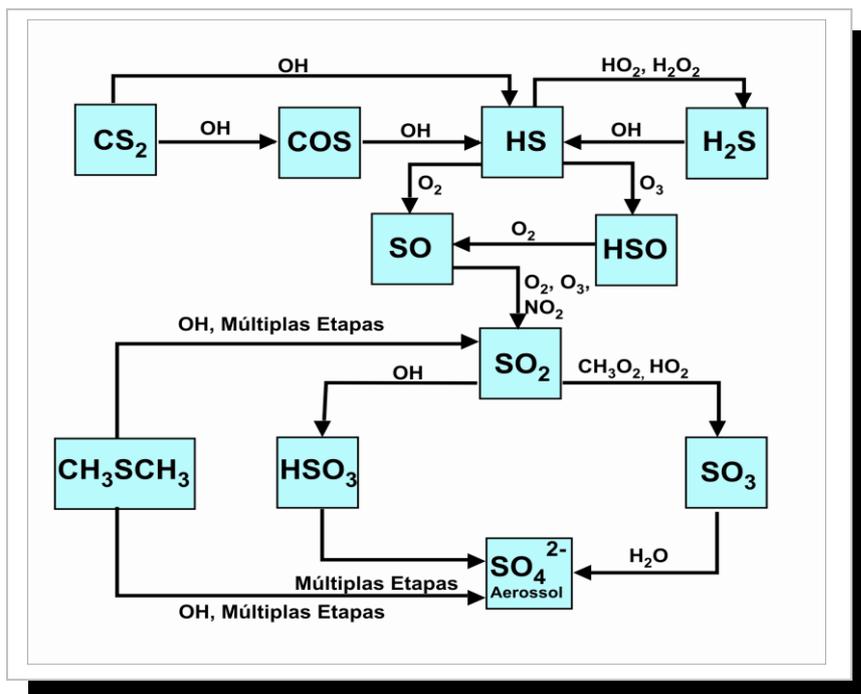
Fontes naturais de H<sub>2</sub>S e outros CRE incluem vulcões, fontes termais e emissões biogênicas provenientes de oceanos, solos, plantas e manguezais. As fontes antrópicas podem ser de origem industrial (produção de papel e celulose), da queima de combustível fóssil, de atividades extrativistas (exploração de petróleo e gás natural) e da decomposição da matéria orgânica, tanto urbana quanto rural (esgotos, lixo, aterros sanitários, estábulos, centrais de tratamento de resíduos) [CULLIS; HIRSCHLER, 1980; WARNECK, 1988].

### 3.3.2. Transformações químicas dos compostos de enxofre na atmosfera

A transformação destes compostos na troposfera exhibe uma tendência em direção aos estados de oxidação mais altos, uma vez que os CRE reagem facilmente com espécies oxidantes presentes, resultando principalmente na formação de  $\text{SO}_2$ , que depois é oxidado a ácido sulfúrico e sais de sulfato (BRANDT; VAN ELDIK, 1995). Estes últimos são mais estáveis na troposfera, embora sejam mais susceptíveis à incorporação em partículas de aerossol sólidas ou líquidas, sendo, portanto, facilmente removidos da atmosfera por processos físicos de deposição seca e úmida (ANDREAE; JAESCHKE, 1992).

#### 3.3.2.1. Oxidação dos CRE

O  $\text{H}_2\text{S}$  e os outros CRE são oxidados na troposfera principalmente por radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) durante o dia, e por radicais  $\text{NO}_3^\bullet$  durante a noite, além de  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo os principais produtos destas reações  $\text{SO}_2$  e MSA ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – ácido metano-sulfônico), os quais podem ser posteriormente oxidados a  $\text{SO}_4^{2-}$ , sendo este último finalmente removido da atmosfera por deposição seca ou úmida. Partículas de sulfato são incorporadas dentro dos aerossóis atmosféricos os quais contribuem para a acidificação da precipitação (TYNDALL; RAVISHANKARA, 1991) e podem agir como núcleo de condensação de nuvens com possíveis consequências climáticas (CHARLSON et al., 1987; AYERS; GRAS, 1991). A **figura 5** apresenta um resumo dessas reações e a **tabela 4** apresenta as constantes de velocidade para as reações com  $\text{OH}^\bullet$  ou  $\text{NO}_3^\bullet$  e os CRE, e os tempos de vida ( $\tau$ ) desses compostos sob determinadas condições.



**Figura 5.** Reações envolvidas na oxidação de H<sub>2</sub>S e outros CRE na atmosfera

FONTE: SZE, N. D.; KO, M. K. W. Photochemistry of COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S: implications for the atmospheric sulfur cycle. *Atmospheric Environment*, v. 14, p. 1223-1239, 1980

**Tabela 4.** Constantes de velocidade para reações dos radicais OH<sup>\*</sup> e NO<sub>3</sub><sup>\*</sup> com CRE e tempos de vida

Composto	OH <sup>*</sup> (dia)		NO <sub>3</sub> <sup>*</sup> (noite)	
	k (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	τ <sup>a</sup>	k (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	τ <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> S	4,7 x 10 <sup>-12</sup>	5 dias	-----	-----
COS	1,0 x 10 <sup>-15</sup>	63 anos	-----	-----
CS <sub>2</sub>	2,8 x 10 <sup>-12</sup>	8 dias	-----	-----
CH <sub>3</sub> S CH <sub>3</sub>	6,3 x 10 <sup>-12</sup>	4 dias	9,7 x 10 <sup>-13</sup>	1,1 h
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	2,0 x 10 <sup>-10</sup>	2,8 h	4,2 x 10 <sup>-14</sup>	26 h
CH <sub>3</sub> SH	3,3 x 10 <sup>-11</sup>	17 h	1,0 x 10 <sup>-12</sup>	1,1 h

<sup>a</sup>τ = 1/k[OH], onde [OH] = 5 x 10<sup>5</sup> moléculas cm<sup>-3</sup>

<sup>b</sup>τ = 1/k[NO<sub>3</sub>], onde [NO<sub>3</sub>] = 10 ppt = 2,5 x 10<sup>8</sup> moléculas cm<sup>-3</sup>

FONTE: FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. New York: John Wiley & Sons, 1986

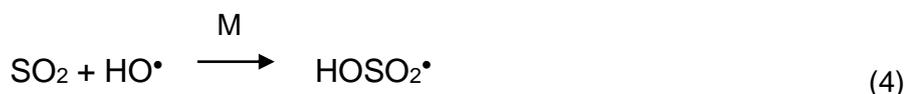
### 3.3.2.2. Oxidação do SO<sub>2</sub> em fase gasosa

Dióxido de enxofre pode sofrer foto-oxidação direta uma vez que absorve radiação na região UV incidente na troposfera levando a formação de moléculas excitadas, segundo as reações (eq. 1-3):



A foto-oxidação direta é um processo lento, uma vez que a energia de excitação é principalmente perdida em colisões com moléculas de O<sub>2</sub> antes de ser utilizada na conversão de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, e, portanto não é um meio eficiente para oxidação de SO<sub>2</sub> na atmosfera.

Reações importantes de oxidação do SO<sub>2</sub> conduzindo a formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> envolvem a participação de radicais hidroxila (HO•), hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•) ou peroxilas orgânicos (RO<sub>2</sub>•) conforme as reações (eq. 4-8), sendo que desses oxidantes o mais reativo é o radical hidroxila (**tabela 5**) [CALVERT et al., 1978; EGGLETON; COX, 1978].



**Tabela 5. Contribuições relativas para oxidação de SO<sub>2</sub> em fase gasosa por diferentes espécies**

Espécie	Concentração (molécula cm <sup>-3</sup> )	k, (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Taxa de Oxidação de SO <sub>2</sub> (% h <sup>-1</sup> )
OH•	7,1 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>-12</sup>	1,2 – 2,5
HO <sub>2</sub> •	2,6 x 10 <sup>9</sup>	9 x 10 <sup>-16</sup>	0,84
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> •	2,2 x 10 <sup>9</sup>	≤ 10 <sup>-15</sup>	≤ 0,8
O( <sup>3</sup> P)	5,7 x 10 <sup>4</sup>	1,9 x 10 <sup>-14</sup>	4,0 x 10 <sup>-4</sup>

FONTE: EGGLETON, A. E. J.; COX, R. A. Homogeneous oxidation of sulphur compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, v. 12, p. 227-230, 1978

### 3.3.2.3. Oxidação do SO<sub>2</sub> em fase aquosa

O equilíbrio entre as fases gasosa e aquosa é regido pela lei de Henry:

$$[X]_{\text{aq}} = K_H \cdot P \quad (9)$$

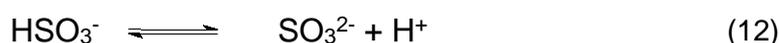
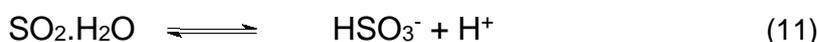
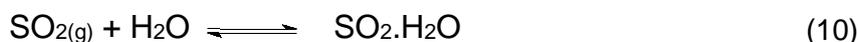
onde,

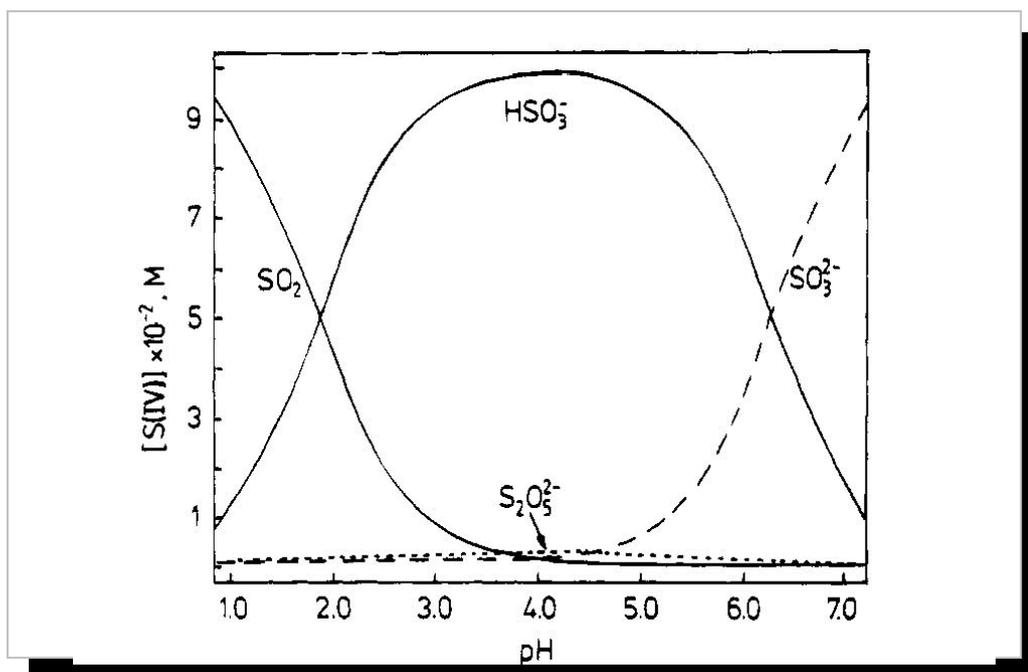
[X]<sub>aq</sub> = concentração do gás em solução (mol L<sup>-1</sup>)

P = pressão parcial do gás sobre a solução (atm)

K<sub>H</sub> = constante da lei de Henry (mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>)

Em fase aquosa, o SO<sub>2</sub> ocorre na forma de um hidrato, em equilíbrio com a fase gasosa pela sua pressão parcial. Esse hidrato se dissocia rapidamente para formar o bissulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e o sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [eq. 10-12]. O grau de dissociação e a solubilidade do SO<sub>2</sub> são fortemente dependentes do pH (**figura 6**), assim diferentes espécies de S(IV) irão predominar na solução aquosa de acordo como pH: SO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (pH < 1,5), HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pH 1,5 - 6,5) e SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (pH > 6,5), sendo que o íon HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> é a espécie de S(IV) mais abundante na faixa de pH 3 - 6 de gotículas atmosféricas (BRANDT; VAN ELDIK, 1995).

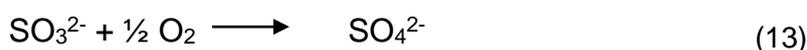




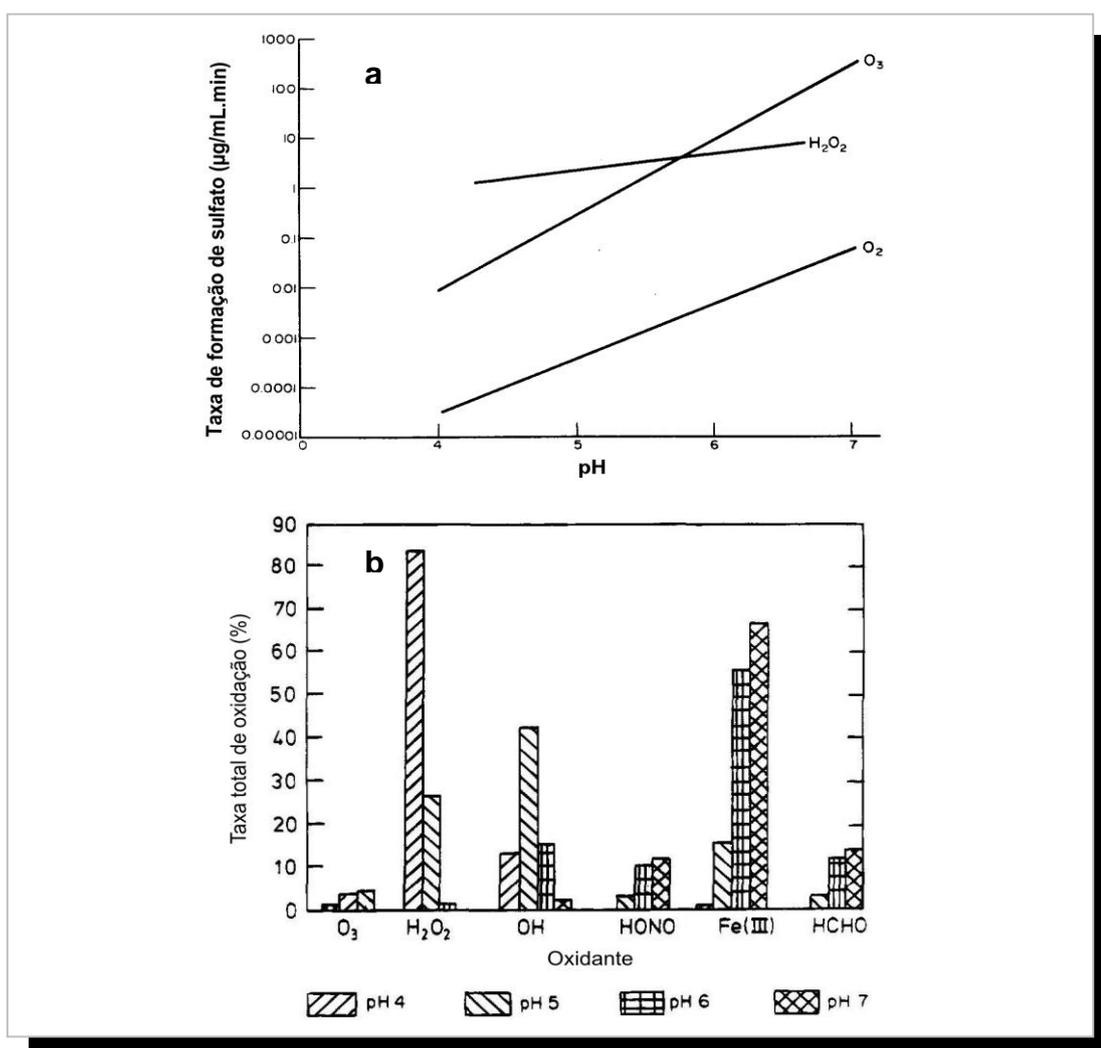
**Figura 6.** Distribuição de espécies de enxofre (IV) em função do pH a 25 °C

FONTE: BEILKE, S.; GRAVENHORST, G. Heterogeneous SO<sub>2</sub>-oxidation in the droplet phase. **Atmospheric Environment**, v. 12, n. 231-239, 1978

A oxidação do SO<sub>2</sub> em fase aquosa pode ser induzida por alguns oxidantes como O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ausência ou presença de catalisadores. A oxidação do SO<sub>2</sub> pelo O<sub>2</sub> na ausência de catalisadores (eq. 13) ocorre com uma velocidade muito baixa, sendo que a taxa de conversão de SO<sub>2</sub> pode ser maior do que 1% h<sup>-1</sup> somente a valores de pH acima de 5 e concentrações de água líquida maiores que 1g m<sup>-3</sup>. Para os valores de pH típicos para água de chuva (3 – 5), o processo não catalítico tem pouca importância para a oxidação do SO<sub>2</sub>. Entretanto, a velocidade desta reação poderá aumentar muito pela ação catalítica de pequenas quantidades de íons metálicos de transição, principalmente Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, presentes nas gotas de água. Resultados experimentais indicam que a formação de sulfato devido à oxidação catalítica do SO<sub>2</sub> é bastante significativa em áreas urbanas consideradas poluídas, onde concentrações de metais de transição próximas de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> ou superiores já foram observadas em gotas de água de nuvens e nevoeiro (BEILKE; GRAVENHORST, 1978).



A oxidação do  $\text{SO}_2$  em fase aquosa também pode ocorrer na presença de agentes fortemente oxidantes, tais como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De acordo com a **figura 7a** a oxidação do  $\text{SO}_2$  pelo  $\text{O}_3$  é cerca de 100 vezes mais rápida do que pelo  $\text{O}_2$  via processo não catalítico (PENKETT et al., 1979). Saxena e Seigneur (1987) calcularam a contribuição do  $\text{O}_3$  de 1 a 10%  $\text{h}^{-1}$  para a formação de  $\text{SO}_4^{2-}$ . A oxidação  $\text{SO}_2$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  é caracterizada por uma forte dependência de pH (**figura 7b**). Vários experimentos têm mostrado que a reação é muito rápida em pH na faixa de 3-5, contudo a importância desse processo de oxidação para a formação de sulfato na fase aquosa depende das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fase gasosa (PENKETT et al., 1979).



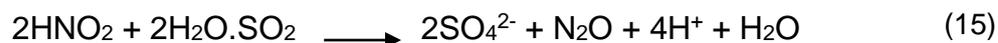
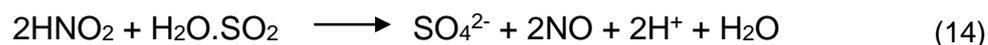
**Figura 7.** Comparação das taxas de oxidação atmosférica de  $\text{SO}_2$  em função do pH

FONTES: a) PENKETT, S. A.; JONES, B. M. R.; BRICE, K. A.; EGGLETON, A. E. J. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 13, p. 123-137, 1979

b) HOFFMANN, M. R.; CALVERT, J. G., 1985 apud BRANDT, C.; VAN ELDIK, R. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 119-190, 1995

Apesar de estudos cinéticos indicarem que  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HSO}_3^-$  reagem rapidamente em fase aquosa, foi observado a coexistência de S(IV) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em amostras ambientais. Este fenômeno é função da presença de compostos carbonílicos, principalmente os aldeídos, mais especificamente o formaldeído que reage com os íons sulfito e bissulfito levando a formação do ácido hidroximetanossulfônico (HMSA), o qual dificulta a oxidação do S(IV) a S(VI) na atmosfera (BOYCE; HOFFMANN, 1984).

Sistemas aquosos contendo S(IV) podem ser oxidados por espécies de N(III) e N(IV), na forma de nitrito, ácido nitroso e dióxido de nitrogênio aquoso. O ácido nitroso oxida S(IV), de acordo com as reações abaixo (eq. 14-15). Assim como no caso do ozônio, na presença de  $\text{HNO}_2$ , a velocidade de oxidação do  $\text{SO}_2$  se torna mais elevada para valores mais altos de pH (**figura 7b**).



#### 3.3.2.4. Oxidação do $\text{SO}_2$ sobre superfícies sólidas

Adsorção de  $\text{SO}_2$  sobre a superfície de sólidos, seguida por sua oxidação é conhecida como uma das rotas de formação de ácido sulfúrico. Várias superfícies de carbono, tais como grafite e fuligem, como também outros tipos de superfícies, incluindo cinzas, poeira,  $\text{MgO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  têm também sido eficientes para oxidar e/ou remover  $\text{SO}_2$  da fase gasosa. A taxa de remoção depende da natureza da superfície, da presença de co-poluentes como  $\text{NO}_2$  e no caso das superfícies carbonáceas, da umidade relativa (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1986).

### 3.4. Óxidos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio constituem uma série de sete compostos (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), dos quais apenas três são importantes na atmosfera: o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), emitido quase totalmente por fontes naturais, é relativamente inerte na troposfera, mas participa de mudanças climáticas uma vez que contribui para o aumento do efeito estufa (WARNECK, 1988); o óxido nítrico (NO) que é um gás incolor e tóxico; e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), gás de cor marrom e muito mais tóxico do que o NO. O termo óxidos de nitrogênio e o símbolo NO<sub>x</sub> são utilizados na literatura para designar a mistura NO e NO<sub>2</sub> no ar (WHO, 1997).

Estes óxidos (NO<sub>x</sub>) são emitidos para a atmosfera tanto por fontes naturais como relâmpagos e ação bacteriana no solo, quanto por fontes antrópicas resultantes principalmente de processos de combustão a altas temperaturas, tais como escapamentos de veículos e plantas geradoras de energia térmica, além das indústrias de fertilizantes e ácido nítrico (SEINFELD, 1986). A **tabela 6** apresenta uma estimativa das emissões globais de NO<sub>x</sub> por diferentes fontes e seus sorvedouros. Tanto NO como NO<sub>2</sub> estão presentes em concentrações significativas em atmosferas poluídas e são bastante reativos nesse meio, participando da formação do *smog* fotoquímico, contribuindo com o aumento da concentração do ozônio na troposfera e para a diminuição deste na estratosfera, interferindo assim no aquecimento da superfície terrestre.

**Tabela 6. Estimativas de emissões e deposições globais de NO<sub>x</sub>**

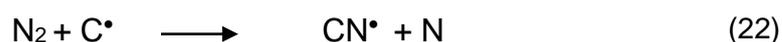
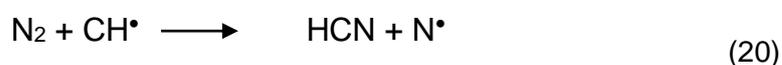
Fontes	Tg N ano <sup>-1</sup>
Queima de combustíveis fósseis	21 (14-28)
Queima de biomassa	12 (4-24)
Relâmpago	8 (2-20)
Atividade microbiana no solo	8 (4-16)
Oxidação da amônia	0-10
Oceanos	< 1
Total	25-99
<b>Sorvedouros</b>	
Deposição úmida	12-42
Deposição seca	11-22
Total	23-64

### 3.4.1. Química atmosférica dos óxidos de nitrogênio

Três mecanismos são aceitos para a formação dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ): a) mecanismo Zeldovich (formação térmica de NO); b) mecanismos de radicais livres e c) mecanismo de oxidação dos compostos de nitrogênio presentes nos combustíveis. A combustão é a principal fonte de óxido nítrico (NO) através da oxidação do nitrogênio atmosférico, em temperaturas superiores a 1500 °C, cujo mecanismo considera as seguintes reações (eq. 16-19):



O mecanismo de radicais livres geralmente ocorre quando a concentração de hidrocarbonetos é alta. Neste caso, há o ataque do carbono ou radicais de hidrocarbonetos as moléculas de nitrogênio, de acordo com as reações (eq. 20-22):



os cianetos formados são geralmente oxidados a  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_2$  na atmosfera.

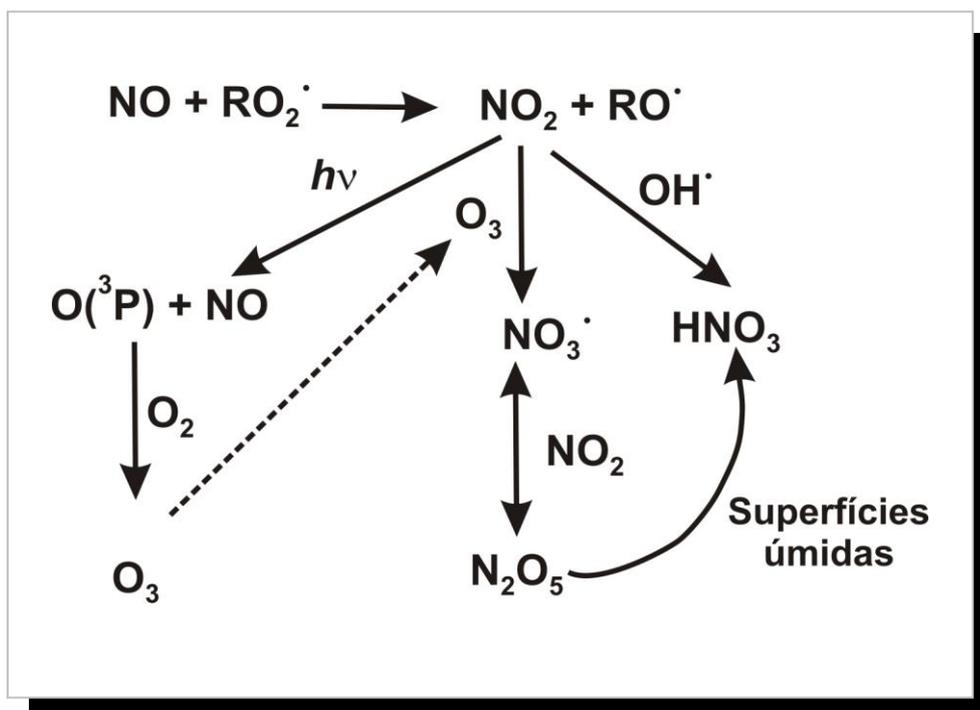
Combustíveis contendo moléculas nitrogenadas também são fontes de  $\text{NO}_x$ , se a razão combustível/ar for baixa, ocorre a produção de  $\text{NO}_x$ , porém se a razão for elevada, são produzidos amônia e ácido cianídrico (TRIMM, 1983; PRASAD; KENNEDY; RUCKENSTEIN, 1984).

Seja qual for a fonte, quando o NO chega a atmosfera é convertido a  $\text{NO}_2$  através das reações com o oxigênio, ozônio e radicais peroxilas presentes na atmosfera (eq. 23-25).



Uma vez NO convertido a NO<sub>2</sub>, algumas reações potenciais podem ocorrer posteriormente (**figura 8**). Dentre elas a fotólise do NO<sub>2</sub> para formar átomos de oxigênio que ao reagir com O<sub>2</sub> geram O<sub>3</sub>, além dessa pode ocorrer a reação do NO<sub>2</sub> com radicais OH• para formar o ácido nítrico. Quando há concentrações suficientes de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, o nitrato radical (NO<sub>3</sub>•) é formado, e este depois reage com o NO<sub>2</sub> para formar o pentóxido de dinitrogênio (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em um processo reversível (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1997). Como discutido por Andreae e Crutzen (1997), a formação e subsequente hidrólise do N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre superfícies úmidas, incluindo os aerossóis, é uma contribuição significativa para a formação de ácido nítrico na atmosfera durante a noite tanto em escala local como global.

A química do radical NO<sub>3</sub>• é importante apenas à noite, pois este sofre fotólise rapidamente durante o dia. O NO<sub>3</sub>• foi descoberto em regiões poluídas e remotas, e acredita-se ser este a força motriz da química atmosférica durante a noite quando as concentrações de OH• tornam-se insignificantes (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1997; SINGH, 1987).

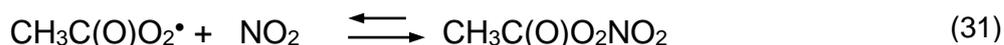
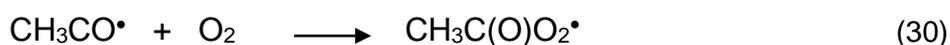


**Figura 8.** Principais reações atmosféricas para NO<sub>2</sub>

A reação dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  com  $\text{NO}_2$  é o principal processo de perda de  $\text{NO}_x$  durante o dia e é um importante processo de consumo dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  em áreas urbanas com elevadas concentrações de  $\text{NO}_2$  (EHHALT et al., 1991 apud ATKINSON, 2000), conduzindo a formação do  $\text{HNO}_3$  que contribui para a deposição ácida. O  $\text{NO}$  também reage os radicais  $\text{OH}^\bullet$  formando o ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ), sendo que esta reação encontra-se em fotoequilíbrio com a reação de fotólise do  $\text{HNO}_2$  (eq. 26-27). Este ácido quando gerado a noite produz radicais  $\text{OH}^\bullet$  que ao amanhecer age como iniciador de reações fotoquímicas em áreas urbanas (HARRIS et al., 1982 apud ATKINSON, 2000),



O  $\text{NO}_2$  participa da formação do nitrato de peroxiacetila - PAN ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ) que é um poluente secundário gerado, principalmente, a partir de emissões de veículos movidos a álcool. O PAN é um dos compostos que participa do *smog* fotoquímico, e é produto de uma sequência de reações entre o acetaldeído e os radicais  $\text{OH}^\bullet$  ou  $\text{NO}_3^\bullet$ , o radical intermediário acetil peroxila e o  $\text{NO}_2$  (eq. 28-31) [SINGH, 1987].



### 3.5. Ozônio na troposfera

Ozônio ( $O_3$ ) é um gás incolor que se encontra em duas camadas distintas da atmosfera. Embora a maior parte do ozônio (cerca de 90%) contido na atmosfera esteja presente na estratosfera, onde forma uma camada protetora da terra contra a exposição da radiação UV, este gás também está presente na troposfera.

Nesta camada, o ozônio é um poluente secundário de interesse mundial constituindo-se atualmente como um poluente de grande dificuldade de controle, devido à complexa cadeia de reações envolvidas na sua formação. Assim, o  $O_3$  excede comumente as concentrações máximas permitidas em vários locais do mundo, em áreas urbanas e industriais. Muitos países, bem como Organização Mundial de Saúde (OMS), têm estabelecido concentrações máximas de ozônio em torno de  $196 \mu\text{g m}^{-3}$  (100 ppb) por um período de 1 h. No Brasil, o padrão de qualidade do ar limita a concentração média horária de  $O_3$  em  $160 \mu\text{g m}^{-3}$  (80 ppb) [BRASIL, 1990]. De acordo com os dados apresentados pela CETESB (2000), as concentrações de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo geralmente excedem o padrão nacional estabelecido, ultrapassando diversas vezes o valor de  $200 \mu\text{g m}^{-3}$  (102 ppb), que corresponde ao nível de atenção, atingindo algumas vezes o nível de  $500 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na Bahia, na região de influência do Pólo Industrial de Camaçari, também são observadas diversas ultrapassagens do padrão nacional para  $O_3$  (CETREL, 2002). Este poluente está relacionado com a formação do *smog* fotoquímico, é fitotóxico, além de causar sérios danos aos seres humanos.

### 3.5.1. Formação e destruição de ozônio troposférico

Na troposfera,  $O_3$  é formado através de reações envolvendo compostos orgânicos voláteis (COVs<sup>1</sup>) e  $NO_x$ , em presença de luz solar, segundo a reação global (eq. 32):



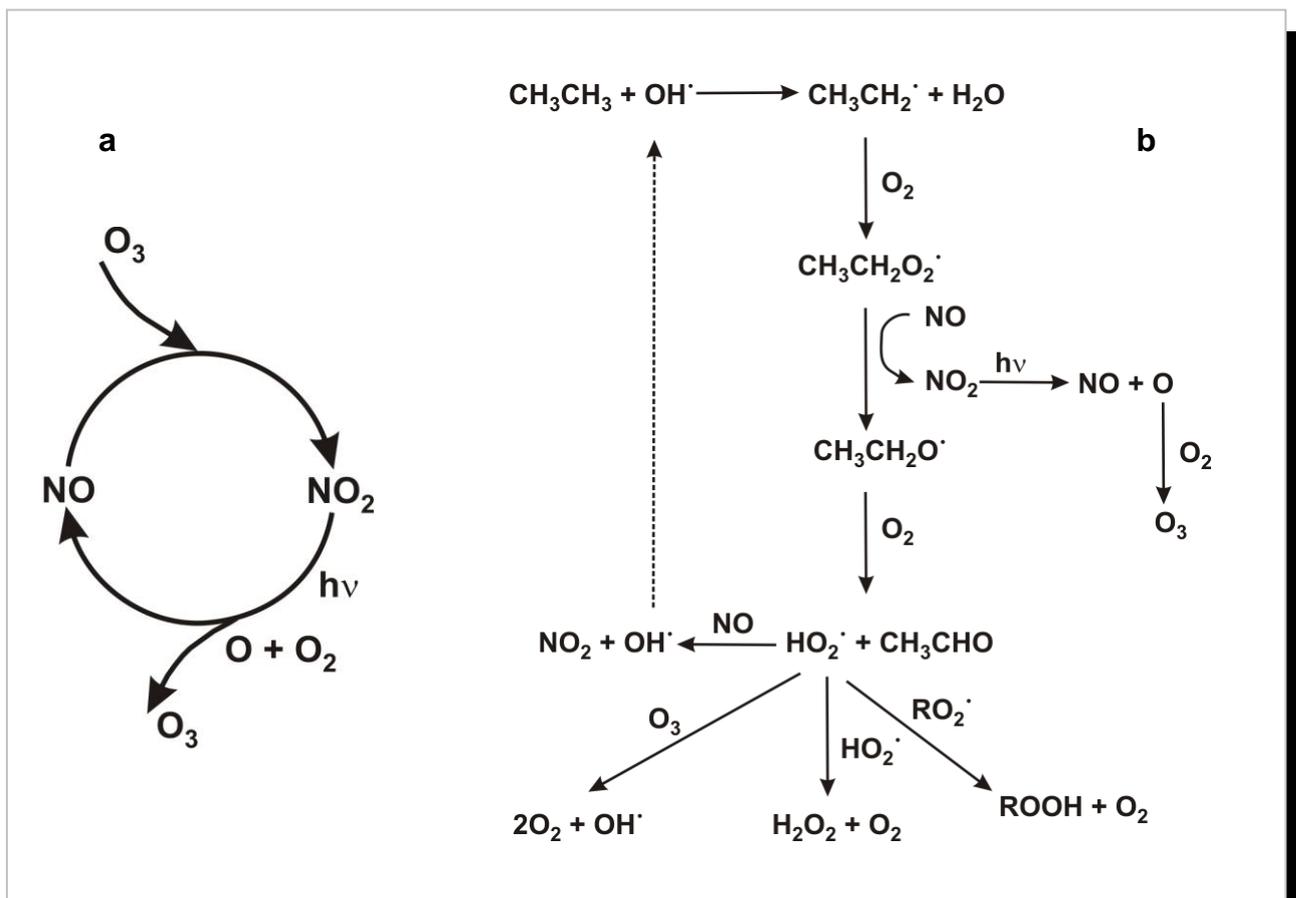
A formação do ozônio inicia-se pela da fotólise do  $NO_2$ , a qual resulta na liberação do óxido nítrico e oxigênio atômico. Este último, por sua vez, se combina com o oxigênio molecular, produzindo ozônio. Na ausência de outras espécies oxidantes, o  $NO$  será oxidado pelo ozônio a  $NO_2$  (eq. 33-35), resultando em um estado estacionário, como mostra a **figura 9a**. Assim, a formação de  $O_3$  depende da taxa de fotólise do  $NO_2$  e da razão  $[NO_2]/[NO]$ .



Entretanto, na presença dos COVs ocorrem reações de oxidação destes compostos produzindo radicais livres ( $RO_2^\bullet$  e  $HO_2^\bullet$ ) que posteriormente oxidam o  $NO$  a  $NO_2$ , o qual depois sofre fotólise, contribuindo assim para o aumento do  $O_3$  troposférico. A velocidade de formação do  $O_3$  depende da quantidade e da reatividade dos COVs (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1997; ATKINSON, 2000). A **figura 9b** ilustra estas reações usando o etano como exemplo de COV.

<sup>1</sup> COVs – compostos orgânicos reativos, que se vaporizam facilmente, e são representativos de diversas classes: hidrocarbonetos, aldeídos, álcoois e outros. São denominados, em inglês, *volatile organic compounds* (VOCs).

<sup>2</sup> M - representa qualquer molécula não reativa, tal como  $N_2$ , que remove o excesso de energia gerada na reação, sem participar dela.

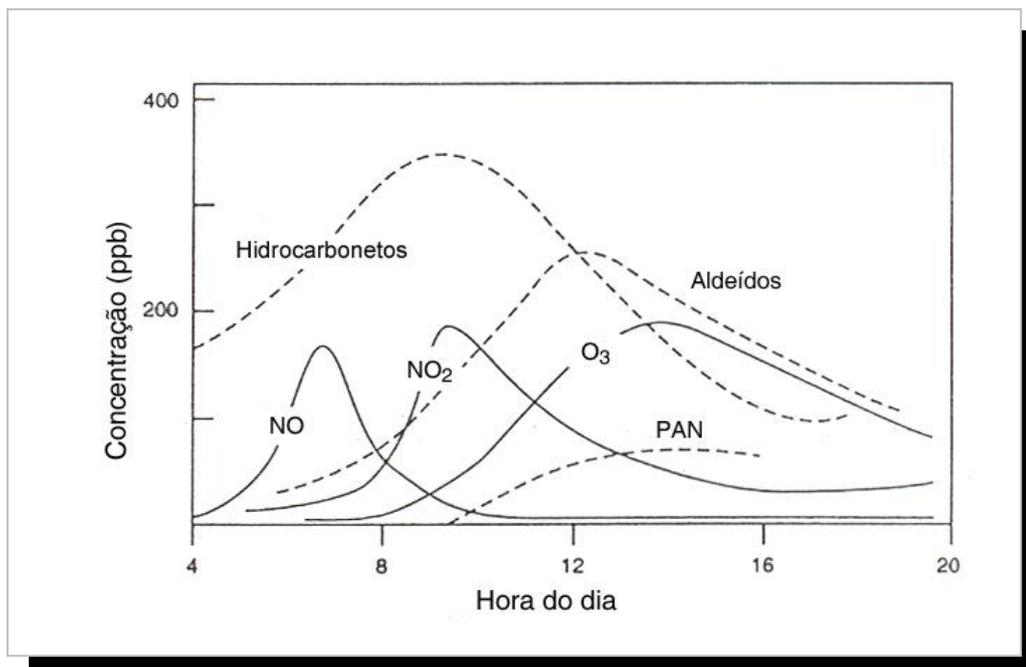


**Figura 9.** Esquemas das reações envolvidas na formação do ozônio: a) a partir da fotólise do NO<sub>2</sub> e ausência de COVs, b) envolvendo NO/NO<sub>2</sub> na presença de COVs

FONTES: a) ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2063-2101, 2000

b) FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. *Science*, v. 276, p. 1045-1050, 1997

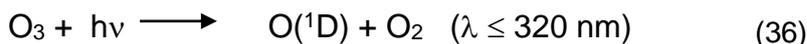
A **figura 10** mostra a variação da concentração das principais espécies envolvidas no ciclo fotoquímico do ozônio em função das horas do dia. Este ciclo inicia-se com a conversão de NO a NO<sub>2</sub> através da reação com hidrocarboneto. No decorrer do dia, conforme a intensidade da radiação solar aumenta, a fotólise do NO<sub>2</sub> e conseqüentemente a concentração de O<sub>3</sub> também aumentam. A diminuição nas concentrações de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> somente ocorre após todo NO ter sido consumido.



**Figura 10.** Perfil de concentração das espécies envolvidas na formação do  $O_3$  ao longo do dia

FONTE: BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmospheric chemistry and global change**. New York: Oxford University Press, 1999

A fotólise do ozônio na presença de vapor d'água é a maior fonte de radicais  $OH^\bullet$  (eq. 36-37), que são espécies reativas fundamentais na troposfera.



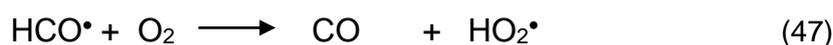
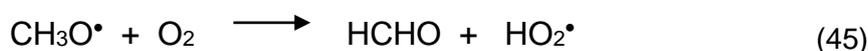
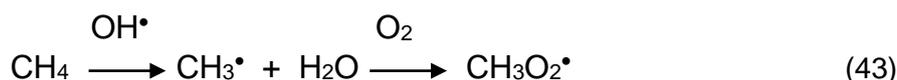
Estes radicais também são formados por fotodissociação de aldeídos (RCHO), de acordo com as seguintes reações (eq. 38-40):



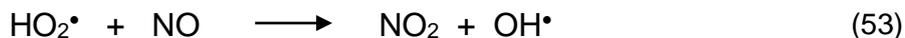
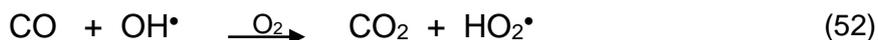
Quando NO encontra-se em concentrações muito baixas, reações do  $O_3$  com radicais  $OH^\bullet$  e  $HO_2^\bullet$  são processos que contribuem para a destruição do  $O_3$  troposférico (eq. 41-42) [FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 1997; ATKINSON, 2000].



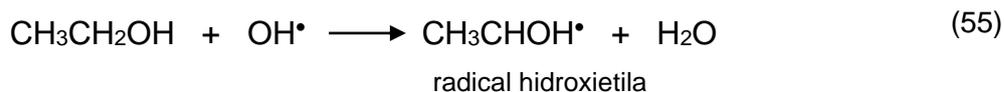
Porém, reações subsequentes de radicais  $\text{OH}^\bullet$ , principalmente com COVs não oxigenados, podem levar à formação de  $\text{O}_3$  pela conversão de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ . O  $\text{CH}_4$  é um exemplo destes COVs que pode ilustrar a série de reações envolvidas as quais levam, através da formação de formaldeído ( $\text{HCHO}$ ), à obtenção de  $\text{O}_3$  e radicais  $\text{OH}^\bullet$  (eq. 43-51) [BALDOCCHI et al., 1995]. As reações de outros COVs não oxigenados emitidos por fontes antrópicas ou naturais em florestas (ex: isopreno e pineno) são equivalentes a esta cadeia de reações.



O  $\text{CO}$  emitido diretamente pela queima de combustíveis fósseis, queima da biomassa para a limpeza de florestas ou produzido como intermediário nas reações de hidrocarbonetos na atmosfera, pode reagir com os radicais  $\text{OH}^\bullet$  de acordo com uma cadeia de reações, resultando na formação de  $\text{O}_3$  catalisada por  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  (eq. 52-54).



No entanto, não apenas os COVs não oxigenados levam ao consumo de  $\text{OH}^\bullet$  e à formação de  $\text{NO}_2$ , com conseqüente produção de  $\text{O}_3$ . Os COVs oxigenados também exercem um papel importante na capacidade oxidante da atmosfera (SINGH et al., 1995), como pode ser observado pelas reações abaixo envolvendo etanol (eq. 55-56).

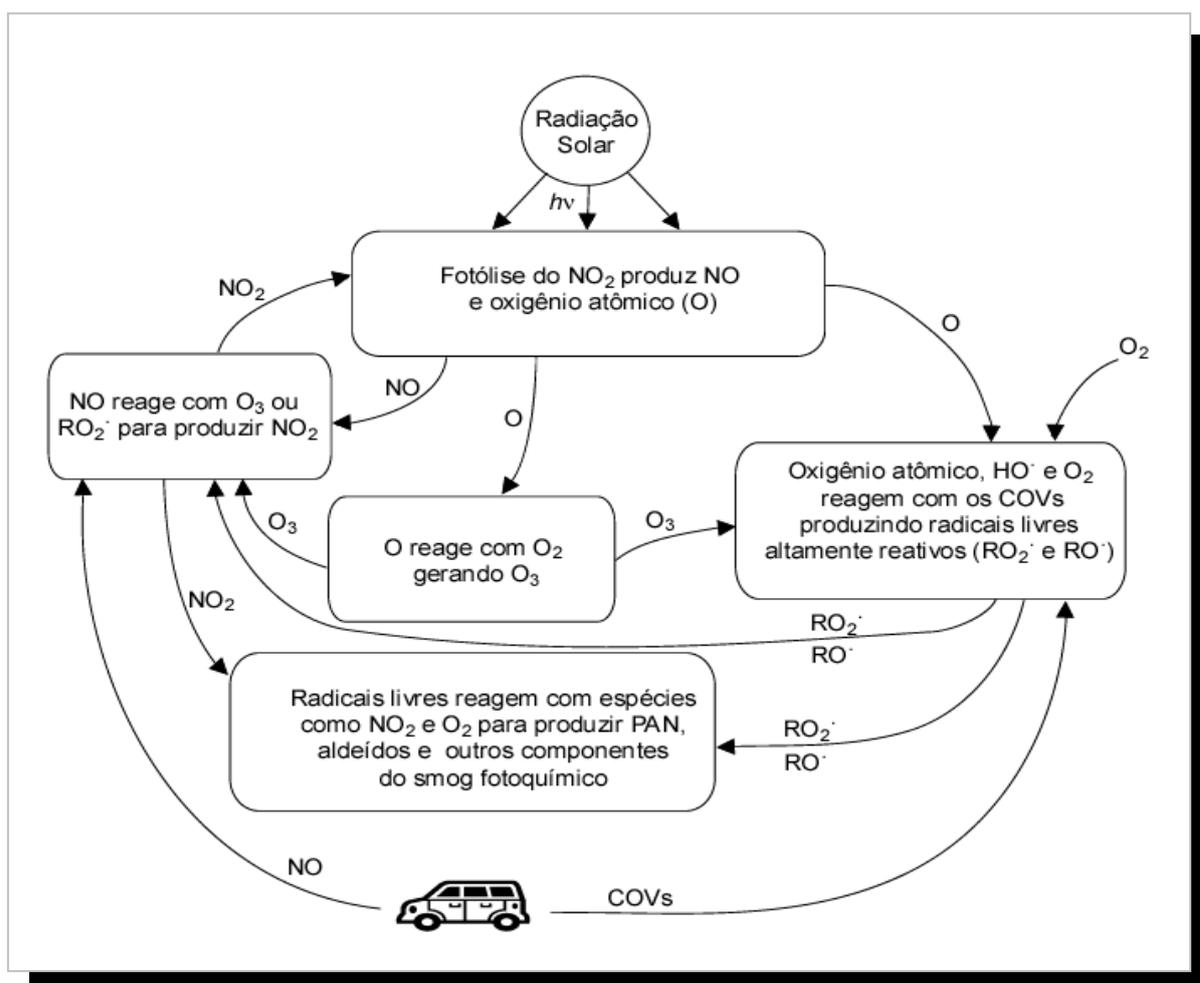


O radical  $\text{HO}_2^\bullet$  formado através destas reações reage com o  $\text{NO}$  formando o  $\text{NO}_2$  (eq. 49).

Além da complexidade de reações químicas envolvidas, fatores meteorológicos e topográficos fazem com que os gases precursores emitidos sejam transportados a vários locais, às vezes distantes das fontes, resultando em níveis altos de ozônio em locais distintos das áreas onde ocorreram as emissões.

### 3.5.2. Formação do *smog* fotoquímico

Nas grandes cidades a qualidade do ar tem se deteriorado, significativamente, com o aumento do número de veículos em circulação e os crescentes congestionamentos, aumentando a frequência de níveis elevados de poluentes. A formação do *smog*<sup>3</sup> fotoquímico está geralmente associado à ocorrência simultânea de várias reações envolvendo  $\text{NO}_x$  e COVs emitidos dos veículos, gerando poluentes como  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , PAN, nitrato e sulfato particulados, aldeídos e outros produtos de oxidação de hidrocarbonetos, constituindo-se assim um aerossol contendo material particulado e vários gases (MANAHAN, 1994). A **figura 11** apresenta um resumo dos processos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico.



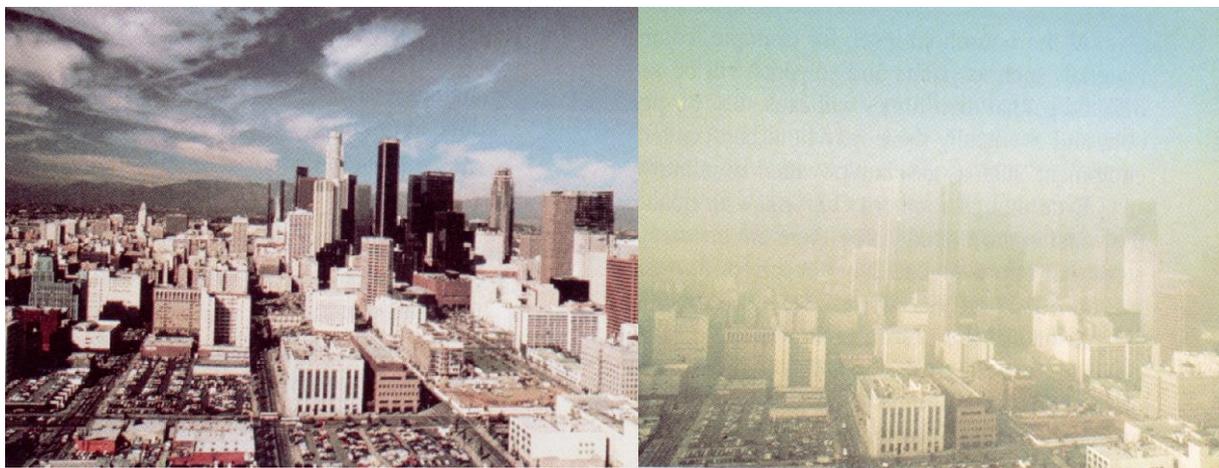
**Figura 11.** Esquema geral dos processos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico

FONTE: MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. 6<sup>th</sup> ed. USA: Lewis Publishers, 1994

<sup>3</sup> *smog* é uma palavra resultante da combinação de smoke e fog (fumaça e neblina)

Para que haja a formação do *smog* fotoquímico são necessárias algumas condições como: intenso tráfego de veículos para que as emissões de NO, HC e outros COVs sejam altas; elevadas temperaturas e alta intensidade solar para que as reações fotoquímicas ocorram com uma velocidade elevada; estagnação do ar para que haja pouco movimento relativo da massa de ar, e assim os reagentes não sejam diluídos. Por razões geográficas (como a presença de montanhas) e alta densidade populacional, em períodos ensolarados e quentes, cidades como Los Angeles, México, São Paulo e Roma já apresentam vários episódios de *smog* fotoquímico (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 2000; BAIRD, 2002).

Este fenômeno é caracterizado por uma coloração castanha (devido à presença do NO<sub>2</sub>) [figura 12], e pela presença de substâncias que causam danos à saúde humana como irritação dos olhos, doenças respiratórias ou agravamento destas, além de serem, em geral, fitotóxicos, provocando grandes prejuízos a agricultura. Outro efeito importante é a redução da visibilidade (MANAHAN, 1994).



**Figura 12.** Ilustração de um típico episódio de *smog* fotoquímico. A esquerda, uma cidade com o ar não poluído, e a direita, o ar com a presença do *smog*

## **3.6. Efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente causados pelo SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S**

### **3.6.1. Impactos sobre a saúde humana**

Os efeitos da exposição ao NO<sub>2</sub> a curto prazo ainda estão obscuros, mas exposição freqüente a altas concentrações deste gás pode causar aumento da incidência de doenças respiratórias agudas. NO<sub>2</sub> é um irritante pulmonar severo por causa de seu potencial oxidativo e por ser quase insolúvel em água. Este gás interage não só com o epitélio alveolar, como também com o interstício e o endotélio dos capilares pulmonares. A maior parte do NO<sub>2</sub> inalado é retida nos pulmões e depositada primariamente nos brônquios, bronquíolos respiratórios e terminais, com pequena deposição nos alvéolos. O NO<sub>2</sub> é capaz de lesar o pulmão diretamente através de suas propriedades oxidantes ou indiretamente por aumentar a suscetibilidade às infecções respiratórias, além disso, ele pode ser transformado nos pulmões em nitrosaminas, sendo algumas destas conhecidas como potencialmente carcinogênicas. Estão associados à exposição ao NO<sub>2</sub> o aparecimento de bronquites agudas e edemas pulmonares. Apesar dos sintomas clínicos não aparecerem de imediato, a exposição continuada a altos níveis de NO<sub>2</sub> pode provocar mudanças morfológicas pulmonares, além de alterações no sistema imunológico (SAMET; UTELL, 1990; WHO, 1997).

Dióxido de enxofre é um gás irritante, pois é fortemente hidrofílico e, portanto, muito solúvel na mucosa do nariz e trato respiratório superior. Sua inalação, mesmo em concentrações muito baixas, provoca espasmos passageiros dos bronquíolos pulmonares. Com a elevação progressiva das concentrações, observa-se aumento da secreção mucosa nas vias respiratórias superiores e depois inflamações graves da mucosa. Todos esses sintomas são agravados quando o ar é frio. Ocorre também a redução do movimento ciliar no trato respiratório, responsável pela expulsão do excesso de muco e partículas estranhas.

Este poluente também pode aumentar e agravar condições inflamatórias das vias respiratórias inferiores já existentes e evidências mostram que este gás debilita o sistema imunológico, aumentando a susceptibilidade a infecções no trato respiratório. Estudos epidemiológicos mostram associações entre exposições de longo tempo a SO<sub>2</sub> e aumento da incidência de sintomas de doenças respiratórias,

bem como diminuição da função dos pulmões. Em áreas industrializadas, os efeitos combinados da poluição do SO<sub>2</sub> e material particulado podem aumentar a incidência de doenças crônicas nos pulmões, especialmente bronquites. Indivíduos que sofrem de insuficiência pulmonar e cardiovascular, asmáticos, crianças e idosos formam um grupo de alto risco [WHO, 1979b]. A **tabela 7** apresenta alguns efeitos sobre a saúde humana em diferentes períodos de exposição e concentrações de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

**Tabela 7. Efeitos esperados da exposição ao SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> sobre a saúde humana**

Concentração (ppm)	Período de exposição	Efeitos sobre a saúde humana
<b>NO<sub>2</sub></b>		
0,2 - 0,3	30 min	Pequenas mudanças na função pulmonar em asmáticos
0,5	----	Aumento da susceptibilidade a infecções bacteriana e viral dos pulmões
2,5	2 h	Decréscimo na função pulmonar em adultos saudáveis em repouso
5,0	15 min	Redução do transporte normal de gases entre o sangue e os pulmões em adultos saudáveis
50	-----	Bronquite não fatal
<b>SO<sub>2</sub></b>		
0,04	1 ano	Aumento dos sintomas respiratórios da população em geral e da frequência de doenças respiratórias em crianças
0,2	24 h	Agravamento de doenças respiratórias em adultos; aumento da mortalidade entre idosos
0,5	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em asmáticos
10	10 min	Espasmos dos bronquíolos

FONTES: WHO – World Health Organization. **Environmental Health Criteria 8: Sulfur Oxides and Suspended Particulate Matter**, Geneva, 1979b

WHO – World Health Organization. **Air Quality Guidelines for Europe**. 2<sup>nd</sup> ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000. Disponível em: <http://www.who.dk>

O ozônio troposférico atua sobre a saúde humana causando irritação nos olhos e no sistema respiratório, perda da função dos pulmões, além de agravamento de doenças respiratórias, como asma, bronquite e enfisema, e de doenças cardíacas crônicas. Em pessoas saudáveis, a exposição a níveis elevados de O<sub>3</sub> reduz significativamente a função pulmonar durante períodos de práticas de exercícios físicos. Isto pode ser acompanhada de sintomas como: dor no peito, tosse e congestão pulmonar. Resultados de estudos com animais indicam que repetidas exposições a altos níveis de ozônio podem causar danos na estrutura pulmonar (WHO, 1979a; US EPA, 2003). A **tabela 8** mostra alguns níveis de concentração de O<sub>3</sub> e os respectivos efeitos sobre a saúde humana.

**Tabela 8. Níveis de concentração de O<sub>3</sub> e os efeitos causados na saúde humana**

Concentração de O <sub>3</sub> no ar (ppm)	Efeitos sobre a saúde humana
0,08	Em adultos saudáveis, decréscimo da função pulmonar (> 10%) no intervalo de 4-5 h durante exercícios físicos; desconforto no peito
0,15	Para indivíduos sensíveis como crianças e asmáticos, redução na capacidade pulmonar; irritação do trato respiratório; tosse
0,2	Aumento na incidência e gravidade de doenças respiratórias como asma e doença pulmonar obstrutiva crônica
0,4	Agravamento significativo dos sintomas respiratórios e dificuldade de respirar na população em geral; risco de mortes prematuras de pessoas com doenças respiratórias
1,0	Tosse forte; fadiga extrema; aumento da dificuldade respiratória

FONTE: WHO – World Health Organization. **Air Quality Guidelines for Europe**. 2<sup>nd</sup> ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000. Disponível em: <http://www.who.dk>

Sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável, e embora o H<sub>2</sub>S só exerça efeitos tóxicos em concentrações acima de 14 mg m<sup>-3</sup>, este gás apresenta odor muito desagradável semelhante ao odor de ovos em estado de putrefação, perceptível em concentrações muito baixas (0,7 µg m<sup>-3</sup>) [WHO, 1981]. Este gás é irritante, asfixiante, e atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. Como H<sub>2</sub>S é volátil, a principal via de penetração é a respiratória, sendo a absorção cutânea pouco significativa. A intoxicação por H<sub>2</sub>S em humanos pode ser aguda, sub-aguda ou crônica, dependendo da concentração do gás, da duração e freqüência de exposição e da natureza dos sinais e sintomas predominantes (WHO, 1981).

Intoxicação aguda ocorre quando uma única exposição a altas concentrações de H<sub>2</sub>S produz sinais de perda respiratória. Concentrações na faixa de 1400 - 2800 mg m<sup>-3</sup> (1000 - 2000 ppm) podem causar intoxicação aguda, neste caso o H<sub>2</sub>S é rapidamente absorvido pelos pulmões e quando atinge a corrente sanguínea se distribui por todo o organismo, produzindo efeitos sistêmicos. No sistema nervoso central provoca excitação seguida de depressão, fraqueza, cefaléia, náuseas, vômitos, alucinações, amnésia, irritabilidade, sonolência, fraqueza, convulsões e morte. No sistema respiratório causa tosse, respiração acelerada, espasmo brônquico, rinite com perda de olfato, broncopneumonia e traqueobronquite. O H<sub>2</sub>S pode inibir a enzima oxidase citocrômica, impedindo a utilização de oxigênio pelas células. Isto induz inicialmente a hiperpnéia (respiração rápida), e logo após a apnéia (inatividade respiratória) [WHO, 2000].

Intoxicação sub-aguda ocorre após exposição contínua por várias horas a concentrações que variam entre 140 – 1400 mg m<sup>-3</sup> (100 – 1000 ppm). Irritação dos olhos é o efeito mais comumente observado, porém edema pulmonar tem também sido reportado. Intoxicação crônica pode ser uma consequência da exposição intermitente de um indivíduo a concentrações de H<sub>2</sub>S em torno de 70 – 140 mg m<sup>-3</sup>, e geralmente é caracterizada por fadiga (WHO, 2000). A **tabela 9** apresenta os principais efeitos da exposição do H<sub>2</sub>S sobre a saúde humana em diferentes níveis de concentração. É importante salientar, que essa classificação não abrange os efeitos sobre a saúde humana associados com a exposição prolongada a baixos níveis de H<sub>2</sub>S.

**Tabela 9. Efeitos sobre a saúde humana causados pela exposição a H<sub>2</sub>S**

Concentração de H <sub>2</sub> S		Efeito
mg m <sup>-3</sup>	ppm	
1400-2800	1000-2000	Colapso imediato com paralisia da respiração
750-1400	530-1000	Forte estimulação do sistema nervoso central, hiperpnéia
450-750	320-530	Edema pulmonar com risco de morte
210-350	150-250	Perda de sensibilidade olfativa
70-140	50-100	Sérios danos aos olhos
15-30	10-20	Limite para irritação nos olhos

FONTE: WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 19: Hydrogen Sulfide**, Geneva, 1981

A Organização Mundial de Saúde (OMS) avaliando o risco da exposição de uma população a H<sub>2</sub>S, admite que os perigos causados por concentrações altas deste gás são bem conhecidos, mas são escassas as informações sobre a exposição humana a concentrações muito baixas de H<sub>2</sub>S (WHO, 2000). Marttila et al. (1995) avaliaram a relação entre a exposição diária de pessoas residentes na vizinhança de uma indústria de produção de polpa para fabricação de papel na Finlândia a CRE com odor desagradável (H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS e DMDS), e a intensidade de sintomas relacionados com os olhos, trato respiratório e sistema nervoso central. Foram definidos três níveis de exposição considerando a média diária dos CRE total da seguinte maneira: exposição de referência <10 µg m<sup>-3</sup>, exposição média 10 – 30 µg m<sup>-3</sup>, alta exposição > 30 µg m<sup>-3</sup>. A intensidade dos sintomas relacionados com os olhos, sistema respiratório e enxaqueca foi significativamente maior durante os dias de exposição média e alta do que durante os dias de baixa exposição. Náusea e enxaqueca foram mais intensas nos dias em que a concentração de CRE estava acima de 40 µg m<sup>-3</sup>. Os resultados deste estudo coincidem com observações realizadas anteriormente por Jaakkala et al. (1990) apud Marttila et al. (1995) que relataram ocorrências muito maiores de sintomas como irritação nos olhos, tosse, falta de respiração ou respiração ofegante e

enxaqueca em adultos e crianças residentes próximos a fábricas de polpa comparadas com comunidades não expostas.

Com relação à exposição em ambientes de trabalho são definidos os valores limites de tolerância (TLV), que correspondem às concentrações máximas permitidas dos compostos no ar, e que representam condições em que a maioria dos trabalhadores possa estar exposta sem efeito adverso à saúde. A **tabela 10** apresenta para SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S os limites TLV-TWA que correspondem aos valores de concentração média ponderada no tempo tolerável pelos trabalhadores no período de 8 h diárias, e os limites TLV-STEL correspondentes à concentração máxima tolerável no período de 15 min, adotados pelo Ministério do Trabalho no Brasil (NR 15) e pelo NIOSH nos EUA.

**Tabela 10. Limites de tolerância de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S no ar em exposição ocupacional**

Gás	TLV-TWA mg m <sup>-3</sup> /(ppm)		TLV-STEL mg m <sup>-3</sup> /(ppm)
	NR 15 <sup>a</sup>	NIOSH <sup>b</sup>	NIOSH <sup>b</sup>
SO <sub>2</sub>	10 (4,0)	5,0 (2,0)	13 (5,0)
NO <sub>2</sub>	7,0 (4,0)	—	1,8 (1,0)
O <sub>3</sub>	0,16 (0,08)	0,20 (0,10)	—
H <sub>2</sub> S	12 (8,6)	—	14* (10)

\* - Limite de exposição recomendado para um período de 10 min

FONTES: a) BRASIL. Norma Regulamentadora nº 15. Atividades e operações insalubres. Aprovada pela Portaria 3214, 08 jun. 1978. Disponível em: [http://www.mte.gov.br/legislacao/normas\\_regulamentadoras/nr\\_15.pdf](http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf)

b) NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health. **Pocket guide to chemical hazards**, 2005. Disponível em: [cdc.gov/niosh/npg/pdfs/2005-149.pdf](http://cdc.gov/niosh/npg/pdfs/2005-149.pdf)

### 3.6.2. Impacto sobre o meio ambiente

#### 3.6.2.1. Danos à vegetação e aos materiais

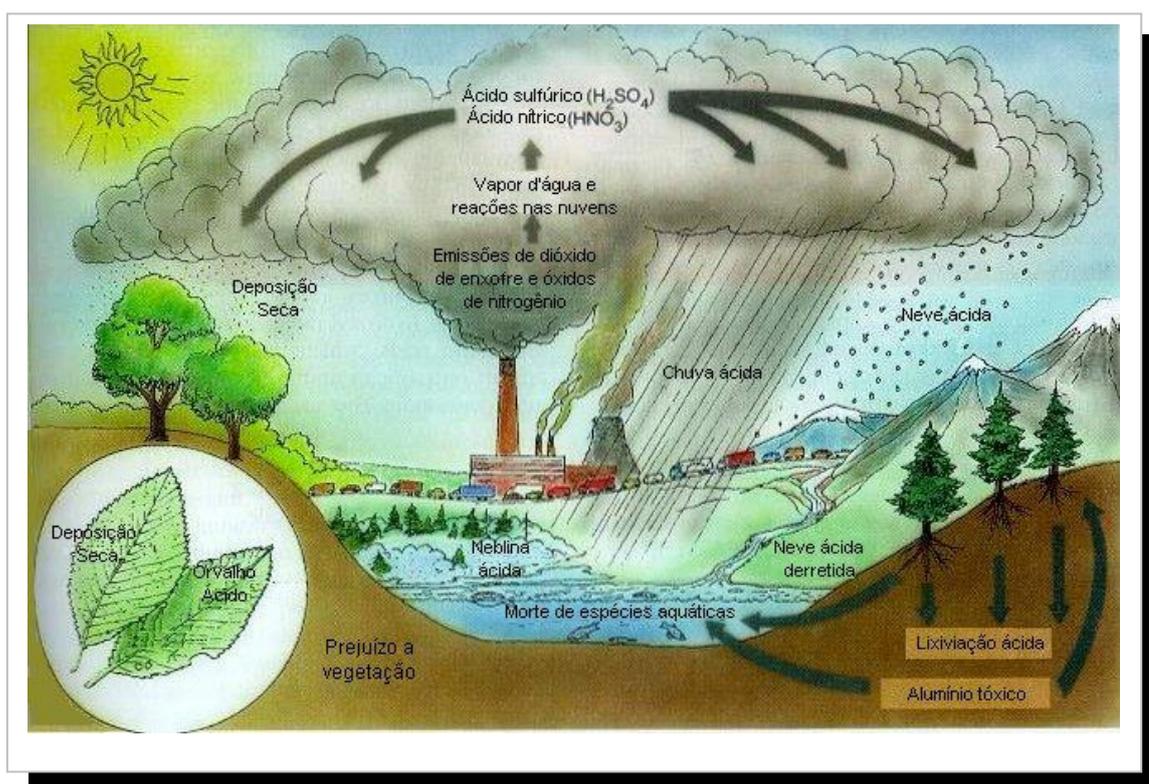
Concentrações de SO<sub>2</sub> de 0,3 ppm podem causar danos às plantas como manchas brancas, áreas descoloridas entre as nervuras das folhas e amarelamento de tecidos clorofilados (clorose) dentro de 8 h. Provavelmente os efeitos são devidos à ação redutora do gás que se caracterizam por alterações no processo fotossintético. Um outro efeito que tem sido observado com relação à exposição ao SO<sub>2</sub> e outros poluentes atmosféricos é a redução da resistência das plantas a ação das pragas (WHO, 1979b). O NO<sub>2</sub> provoca lesões irregulares, brancas ou marrons, no tecido intercostal e próximas à margem das folhas quando a vegetação é exposta a concentrações de 2,5 ppm por no mínimo 4 h (WHO, 1997). Ozônio causa danos à vegetação e à agricultura, pois age como inibidor da fotossíntese, provocando diminuição na taxa de crescimento das plantas, aumento da vulnerabilidade a insetos, lesões nas folhas e problemas de pigmentação (KRUPA; MANNING, 1988). Alguns fenômenos podem ser identificados no processo de danos sobre materiais causados por estes e outros poluentes, e encontram-se listados na **tabela 11**.

**Tabela 11. Danos provocados por poluentes em materiais**

Tipo de Material	Manifestação Típica do Dano	Poluente	Outros Fatores Ambientais
Metais	Dano a superfície, perda do metal	SO <sub>2</sub> , ácidos	Umidade, temperatura
Materiais de construção	Descoloração; dissolução do CaCO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> , ácidos, partículas	Umidade
Pintura	Descoloração	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, partículas	Umidade, fungos
Couro	Enfraquecimento e desintegração	SO <sub>2</sub> , ácidos	-
Papel	Torna-se quebradiço	SO <sub>2</sub> , ácidos	Luz solar
Tecidos	Redução da resistência à tensão, formação de manchas	SO <sub>2</sub> , ácidos	Umidade, luz solar, fungos
Corantes	Desbotamento	NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , oxidantes	Luz solar, umidade
Borracha	Perda de elasticidade e resistência	O <sub>3</sub> e outros oxidantes	Luz solar

### 3.6.2.2. Deposição ácida

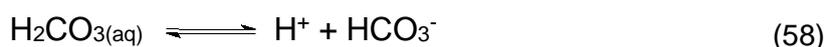
A deposição ácida é consequência de transformações químicas que ocorrem quando poluentes, principalmente  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ , lançados na atmosfera são oxidados a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , e transportados para a superfície via processos de deposição seca ou úmida (chuva, neve, neblina, orvalho) [figura 13]. Os processos de oxidação e deposição podem ocorrer próximos às fontes emissoras ou distantes cerca de 1000 km ou mais. É importante salientar que o HCl, além de ácidos orgânicos, principalmente os ácidos fórmico e acético, também contribuem para a precipitação ácida (ANDREAE et al., 1988; SAKUGAWA; KAPLAN; SHEPARD, 1993). O termo chuva ácida tem sido usado como uma expressão mais geral para todos os processos de deposição úmida.



**Figura 13.** Esquema de formação da deposição ácida

Como já relatado anteriormente, o SO<sub>2</sub> da fase gasosa se dissolve em gotículas de chuva ou neblina e pode ser oxidado dentro dessas gotículas por espécies como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>2</sub>. A oxidação do SO<sub>2</sub> sobre superfícies sólidas presentes no ar é também possível. Por outro lado, acredita-se que o HNO<sub>3</sub> é formado principalmente pela reação de oxidação do NO<sub>2</sub> na fase gasosa e depois dissolvido nas gotículas.

O valor do pH da água de chuva não poluída é ligeiramente ácido (cerca de 5,6) devido ao equilíbrio entre a água e o CO<sub>2</sub> atmosférico (eq. 57-59). Apenas a precipitação com um pH menor do que 5,0 é considerada ácida, uma vez que quantidades traços de ácidos fortes naturais, torna a acidez da chuva mais elevada do que aquelas existentes devido apenas a presença do CO<sub>2</sub> (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 2000).



Na Europa e no leste dos EUA a média do valor de pH das chuvas varia entre 4,0 – 4,5 e 3,9 – 4,5, respectivamente, como consequência da contribuição de fontes antrópicas que emitem grandes quantidades de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> (NEBEL; WRIGHT, 1996). No Brasil, em medidas realizadas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro foram encontrados valores de pH na faixa de 3,50 a 6,85 devido à influência do tráfego e de fontes industriais (MELLO, 2001). Um estudo da deposição úmida realizado no Recôncavo Baiano nos anos de 1986 e 1987, utilizando amostras de chuva coletadas em quatro estações, indica valores de pH na faixa de 4,1 a 7,1 (**tabela 12**). Este estudo concluiu que apenas 16,5% das amostras de chuva coletadas em Salvador e 23% das coletadas em Pedra do Cavalo (70 Km das principais fontes industriais da região), apresentaram valores de pH abaixo de 5,0, sendo que 83% das amostras de chuva coletadas em Salvador e 67% daquelas de Pedra do Cavalo apresentaram valores dentro da faixa calculada dos ciclos de N e S, ou seja, entre 4,6 e 5,6. Entretanto, nas estações da CIBEB (2 Km do Pólo Industrial de Camaçari) e da CEPLAC (na BR-324, 40 km do principal centro

industrial), apenas 28% e 19% das amostras de chuva, respectivamente, tinham valores dentro da faixa considerada natural, indicando que as mesmas recebem chuva ligeiramente ácida devido a contribuição de atividades industriais (CAMPOS, 1995).

**Tabela 12. Valores de pH da água de chuva no Recôncavo Baiano (1986 – 1987)**

Estações	pH		
	Faixa	Mediana	Média Ponderada
Ondina, Salvador (BA)	4,8 – 6,1	5,3	5,4
Pedra do Cavalo, Cachoeira (BA)	4,4 – 6,8	5,3	5,1
CEPLAC, São Sebastião do Passe (BA)	4,1 – 7,1	4,8	4,8
CIBEB, Camaçari (BA)	4,1 – 5,9	4,9	4,7

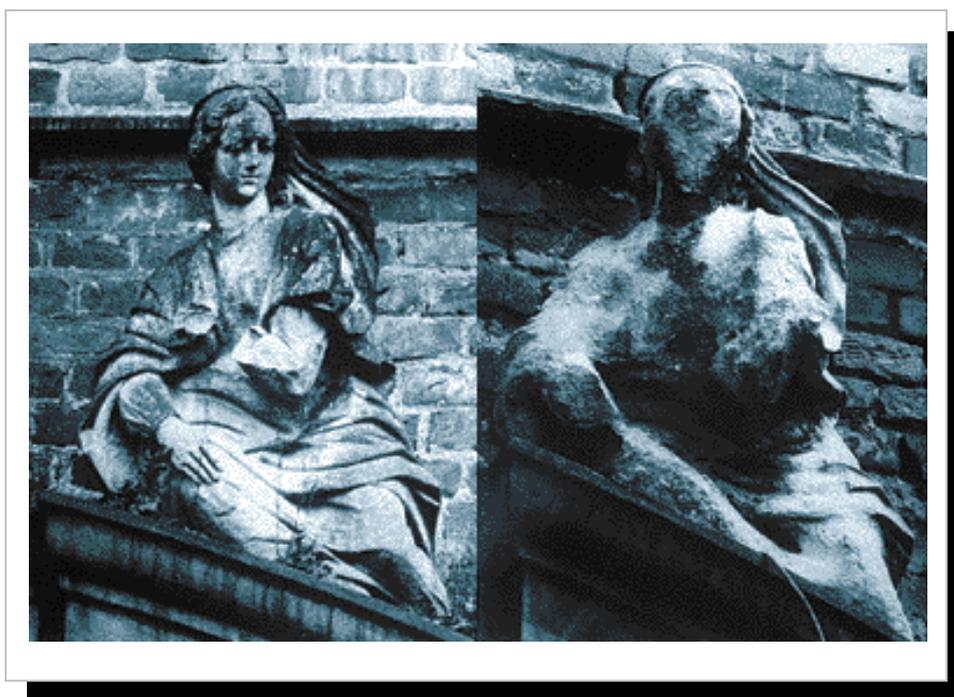
FONTE: CAMPOS, V. P. **Especiação inorgânica de enxofre, nitrogênio e cloro na precipitação seca e úmida no Recôncavo Baiano**. 1995. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador

O interesse mundial pela chuva ácida e outras formas de deposição úmida tem aumentado como consequência dos efeitos causados às florestas, à flora e a fauna aquática, aos humanos e suas construções. A maioria dos lagos de água doce, lagoas e rios possuem pH natural na faixa de 6,0 – 8,0 e os organismos estão adaptados neste ambiente. Quando níveis de pH alcançam valores menores do que 5,0 poucas espécies conseguem sobreviver e reproduzir. O aumento da acidez provoca a lixiviação de alumínio e outros metais tóxicos, como Cd e Pb, prejudicando a microflora dos lagos, alterando a quantidade de bactérias, algas e fungos, podendo conduzir a esterilização da vida animal. Além disso, quando N atmosférico ( $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  e  $\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$ ) é introduzido em corpos d'água, tem como consequência a eutrofização, resultando na diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido, que leva a morte de peixes e outras espécies.

O aumento da precipitação ácida tem contribuído para o aumento da acidez dos solos e consequente remoção de minerais, como cálcio e magnésio que são essenciais para o crescimento das plantas, além de disponibilizar grandes quantidades de nitrogênio e solubilizar metais como alumínio que é tóxico para as

plantas resultando no declínio das florestas, fato observado na Alemanha desde 1976 (ULRICH, 1984).

A precipitação ácida também tem contribuído para a deterioração de estruturas metálicas, condutores elétricos e materiais de constituição calcária, empregados na construção de edifícios e obras de arte, tais como mármore e cimento. O  $\text{CaCO}_3$  ( $K_{ps} = 4,7 \cdot 10^{-9}$ ) reage com o  $\text{SO}_2$  gasoso formando o  $\text{CaSO}_3$ , que é rapidamente convertido a  $\text{CaSO}_4$ , o qual pode sofrer hidratação formando o  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ ) que é 20.000 vezes mais solúvel do que o  $\text{CaCO}_3$  acelerando assim a deterioração do mármore (**figura 14**). Monumentos históricos como a Acrópole, em Atenas; o Coliseu, em Roma; o Taj Mahal, na Índia; as catedrais de Notre Dame, em Paris e de Colônia, na Alemanha têm sofrido o efeito deste fenômeno.



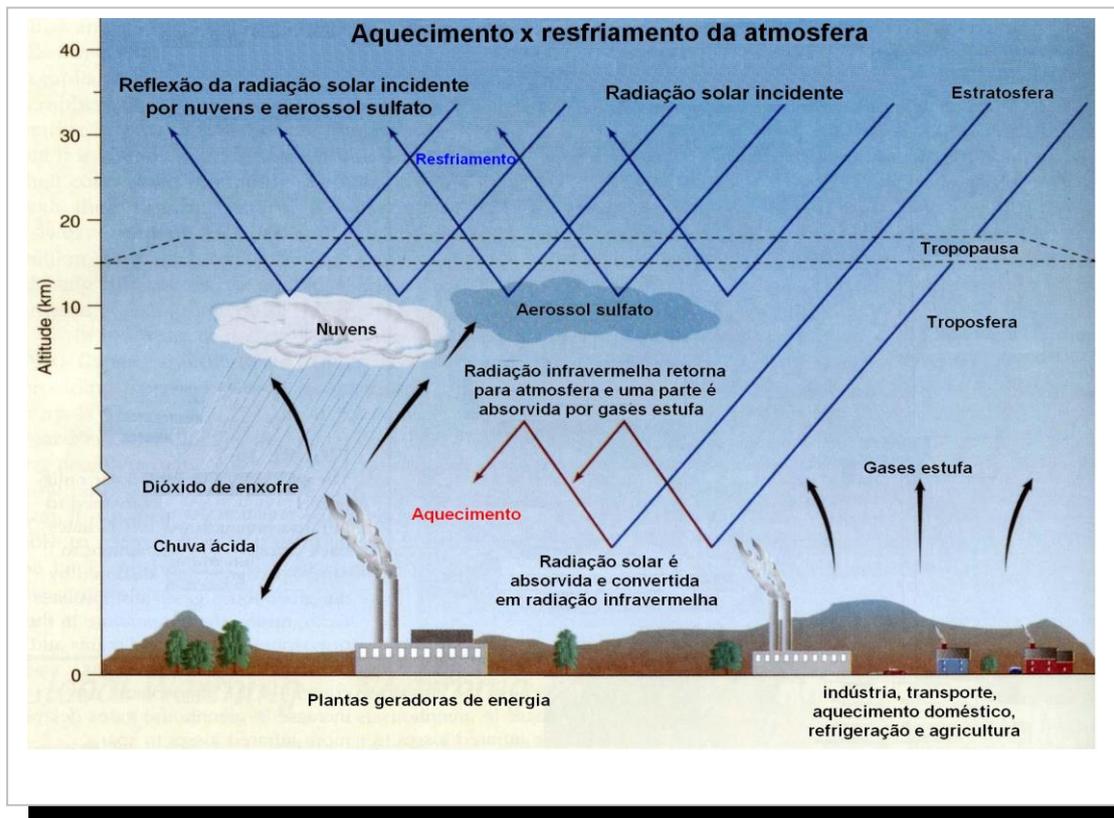
**Figura 14.** Efeitos da precipitação ácida sobre uma estátua de arenito do Castelo de Herten, na Alemanha

### 3.6.2.3. Contribuição em mudanças climáticas e degradação da visibilidade

Outro fenômeno associado às transformações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> na atmosfera é formação de sulfato e nitrato particulados, aumentando assim a quantidade de partículas inaláveis na atmosfera (MP<sub>10</sub> – partículas com diâmetro < 10 µm). Partículas com diâmetro < 2,5 µm são responsáveis pela redução da visibilidade, como resultado do fenômeno de dispersão da luz. O aumento da umidade relativa favorece a reação de oxidação do SO<sub>2</sub> gasoso a sulfato particulado, contribuindo para o aumento da degradação da visibilidade.

Partículas também estão associadas a mudanças climáticas causadas pelo aumento do albedo planetário. As nuvens cobrem 50% da superfície da terra e refletem 23% da radiação solar incidente para o espaço. Esta reflexão é denominada de albedo planetário, e contribui para o resfriamento global. CHARLSON et al. (1987) sugeriram que compostos de enxofre presentes na atmosfera participam do controle da temperatura global, uma vez que partículas de sulfato podem também atuar como núcleos de condensação de nuvens (CCN – *cloud condensation nuclei*) provocando alterações no balanço da radiação da Terra.

Embora o DMS produzido nos oceanos por algas planctônicas seja considerado como a maior fonte de aerossol sulfato, a contribuição por fontes antrópicas, através da emissão de outros compostos de enxofre principalmente SO<sub>2</sub>, também deve ser considerada na formação dos CCN, com um concomitante aumento do albedo planetário. As temperaturas globais da atmosfera são resultantes do balanço dos efeitos dos fatores que contribuem para o resfriamento e o aquecimento. A **figura 15** mostra os fatores antrópicos que influenciam a temperatura da atmosfera.



**Figura 15.** Fatores antrópicos envolvidos no aquecimento e resfriamento atmosférico

FONTE: NEBEL, B. J.; WRIGHT, R. T. **Environmental science**. 6<sup>th</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996

### 3.7. Legislação e padrões de qualidade do ar

Um padrão de qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos escolhidos em função da maior frequência de ocorrência e dos efeitos adversos que causam à saúde humana e ao meio ambiente, e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.

Os padrões nacionais de qualidade do ar são apresentados na **tabela 13**. Os padrões primários e secundários de qualidade do ar significam, respectivamente, as concentrações máximas de poluentes que se ultrapassadas poderão afetar a saúde da população, e aquelas que causam o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (BRASIL, 1990).

**Tabela 13. Padrões de qualidade do ar no Brasil**

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário		Padrão Secundário		Método de Medição
		$\mu\text{g m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g m}^{-3}$	ppb	
Partículas totais em suspensão	24 h <sup>(1)</sup>	240		150		Amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>(2)</sup>	80		60		
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	24 h <sup>(1)</sup>	365	139	100	38	Pararosanilina
	MAA <sup>(3)</sup>	80	30,5	40	15	
Monóxido de carbono (CO)	1 h <sup>(1)</sup>	40.000	35.000	40.000	35.000	Infravermelho não dispersivo
	8 h	10.000	9.000	10.000	10.000	
Ozônio (O <sub>3</sub> )	1 h <sup>(1)</sup>	160	81,6	160	81,6	Quimiluminescência
Fumaça	24 h <sup>(1)</sup>	150		100		Refletância
	MAA <sup>(3)</sup>	50		40		
Partículas inaláveis	24 h <sup>(1)</sup>	150		150		Separação inercial/Filtração
	MAA <sup>(3)</sup>	50		50		
Dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	1 h <sup>(1)</sup>	320	170	190	101	Quimiluminescência
	MAA <sup>(3)</sup>	100	53	100	53	

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano; (2) Média geométrica anual; (3) Média aritmética anual

FONTE: BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990

A Resolução CONAMA 003/90 também estabelece os critérios para episódios agudos de poluição do ar (**tabela 14**), que definem níveis de qualidade do ar para a tomada de providências emergenciais por parte dos Estados e Municípios, assim como de entidades privadas e comunidade em geral, quando da presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera.

**Tabela 14. Critérios para episódios agudos de poluição do ar**

Parâmetros	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de enxofre ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 24 h	800	1.600	2.100
Partículas totais em suspensão ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 24 h	375	625	875
Dióxido de enxofre ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) x Partículas totais em suspensão ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 24 h	65.000	261.00	393.000
Monóxido de carbono (ppm) - 8 h	15	30	40
Ozônio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 1 h	400	800	1.000
Partículas inaláveis ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 24 h	250	420	500
Fumaça ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 24 h	250	420	500
Dióxido de nitrogênio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) - 1 h	1.130	2.260	3.000

FONTE: BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990

Como exemplo de níveis de referência internacional, os padrões de qualidade do ar para  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), e os níveis recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) são listados na **tabela 15**.

**Tabela 15. Padrões de qualidade do ar adotados pela EPA e níveis máximos recomendados pela OMS para SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>**

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário EPA ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Concentração Máxima OMS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
SO <sub>2</sub>	24 h	365	125
	MAA	80	50
NO <sub>2</sub>	1 h	----	200
	MAA	100	40
O <sub>3</sub>	1 h	235	150 - 200
	8 h	157	120
MAA - Média aritmética anual			

FONTES: US EPA - United States Environmental Protection Agency. **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**, 1999

WHO – World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe. 2<sup>nd</sup> ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000

A legislação Brasileira que trata do monitoramento da qualidade do ar ainda não se refere especificamente a H<sub>2</sub>S, porém como este gás é inconveniente ao bem-estar público, pode ser considerado como poluente segundo a Resolução CONAMA nº 003/90. O Estado de São Paulo em sua legislação ambiental (Decreto Estadual nº 8468/1976) estabelece que “fica proibida a emissão de substâncias odoríferas na atmosfera, em quantidades que possam ser perceptíveis fora dos limites da área de propriedade da fonte emissora”. Em alguns países como Canadá, Alemanha e Espanha observa-se uma preocupação com os níveis de H<sub>2</sub>S através do estabelecimento de padrões para este gás.

A OMS indica como diretriz para evitar queixas substanciais de uma população exposta, em relação ao odor, que a concentração de H<sub>2</sub>S não deve ultrapassar 7  $\mu\text{g m}^{-3}$  (5 ppb) em um período de 30 min (WHO, 2000). A legislação internacional também se refere a critérios de tolerância para o H<sub>2</sub>S, onde se incluem faixas de concentração muito baixas de H<sub>2</sub>S atribuídas a níveis de percepção a partir dos quais os indivíduos começam a perceber um mau cheiro (0,14-1,4 ppb) e a partir dos quais reconhecem que o cheiro é de H<sub>2</sub>S (0,4-4,3 ppb) [WHO, 2000].

### 3.8. Métodos de amostragem

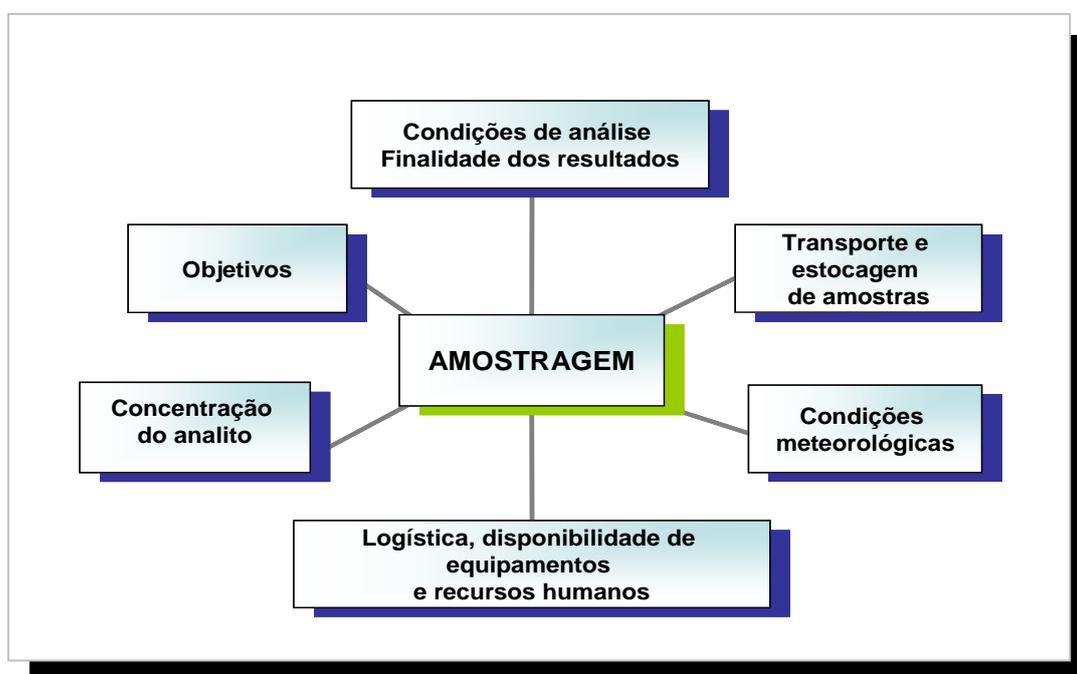
A amostragem de componentes traços atmosféricos tem se tornado um desafio constante, pois sendo o ar um sistema heterogêneo e multifásico, constituído de gases, partículas líquidas, sólidas e heterogêneas, cuja composição varia espacial e temporalmente, é provavelmente a matriz ambiental mais difícil para se obter amostras representativas. Os poluentes não apenas difundem e se movem, mas também reagem quimicamente na atmosfera resultando na formação de poluentes secundários. Adicionalmente, gases podem ser convertidos a partículas tornando ainda mais complexo esse tipo de amostragem. Além disso, pode ocorrer também formação de artefatos durante a amostragem e no período anterior a análise química (CAMEL; CAUDE, 1995).

A exigência por técnicas exatas, confiáveis e sensíveis para o monitoramento dos componentes do ar atmosférico tem aumentado continuamente. As razões para isto incluem não apenas a crescente preocupação com a qualidade ambiental, mas também o conhecimento de que a poluição atmosférica não é apenas um problema local. Adicionalmente, informações seguras sobre componentes do ar são necessárias para o entendimento do comportamento químico e físico da atmosfera, e para identificar, solucionar ou controlar um problema ambiental.

Exceto os componentes atmosféricos principais que se mantêm constantes na atmosfera através da constância de suas taxas de formação e de decaimento na atmosfera, geralmente espécies químicas encontram-se em concentrações muito baixas na atmosfera devido à dispersão e diluição destes no ar. Desta forma, o método de amostragem utilizado deve ser o mais eficiente possível, e cuidados específicos devem ser tomados para evitar problemas, que uma vez ocorridos nesta etapa não poderão ser corrigidos posteriormente durante a análise. Um sistema de amostragem deve atender as seguintes condições: 1) a amostra deve ser representativa da matriz; 2) o procedimento deve ser simples, para que possa ser utilizado em qualquer região (inclusive em áreas remotas); 3) o volume da amostra deve ser compatível com a sensibilidade do equipamento analítico em uma determinada faixa de trabalho; 4) não devem ocorrer perdas e/ou degradação da

amostra durante a amostragem, nem durante o tempo decorrido entre a amostragem e a análise (NAMIEŚNIK, 1988; CAMEL; CAUDE, 1995).

De uma maneira geral, entre os aspectos mais relevantes a serem considerados no planejamento de uma amostragem estão: os objetivos que influenciam diretamente na escolha do método de amostragem, as concentrações esperadas do analito, transporte e estocagem das amostras, as condições de análise, e as condições meteorológicas (direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa, precipitação) que devem estar correlacionadas no estudo de níveis de concentrações de poluentes ou caracterização de uma atmosfera (**figura 16**).



**Figura 16.** Aspectos relevantes a serem considerados no planejamento de uma amostragem

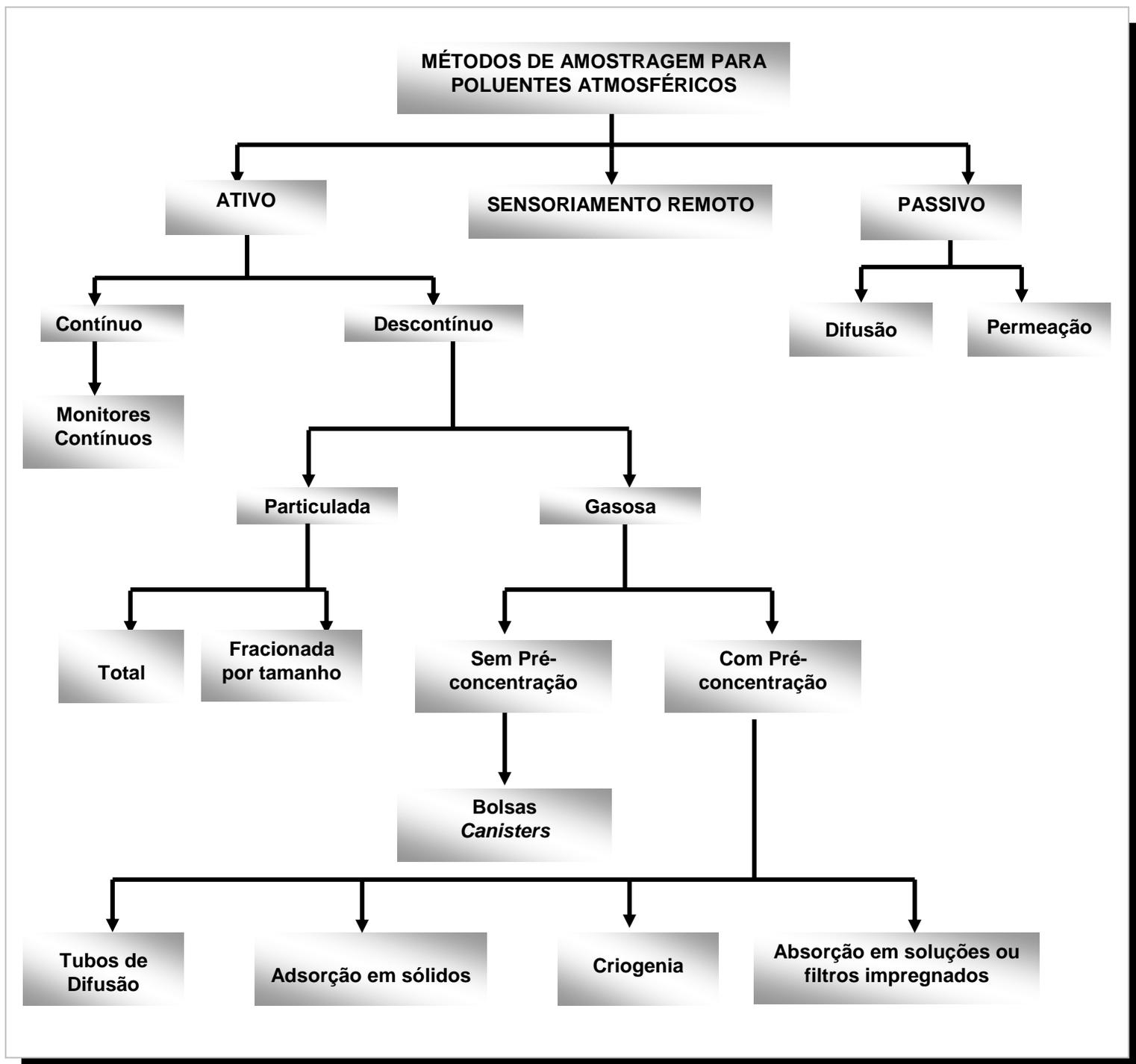
Independentemente do tipo de amostragem ou do material específico a ser amostrado, há um conjunto de parâmetros importantes que caracterizam uma amostragem e por isso devem ser conhecidos ou determinados quando se desenvolve um método de amostragem: eficiência de coleta, estabilidade da amostra, recuperação do analito, interferências e entendimento do mecanismo de coleta (BOUBEL et al., 1994).

Os vários métodos de amostragem para componentes do ar atmosférico podem ser divididos em três principais tipos: amostragem passiva, amostragem ativa (contínua e descontínua) e sensoriamento remoto. A **tabela 16** resume as principais

vantagens e desvantagens que podem ser generalizadas para métodos de amostragem de ar, assim como indicações de uso desses métodos. A **figura 17** esquematiza os principais métodos aplicados a poluentes atmosféricos.

**Tabela 16. Vantagens e desvantagens dos métodos de amostragem para componentes atmosféricos**

Método de Amostragem	Vantagens	Desvantagens	Indicações de Uso
Passivo	<p>Custo muito baixo</p> <p>Não necessita de calibrações de campo, medidas de volume do ar amostrado, eletricidade e pessoal técnico no local de amostragem</p> <p>A operação é simples e silenciosa</p>	<p>Não fornece concentrações instantâneas, apenas concentrações médias no período de amostragem</p> <p>Não permite alteração da taxa de amostragem</p> <p>Não são satisfatórios para particulados, pois os coeficientes de difusão destes no ar são muito menores do que os dos gases</p> <p>Não distingue episódios transitórios de altas e baixas concentrações em um dado período</p> <p>Não é indicado como método de referência para monitoramento do ar em normas nacionais ou internacionais</p>	<p>Na determinação da distribuição espacial da concentração de gases ou vapores em grandes áreas; monitoramento em áreas remotas; fornecimento de dados para modelagem, e comparações com padrões de qualidade do ar de longo prazo</p>
Ativo (Descontínuo)	<p>Fácil operação</p> <p>Desempenho confiável</p>	<p>Alguns são muito trabalhosos</p> <p>É necessária posterior análise em laboratório</p> <p>Os resultados obtidos são integrados em um intervalo de tempo</p> <p>Requer eletricidade e pessoal capacitado no local de amostragem</p>	<p>Utilizado na avaliação da variabilidade espacial dos poluentes</p>
Ativo (Contínuo)	<p>Alto desempenho</p> <p>Pode fornecer dados em tempo real com alta resolução</p>	<p>Uso de equipamentos complexos e caros</p> <p>Requer energia elétrica, capacitação técnica, calibrações e manutenções constantes</p>	<p>Útil na identificação de picos de concentração, situações de alerta e acidentes; na avaliação da conformidade da qualidade do ar com padrões de curto prazo; no fornecimento de dados para modelagem e calibração; na avaliação da distribuição temporal de níveis atmosféricos de um dado poluente</p>
Sensoriamento Remoto	<p>Medida contínua da concentração de componentes gasosos atmosféricos em tempo real</p>	<p>Alta complexidade e custo</p> <p>Dificuldades com suporte técnico, operação, calibração e validação</p> <p>Não é um método de referência</p> <p>Alta probabilidade de ocorrer interferências</p>	<p>Indicado para monitoramento próximo a fontes</p>



**Figura 17.** Representação diagramática dos métodos de amostragem para poluentes atmosféricos

### 3.8.1. Amostragem ativa

#### 3.8.1.1. Amostragem contínua

A técnica de amostragem ativa contínua se baseia na combinação adequada e automatizada dos sistemas de amostragem e análise, na forma de um instrumento designado por monitor, analisador ou amostrador contínuo, colocado no local de amostragem por um período adequado para as medidas desejadas. A etapa de análise pode ser contínua ou em janela de tempo muito pequena, regulada pelo sistema de automatização (BOUBEL et al., 1994). Uma fundamental vantagem desta técnica é a possibilidade de medida contínua das variações das concentrações do poluente em um curto período de tempo, possibilitando a investigação de suas causas (NAMIEŚNIK, 1988).

Óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ ) são medidos continuamente usando o princípio da quimiluminescência, ou seja, emissão de radiação luminosa por uma espécie excitada, que é formada no decorrer de uma reação química. O ar amostrado é misturado com  $\text{O}_3$ , o qual é gerado por um ozonizador interno, e a intensidade da radiação de luminescência proporcional à concentração de  $\text{NO}$  na amostra, é monitorada por uma fotomultiplicadora.

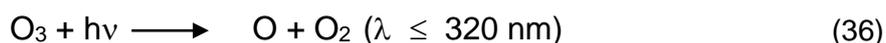


Neste monitor além da concentração de  $\text{NO}$  é também possível medir a concentração de  $\text{NO}_2$ . A amostra é dividida em duas linhas, na primeira o ar entra diretamente em uma câmara de medida e o resultado é referente à concentração de  $\text{NO}$ . Na segunda, a amostra passa através de um conversor catalítico de molibdênio onde todo  $\text{NO}_2$  e outras espécies de nitrogênio ( $\text{PAN}$ , nitratos orgânicos,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) presentes são reduzidas para  $\text{NO}$ , resultando na determinação da concentração de  $\text{NO}_x$ . Apesar de outros compostos de nitrogênio, além do  $\text{NO}_2$  serem convertidos a  $\text{NO}$ , o que pode conduzir a erros positivos na concentração de  $\text{NO}_2$ , considera-se a diferença entre as concentrações de  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}$  como igual a concentração de  $\text{NO}_2$ .

O ozônio pode ser determinado em fase gasosa com um monitor contínuo baseado na quimiluminescência produzida quando este gás reage com o eteno. O formaldeído no estado excitado gerado emite luz com intensidade proporcional à concentração de O<sub>3</sub> na amostra (eq. 62-63). A desvantagem deste método é a necessidade de um cilindro de eteno.



Ozônio também pode ser medido continuamente por um monitor baseado na absorção de radiação UV por este gás (eq. 36). A quantidade da radiação absorvida é proporcional à quantidade de O<sub>3</sub> presente na amostra.



A fluorescência pulsada é a técnica utilizada em alguns monitores contínuos comerciais usados na determinação de SO<sub>2</sub>. Este gás é excitado com pulsos de radiação UV e a fluorescência resultante é monitorada na região de 220 – 400 nm (eq. 64-65). A quantidade de fluorescência medida é proporcional à concentração do SO<sub>2</sub>.



H<sub>2</sub>S também pode ser determinado através da técnica de fluorescência pulsada. Inicialmente, todo o SO<sub>2</sub> presente no ar amostrado é retirado para não interferir na determinação do H<sub>2</sub>S, sendo este então oxidado termicamente a SO<sub>2</sub> em um conversor. Em seguida, o SO<sub>2</sub> produzido é excitado e a fluorescência resultante é medida (TORVELA, 1994; FINLAYSON-PITTS; PITTS JR., 2000). Jaeschke, Schunn e Haunold (1995) desenvolveram um monitor contínuo mais sensível do que os monitores comerciais para a determinação de H<sub>2</sub>S, este consiste de um sistema de fluxo contínuo acoplado a um espectrofluorímetro, baseado na diminuição da fluorescência da solução de acetato de mercúrio-fluoresceína causada pelo sulfeto. O método não sofre interferências de outros CRE (CH<sub>3</sub>SH, COS, CS<sub>2</sub>, DMS) e nem de SO<sub>2</sub>, inclusive em concentrações altas, acima das encontradas na atmosfera.

### 3.8.1.2. Amostragem descontínua

Na amostragem descontínua as amostras são coletadas por um tempo estabelecido, depois são acondicionadas, transportadas e armazenadas para posterior análise em laboratório. Os resultados obtidos representam uma integração das concentrações na atmosfera local, em um determinado intervalo de tempo.

Métodos de amostragem descontínuos sem pré-concentração (amostragens instantâneas) envolvem a coleta de amostras em um intervalo de tempo pequeno utilizando recipientes evacuados como botijões de aço inoxidável ou alumínio (*canisters*) e bolsas plásticas. Outros métodos de amostragem pré-concentram a espécie de interesse (amostragens integradas em um tempo determinado), fazendo passar o ar por um meio absorvente, adsorvente sólido, sistema criogênico ou por um tubo de difusão (**figura 17**).

#### 3.8.1.2.1. Amostragem sem pré-concentração

A coleta de amostras de ar sem pré-concentração utilizando recipientes de volume definido tem sido aplicada com sucesso no monitoramento de compostos voláteis de baixa polaridade. Segundo Rudolph, Muller e Koppmann (1990) uma importante característica deste tipo de amostragem é a eficiência de coleta que é normalmente de 100%. Entretanto, este método tem duas principais limitações: (1) o volume da amostra é limitado a poucos litros, o que pode ser insuficiente para análise de compostos encontrados em baixas concentrações no ar; (2) a integridade da amostra durante a estocagem é normalmente duvidosa devido à possibilidade de perda dos compostos amostrados por adsorção nas paredes do recipiente, reações químicas entre compostos existentes no ar amostrado ou instabilidade do composto de interesse; por isso, este método, em geral, não é adequado para a amostragem de compostos de baixa volatilidade e/ou alta polaridade (NAMIEŚNIK, 1988; MARKERT, 1994).

Bolsas plásticas flexíveis fabricadas com vários materiais, incluindo Teflon (PTFE), Tedlar, Tedlar aluminizado ou Mylar são relativamente baratas, leves, duráveis, fáceis de usar e transportar, porém devem ser usadas com precaução devido à grande possibilidade de contaminação da amostra durante coleta e

estocagem (RUDOLPH; MULLER; KOPPMANN, 1990; CAMEL; CAUDE, 1995). Algumas bolsas são permeáveis ocorrendo perdas significativas da amostra quando estocada por longos períodos, ou contaminação da amostra com gases que fluem para dentro da bolsa (JAYANTY, 1989). Além disso, a limpeza dessas bolsas é feita através do enchimento com ar limpo seguido de evacuação por repetidas vezes, o que favorece efeitos de memória (MARKERT, 1994).

Botijões de aço inoxidável ou alumínio, os conhecidos *canisters*, causam menos problemas de contaminação do que as bolsas, permitem análises múltiplas, dispensam energia elétrica, podem ser reutilizados por muitos anos, são robustos e não apresentam problemas de *breakthrough* (saturação). No entanto, os custos iniciais são elevados e perdas significativas de muitos compostos contendo O, N e S têm sido observadas. Além disso, um severo procedimento de limpeza e a minimização da área interna superficial ativa são essenciais antes do uso para evitar as perdas por adsorção na superfície. A estabilidade das amostras em *canisters* é o aspecto mais crítico na utilização destes recipientes (GHOLSON; JAYANTY; STORM, 1990; CAMEL; CAUDE, 1995).

#### **3.8.1.2.2. Amostragem com pré-concentração**

A pré-concentração é o processo no qual há um aumento da razão da concentração ou da quantidade de microcomponentes (componentes traços) e de macrocomponentes (matriz), influenciando no limite de detecção analítico, reduzindo o efeito de matriz e aumentando a exatidão dos resultados (IUPAC, 1997), além de melhorar a representatividade dos resultados devido ao aumento do volume da amostra (NAMIEŚNIK, 1988). Em função das baixas concentrações dos poluentes atmosféricos, a amostragem destes exige normalmente uma etapa de pré-concentração. Para isso, as principais técnicas que podem ser utilizadas são: absorção em solução, adsorção em sólidos, captura criogênica e separação por difusão.

### ***Absorção em soluções***

Nesta técnica gases ou vapores são absorvidos em um líquido (contido em borbulhadores e/ou *impingers*) ou em uma solução recobrimdo um suporte sólido poroso fixando-se aí ou gerando um novo composto estável. A eficiência do processo de absorção depende principalmente dos seguintes fatores: a) volume de ar amostrado, b) volume do líquido absorvente, c) volatilidade do analito coletado. Assim, pode-se aumentar a eficiência de coleta pela diminuição da temperatura da solução absorvedora, reduzindo perdas por volatilidade do analito, ou pelo aumento do volume de solução absorvedora usando-se dispositivos de coleta em série. Quando a coleta é feita em borbulhadores, a eficiência é inversamente proporcional ao tamanho das bolhas de ar produzidas, além de depender da interação do analito com a solução absorvedora, do tempo de reação e do volume de solução (ASTM D1605-60, 1973).

Uma séria limitação no uso de técnicas de retenção úmida é a evaporação do solvente durante o período de amostragem, além da possibilidade de interferência de partículas, quando apenas gases devem ser amostrados. Essa interferência pode ser minimizada com o uso de um filtro adequado na entrada do ar, apesar do risco de formação de artefatos no filtro por conversão gás-partícula. O problema da perda de solvente, típico dos métodos de retenção úmida, pode ser evitado com a utilização de filtros ou membranas impregnados com reagentes específicos que gerem compostos estáveis com a espécie de interesse. Esta técnica oferece várias vantagens: pode amostrar grandes quantidades de ar a fluxos altos, sem problemas de evaporação do líquido, os dispositivos são leves, baratos, resistentes, de fácil transporte e adaptação em métodos automáticos (JAESCHKE, 1982).

## Adsorção em sólidos

Na adsorção em sólidos um volume adequado de ar passa através de um tubo recheado com um sólido adsorvente, ou um suporte revestido com uma fase líquida. A adsorção é um fenômeno de superfície, onde as moléculas são ligadas a um sólido por interações intermoleculares. A força de adsorção depende do tamanho e forma dos poros, e da natureza da superfície adsorvente (NAMIEŚNIK, 1988). Algumas vantagens e desvantagens desta técnica estão listadas na **tabela 17**.

**Tabela 17. Principais vantagens e desvantagens do uso da técnica de adsorção em sólidos**

Vantagens	Desvantagens
Simplicidade e baixo custo	Possibilidade de reações químicas na superfície do adsorvente
Seletividade (através da seleção adequada do adsorvente; uso de recheios mistos ou tubos em série)	Perda de componentes de baixa massa molecular;
Possibilidade de uso nos modos ativo e passivo	Eficiência limitada de dessorção de compostos de alta massa molecular
Rapidez de análise com dessorção térmica e GC	Não adequado para amostragem de atmosferas com altos valores de umidade relativa

FONTE: NAMIEŚNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere. *Talanta*, v. 35, n. 7, p. 567-587, 1988

Um adsorvente ideal deve ter as seguintes características: a) inércia química e estabilidade térmica; b) capacidade de adsorver quantitativamente e dessorver compostos muito voláteis e semi-voláteis, polares e apolares; c) estabilidade durante a estocagem; d) capacidade de amostrar níveis de concentração muito baixos; f) baixos valores de branco (SUNESSON; NILSSON; ANDERSSON, 1995). Existem vários tipos de adsorventes disponíveis, sendo distribuídos em três grandes grupos: polímeros porosos, à base de carbono e inorgânicos. A **tabela 18** apresenta alguns adsorventes disponíveis comercialmente e suas propriedades físicas.

O processo de pré-concentração deve ser quantitativo para que seja analiticamente útil. Assim, é necessária a avaliação da capacidade de amostragem de um dado adsorvente sob determinadas condições. O volume de saturação

(*breakthrough* - *BTV*)<sup>4</sup> é uma medida frequentemente usada da capacidade de sorção, que pode ser determinado experimental ou teoricamente. Dentre os fatores que têm importante efeito sobre o *BTV* pode-se destacar: temperatura, umidade do ar e o teor de umidade do sorvente, propriedades físico-químicas do sorvente (área superficial, porosidade, características da superfície), concentração do analito, propriedades físicas e químicas dos gases e vapores, e presença de outros componentes na mistura (co-adsorção) [NAMIEŚNIK, 1988].

**Tabela 18. Propriedades físicas de vários adsorventes**

Adsorvente	Composição	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho Médio do Poro (°A)	Temperatura Limite (°C)
Sílica Gel	SiO <sub>2</sub>	300-800	20-40	
Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
<b>Tenax</b>				
Tenax GC	Poli (2,6-difenil-p-óxido fenileno)	19-30	720	450
Tenax TA	Poli (2,6-difenil-p-óxido fenileno)	35		300
Tenax GR	Poli (2,6-difenil-p-óxido fenileno) com 23% de carbono grafitizado			350
<b>Chromosorb</b>				
Chromosorb 102	Copolímero do estireno-divinilbenzeno	300-400	90	250
Chromosorb 104	Copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno	100-200	700	250
<b>Porapak</b>				
Porapak P	Copolímero do estireno-divinilbenzeno	100-200	150	250
Porapak Q	Copolímero etilvinilbenzeno-divinilbenzeno	600-800	75	250
<b>Resinas Amberlite</b>				
XAD-2	Copolímero do estireno-divinilbenzeno	290-300	85-90	200
XAD-8	Resina polimetil-metacrilato	140	250	150
<b>Carvão</b>				
Carvão Ativo	Carbono	800-1000	20	220
Carbotrap	Carbono grafitizado	100		400
Carbopack B	Carbono grafitizado	100	3000	> 400
Carbosieve S-III	Peneira molecular (carbono)	820		400

FONTES: NAMIEŚNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere. *Talanta*, v. 35, n. 7, p. 567-587, 1988  
 CAMEL, V.; CAUDE, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography, A*, v. 710, p. 3-19, 1995

<sup>4</sup> volume *breakthrough* (*BTV*) - volume máximo de ar que pode ser passado pelo sorvente sem saturá-lo, ou seja, sem que haja perda do composto de interesse.

### ***Captura criogênica***

Na captura criogênica a amostra é succionada, condensada e em seguida congelada no interior de um tubo vazio ou empacotado com um material adequado, como lã de vidro ou esferas de vidro que aumentam a superfície de contato e a eficiência de coleta (CAMEL; CAUDE, 1995). Tubos empacotados com adsorventes sólidos também são utilizados para reter fortemente os compostos condensados, não sendo necessário usar temperaturas de congelamento muito baixas. Vários fluidos refrigerantes podem ser usados, dependendo da temperatura requerida na amostragem (**tabela 19**).

Embora a captura criogênica apresente várias vantagens, tais como possibilidade de purificação da amostra por retenção seletiva, fixação de todos os compostos (inclusive os muito voláteis e reativos), elevado fator de pré-concentração, disponibilidade imediata da amostra para análise após descongelamento por aquecimento (NAMIEŚNIK, 1988), existe a desvantagem de trabalhar com fluidos refrigerantes devido à dificuldade no manuseio, podendo causar queimaduras na pele e lesões por congelamento, tontura e asfixia, ou formar misturas explosivas, como é o caso do N<sub>2</sub> líquido que pode condensar oxigênio o qual em contato com alguns compostos (principalmente matéria orgânica) origina misturas explosivas.

Outra desvantagem desta técnica é a condensação de grandes quantidades de água que pode reagir com outros compostos condensáveis presentes na amostra, além da formação de gelo que pode causar entupimento do tubo, provocando a diminuição da eficiência de amostragem. Isto pode ser minimizado pelo uso de um dessecante antes dos tubos criogênicos, porém é necessária uma escolha cuidadosa porque alguns dos dessecantes não são eficazes, outros podem reagir com os analitos ou adsorvê-los. Uma outra solução é fracionar a amostra através do uso de vários tubos dispostos em série imersos em diferentes fluidos refrigerantes com temperaturas sucessivamente mais baixas (CAMEL; CAUDE, 1995; RUDOLPH; MULLER; KOPPMANN, 1990).

**Tabela 19. Refrigerantes usados na captura criogênica de gases e vapores**

Sistema Criogênico	Temperatura (°C)
Gelo e água	0
Gelo e NaCl	-21
Gelo seco	-78,3
Gelo seco e acetona	-80
ar líquido	-147
Oxigênio líquido	-183
Argônio líquido	-186
Nitrogênio líquido	-196

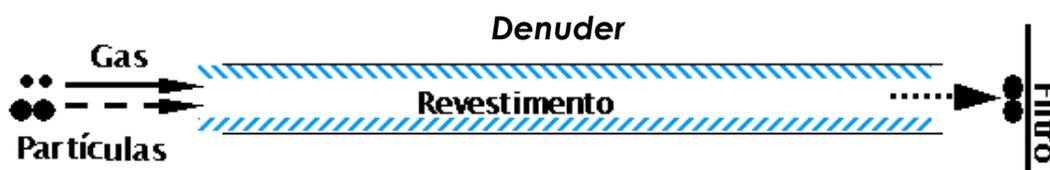
FONTE: BEREZKIN, V. G.; DRUGOV, Y. S. Gas chromatography in air pollution analysis. *Journal of Chromatography Library*, 49, Germany: Elsevier, 1991

### ***Tubos de difusão***

O ar é aspirado através de um tubo de difusão (denominado de *denuder*), geralmente construído em vidro, cujas paredes internas são revestidas com um material fixador (solução de um reagente químico evaporada, adsorvente, líquido em fluxo contínuo) adequado para o gás amostrado. O funcionamento baseia-se na diferença de velocidade de difusão entre gases e partículas. As moléculas do gás difundem para as paredes do tubo e são fixadas no revestimento sendo retiradas do fluxo de ar, enquanto as partículas, com velocidade de difusão bem menor, passam através do tubo podendo ser coletadas sobre um filtro (**figura 18**). Para um tubo *denuder* ter um bom funcionamento é necessário que o fluxo de gás seja laminar, para garantir que ocorram somente processos baseados na difusão, o fluxo do gás deve ser estável, a viscosidade e a distribuição de temperatura nele devem ser homogêneas e as espécies sorvidas não podem ser criadas nem destruídas na fase gasosa dentro do tubo (CAMPOS, 1995).

As configurações são variadas: um tubo, um conjunto de tubos paralelos, tubos concêntricos (*denuder* anular), na tentativa de se encontrar a melhor relação eficiência/fluxo de coleta/dimensões do tubo. Os revestimentos também são diversos em função do gás que se deseja amostrar, por exemplo, tetracloromercurato de potássio - TCM para a coleta de SO<sub>2</sub>; KI para fixar NO<sub>2</sub>. Após a coleta, as paredes internas do tubo são lavadas com uma solução adequada para remover o

revestimento e o analito é, então, determinado nesta solução. Esta técnica permite a coleta seletiva de gases e partículas, evitando as indesejáveis interações gás-partícula, e é adequada para a amostragem de compostos polares e/ou altamente reativos.



**Figura 18.** Separação de gases e partículas de um fluxo de ar usando a combinação de processos de difusão e filtração

FONTE: CAMPOS, V. P. **Especiação inorgânica de enxofre, nitrogênio e cloro na precipitação seca e úmida no Recôncavo Baiano.** 1995. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador

A **tabela 20** apresenta exemplos de métodos ativos descontínuos aplicados na amostragem de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_3$ , e respectivos métodos analíticos.

**Tabela 20. Métodos ativos descontínuos usados na amostragem de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> e respectivos métodos analíticos**

<b>Gás</b>	<b>Método de Amostragem</b>	<b>Método Analítico</b>	<b>Referências</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	Absorção em solução de TCM (K <sub>2</sub> [HgCl <sub>4</sub> ])	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	West e Gaeke (1956)
	Absorção em solução de formaldeído tamponado	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Dasgupta, Decesare e Ullrey (1980)
	Filtros impregnados com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /glicerol	Cromatografia Iônica (IC)	Sickles et al. (1990)
	Captura criogênica (-186 °C c/ Ar)	GC/FPD	Haunold, Georgii e Ockelmann (1992)
	Adsorção em Peneira Molecular 13X impregnada com trietanolamina (TEA)	IC	Vinjamoori e Ling (1981)
	Cartuchos C <sub>18</sub> impregnados com TEA	IC	Wang et al. (1999)
	Denuder revestido com TCM	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Campos (1995); Costa (2002); Nogueira (2006)
	Denuder Anular revestido com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	IC	Sickles et al. (1990)
<b>NO<sub>2</sub></b>	Revestido com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / glicerol em água/metanol	IC	Allegrini et al. (1987)
	Filtros impregnados com TEA	IC	Sickles et al. (1990)
	Adsorção em Peneira Molecular 13X impregnada com trietanolamina (TEA)	IC	Vinjamoori e Ling (1981)
	Cartuchos C <sub>18</sub> impregnados com TEA	IC	Wang et al. (1999); Nishikawa et al. (1986)
	Cartuchos contendo Florisil revestido com difenilamina (DPA)	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Ugucione, Gomes Neto e Cardoso (2002)
	Denuder Anular revestido com KI	HPLC	Lipari (1984)
	Denuder Anular revestido com guaiacol (2-metóxi-fenol)/ NaOH	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Possanzini, Febo e Cecchini (1984)
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Denuder Anular revestido com guaiacol (2-metóxi-fenol)/ NaOH	IC	Allegrini et al. (1987)
	Absorção em Suspensão de Cd(OH) <sub>2</sub>	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Jacobs, Braverman e Hochheiser (1957)
	Solução de NaOH	Fluorescência	Axelrod et al. (1969)
	Solução alcalina de acetato de zinco - citrato	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Shanthi e Balasubramanian (1996)
	Filtros impregnados com AgNO <sub>3</sub>	Fluorescência	Natusch et al. (1972); Cooper e Saltzman (1993); Lamb et al. (1987)
	Captura criogênica (-186 °C c/ Ar)	GC/FPD	Haunold, Georgii e Ockelmann (1992); Jaeschke et al. (1994); Nunes et al. (2005)
	(-196 °C c/ N <sub>2</sub> )	GC/MS; GC/FPD	Goldan et al. (1987); Jacobsson e Falk (1989)
<b>O<sub>3</sub></b>	Adsorção em Peneira Molecular 5A e Tenax GC	GC/FPD	Stuedler e Kijowski (1984); Tangerman (1986)
	Bolsas de Tedlar	GC/FPD; GC/PFPD	Lau (1989); Kim et al. (2006)
	Absorção em solução de KI em tampão fosfato	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Saltzman e Gilbert (1959)
<b>O<sub>3</sub></b>	Solução de 1,2-di-(4-piridil)etileno	Espectrofotometria Molecular UV-Vis	Hauser e Bradley (1966)
	Denuder Anular revestido com eugenol (4-alil-2-metóxi-fenol)	HPLC	Possanzini e Di Palo (1988)
	Denuder Anular revestido com KI, fenoxazina (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ON) ou TEA/KOH	-----	Parmar e Grosjean (1990); Williams e Grosjean (1990)

### 3.8.2. Amostragem passiva

O uso da amostragem passiva no monitoramento de poluentes gasosos começou a ser difundido a partir do trabalho realizado por Palmes e Gunnison (1973), que publicaram os princípios desta técnica e desenvolveram um amostrador difusivo tipo tubo para SO<sub>2</sub>. Amostradores passivos, também conhecidos como monitores ou dosímetros passivos, são dispositivos capazes de fixar poluentes gasosos ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador (BROWN et al., 1984).

Estes amostradores foram inicialmente desenvolvidos para a aplicação no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho, onde as concentrações dos poluentes são bastante altas (PALMES; GUNNISON, 1973; PALMES et al., 1976; TOMPKINS; GOLDSMITH, 1977). Entretanto, a partir da década de 80 começaram a ser utilizados no monitoramento ambiental externo, onde as concentrações dos poluentes são muito menores e sofrem influências de condições meteorológicas.

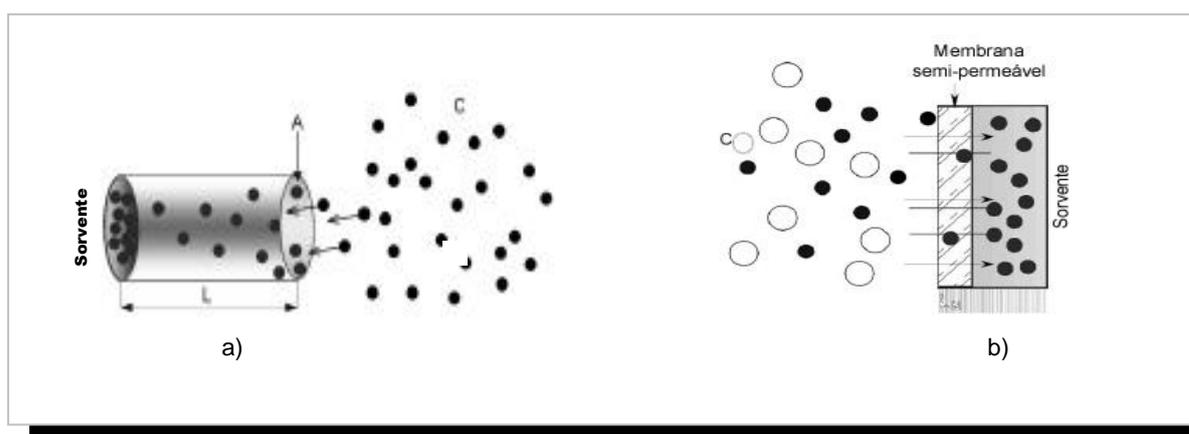
A aplicação dos amostradores passivos no monitoramento de gases ou vapores oferece vantagens significativas quando comparadas com as técnicas ativas: são simples e de baixo custo possibilitando a amostragem simultânea em largas áreas de interesse; pequenos e leves, facilitando o transporte para locais de difícil acesso, como florestas e montanhas, e o uso pelos trabalhadores em ambientes ocupacionais; geralmente combinam as etapas de amostragem, isolamento do analito e pré-concentração em uma única etapa; não requerem utilização de bombas, e, portanto não é necessária energia elétrica, podendo ser usados em lugares remotos ou comunidades rurais onde não há eletricidade; além disso, não necessitam de medidas do volume de ar amostrado, pois os resultados são fornecidos na forma de concentração média relativa a um período de tempo fixo e nem de pessoal técnico no local de amostragem (ROSE; PERKINS, 1982; SHOOTER; WATTS; HAYNES, 1995; CRUZ; CAMPOS, 2002; COX, 2003). Estes amostradores também apresentam algumas desvantagens listadas na **tabela 16** anteriormente apresentada.

O uso destes amostradores é uma útil ferramenta, especialmente em amostragens múltiplas de grandes áreas, remotas ou não, na determinação da resolução espacial de um gás ou vapor, na validação de modelos de transporte e deposição atmosféricos, no mapeamento dos perfis de concentração de poluentes e no monitoramento pessoal em ambientes de trabalho.

A utilização dos amostradores passivos no monitoramento ambiental externo requer uma compreensão dos princípios operacionais e um exame dos fatores ambientais que podem afetar o desempenho destes amostradores.

### 3.8.2.1. Princípio do funcionamento dos amostradores passivos

Vários trabalhos têm sido publicados relatando o desenvolvimento de novos tipos de amostradores passivos, com diferentes geometrias, meios de coleta e aplicações, porém em todos estes, o fluxo das moléculas do meio externo para o amostrador é baseado em um dos seguintes mecanismos de transporte: difusão através de uma camada estática de ar contida em uma abertura bem definida, ou permeação através de uma membrana (**figura 19**). Em ambos os casos, a força motriz para o transporte é o gradiente de concentração do analito entre o ar circundante e a superfície de coleta (GÓRECKI; NAMIEŚNIK, 2002).



**Figura 19.** Diagramas esquemáticos de: a) amostrador difusivo; b) amostrador por permeação

A massa total do analito ( $m$ ) transportada por difusão, quando o gradiente de concentração é linear, pode ser calculada pela integração da primeira lei de difusão de Fick (PALMES; LINDENBOOM, 1979):

$$m = D.A. \frac{(C - C_o)}{L} . t \quad (66)$$

onde,  $D$  é o coeficiente de difusão do analito ( $m^2 h^{-1}$ ),  $A$  é a área da seção transversal do percurso de difusão ( $m^2$ ),  $C$  a concentração do analito no meio externo ( $\mu g m^{-3}$ ),  $C_o$  a concentração do analito na superfície de coleta (considerada como zero, se o meio de coleta for 100% eficiente),  $t$  o tempo de amostragem (h), e  $L$  o comprimento total do percurso de difusão (m). Assumindo  $C_o$  igual a zero e rearranjando a equação (66), pode-se calcular a concentração média do gás ou vapor integrada sobre o período de amostragem:

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (67)$$

A taxa de amostragem (SR), que tem a mesma unidade ( $m^3 h^{-1}$ ) da vazão de ar em amostradores dinâmicos, é definida como a quantidade do analito coletada pelo amostrador por unidade de tempo a uma dada concentração (eq. 68). Esta também pode ser calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão do analito e da geometria do amostrador ( $D.A/L$ ). Logo, para um dado amostrador passivo com geometria definida e a uma determinada temperatura, a taxa de amostragem deve ser constante para um dado analito. Entretanto, os valores teóricos geralmente diferem dos valores medidos devido a alguns parâmetros, como velocidade do vento, umidade relativa e temperatura, que podem alterar esta taxa (BROWN et al., 1984; CAO; HEWITT, 1991; CRUZ; CAMPOS, 2002).

$$SR = \frac{m}{C.t} \quad (68)$$

Além disso, a eficiência de coleta do sorvente pode ser menor do que 100% e o analito pode interagir com várias partes do amostrador ou ser transformado em outro composto no trajeto para o meio de coleta. Assim, deve-se escolher um material inerte para a construção do amostrador e minimizar o tempo de residência pelo uso de uma curta distância de transporte (GÓRECKI; NAMIEŚNIK, 2002; CARMICHAEL et al., 2003). Isto tem grande importância no caso dos amostradores passivos utilizados para NO<sub>2</sub>, uma vez que ozônio pode reagir com óxido nítrico (NO) dentro do amostrador produzindo NO<sub>2</sub>. Heal e Cape (1997) realizaram um estudo para verificar o erro na determinação da concentração de NO<sub>2</sub> resultante da produção deste gás no interior do tubo de Palmes, e estimaram que no verão, em área urbana, ocorria uma superestimação de NO<sub>2</sub> de até 28%, diminuindo para 8-14% em áreas rurais ou urbanas no inverno. Posteriormente, Ayers et al. (1998) realizaram alguns experimentos no verão, em área urbana, para estimar este desvio em um amostrador passivo de 10 mm de comprimento, e concluíram que ocorre uma superestimação na concentração de NO<sub>2</sub> de  $5 \pm 5\%$ , portanto, bem menor do que aquela observada no tubo de Palmes.

É necessário validar em laboratório e/ou em campo o amostrador passivo contra um método ativo de referência para determinação da taxa de amostragem, do limite de saturação, da precisão e exatidão sob diferentes condições (BROWN et al., 1984; KRUPA; LEGGE, 2000).

A primeira lei de Fick é aplicada também quando a taxa de transferência de massa do analito é controlada por permeação através de uma membrana. Assim, a quantidade do analito coletada,  $m$ , após o tempo,  $t$ , pode ser obtida por:

$$m = \frac{S.A}{L_M} . p.t \quad (69)$$

onde,  $S$  = coeficiente de permeabilidade do analito ( $m^2 h^{-1}$ );  $L_M$  = espessura da membrana (m);  $A$  = área ( $m^2$ );  $p$  = pressão parcial do analito.

A pressão parcial do analito pode ser facilmente convertida à sua concentração no ar usando a lei dos gases ideais:

$$p = R.T.C \quad (70)$$

A temperatura constante,  $S$ ,  $A$  e  $L_M$  são constantes e podem ser substituídos por:

$$\frac{1}{k} = \frac{S.A.R.T}{L_M} \quad (71)$$

sendo  $k$  ( $\text{h m}^{-3}$ ) a constante de permeação. Desta maneira, a concentração do analito ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) pode ser determinada usando a relação:

$$C = \frac{mk}{t} \quad (72)$$

Sendo a membrana a barreira para o transporte das moléculas do analito nos amostradores por permeação, é importante a escolha de um tipo de membrana que seja altamente permeável ao analito e impermeável à maioria dos outros componentes atmosféricos (NAMIEŚNIK; GÓRECKI; KOZDRON, 1989).

### 3.8.2.2. Fatores que afetam o desempenho do amostrador passivo

#### 3.8.2.2.1. Velocidade facial

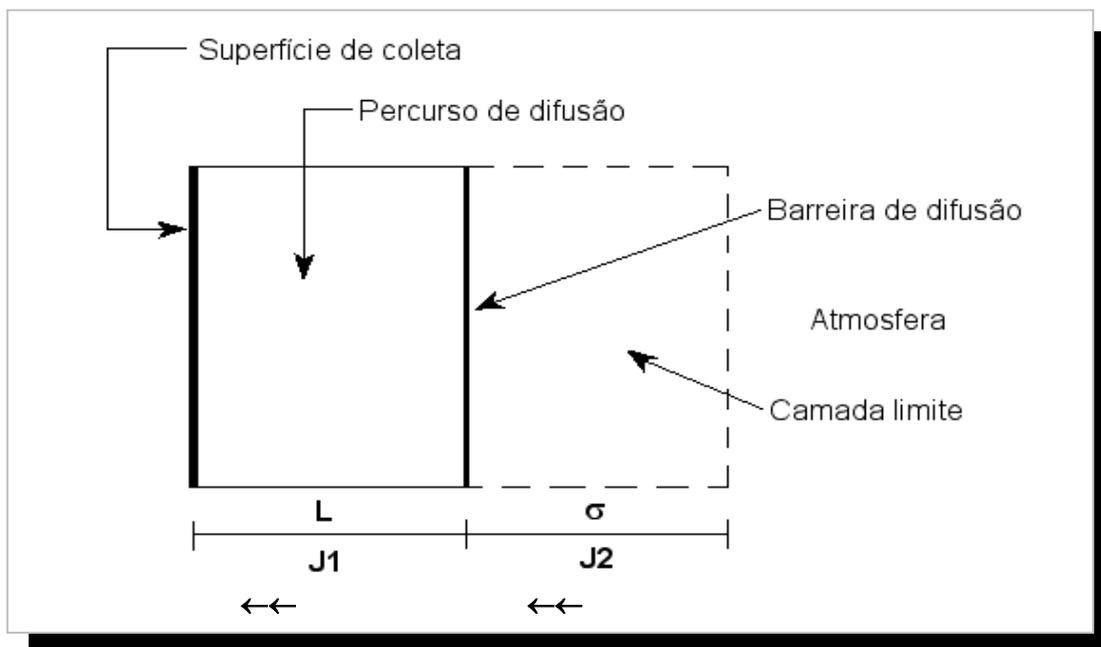
Velocidade facial (velocidade do ar na superfície externa do amostrador) é um fator importante a ser considerado na avaliação do desempenho dos amostradores passivos devido à possibilidade de variação ampla deste parâmetro durante a amostragem, especialmente em ambientes externos. A taxa de amostragem é função do comprimento do percurso de difusão ( $L$ ) e da área da seção transversal ( $A$ ) do amostrador. Como a velocidade do ar pode influenciar o comprimento efetivo do caminho de difusão, que geralmente é diferente do comprimento nominal (definido pela geometria do amostrador), a taxa de amostragem pode ser modificada (BROWN, 2000).

Quando a velocidade do ar na superfície externa do amostrador é muito baixa, o comprimento efetivo do percurso de difusão pode ser aumentado, diminuindo a taxa de amostragem e gerando erros negativos. Esse efeito, também denominado de efeito de inanição, ocorre devido à existência de uma resistência adicional à transferência de massa criada por uma camada limite que se forma entre

a atmosfera externa e aquela estagnada dentro do amostrador, contribuindo para o aumento do comprimento de difusão (FEIGLEY et al., 1994; UNDERHILL; FEIGLEY, 1991).

Quando um amostrador passivo remove moléculas de uma substância do espaço ao seu redor, a concentração dessa substância deve ser repostada pelo movimento do ar, de modo a se atingir o estado estacionário. Assim, o movimento entre o gás e a superfície dá origem a uma camada limite próximo à superfície, cuja espessura depende da velocidade do ar e da distância a partir da face externa do amostrador (LEWIS et al., 1985). Uma representação simplificada do efeito da camada limite é dada na **figura 20**.

Em geral verifica-se que quanto maior a velocidade do ar na face do amostrador menor a camada limite, chegando conseqüentemente mais gás ou vapor à superfície do mesmo. O grande problema na determinação do efeito da camada limite sobre a velocidade de amostragem é a grande quantidade de variáveis que não podem ser controladas durante a amostragem, como velocidade do ar, direção do vento e turbulência sobre o amostrador. No entanto, os efeitos da resistência da camada limite sobre a difusão do gás ou vapor até o meio de coleta podem ser reduzidos e até considerados negligenciáveis, através do desenho adequado do amostrador. Além disso, deve-se estabelecer um limite mínimo de velocidade do ar durante a validação do amostrador, abaixo do qual este não pode ser utilizado (FEIGLEY et al., 1996). Segundo Brown (1995), se a velocidade do ar na face do amostrador for mantida acima de  $0,1 \text{ m s}^{-1}$ , os efeitos de inanição são muito pequenos. No monitoramento ambiental, com o amostrador colocado em uma posição fixa, a ocorrência de estagnação do ar é crítica, em particular quando a amostragem é realizada no interior de construções (HORI; TANAKA, 1996).



**Figura 20.** Camada limite sobre a superfície de um amostrador passivo

FONTE: LEWIS, R. G.; MULIK, J. D.; COUTANT, R. W.; WOOTEN, G. W.; MCMILLIN, C. R. Thermally desorbable passive sampling device for volatile organic chemicals in ambient air. *Analytical Chemistry*, v. 57, p. 214-219, 1985

Sob condições de altas velocidades faciais, o comprimento do percurso de difusão efetivo pode ser diminuído e os resultados para taxa de amostragem podem ser mais altos do que os esperados. Isto ocorre porque o ar turbulento perturba a camada de ar estática dentro do amostrador, reduzindo o percurso de difusão e aumentando a taxa de amostragem (BROWN, 2000).

Estudos realizados por diferentes autores mostraram os efeitos de altas velocidades de vento no desempenho de amostradores passivos. Campbell, Stedman e Stevenson (1994) utilizaram tubos de difusão sem proteção na entrada de ar com dimensões iguais a 7,0 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro, e verificaram que estes quando expostos em ambientes externos apresentavam uma redução no comprimento de difusão igual a 2 cm e como consequência as concentrações de  $\text{NO}_2$  determinadas eram cerca de 30% mais altas do que aquelas obtidas com monitores contínuos. Gair e Penkett (1995) observaram que sob condições turbulentas, o comprimento de difusão efetivo de um tubo sem proteção na entrada de ar com 7,1 cm de comprimento sofre uma redução entre 7 e 38%, a qual pode ser calculada através da equação  $E = 0,14v + 1,26$ , onde E é igual a

redução no comprimento de difusão (cm) e  $v$  corresponde a velocidade do vento ( $m s^{-1}$ ). Estes autores também verificaram, utilizando uma série de tubos difusivos com diferentes comprimentos (4, 6, 8, 10, 12 e 14 cm), que os amostradores mais curtos sofreram uma maior redução no comprimento de difusão efetivo, como resultado da turbulência, quando comparados com os amostradores longos.

Ferm e Svanberg (1998) realizaram amostragens simultâneas em ambientes interno e externo, utilizando três tipos de amostradores passivos com comprimento de difusão igual a 5,0 cm e 1,2 cm de diâmetro: um sem proteção na entrada do ar e os outros dois utilizando duas diferentes telas na entrada do ar. Quando as amostragens foram realizadas em ambiente interno nenhuma diferença significativa foi observada entre os resultados obtidos pelos três diferentes amostradores, entretanto, quando os amostradores foram expostos em ambiente externo uma superestimação da concentração de  $NO_2$  de 85% foi observada quando tubos sem proteção eram utilizados.

Para eliminar ou minimizar os efeitos da turbulência do ar sobre o desempenho dos amostradores passivos recomenda-se utilizar uma proteção na entrada de ar como telas ou membranas (GAIR; PENKETT, 1995; FERM; SVANBERG, 1998).

#### **3.8.2.2.2. Umidade relativa**

A alta umidade relativa do ar no local de amostragem pode afetar a capacidade de adsorção de adsorventes hidrofílicos, tais como carvão ativado e peneira molecular, implicando em uma diminuição no tempo de amostragem (a uma dada concentração), uma vez que competindo com o analito pelos sítios de adsorção, a água provocará saturação do adsorvente antes do tempo previsto. Umidade alta também pode alterar a eficiência de coleta do sorvente, particularmente se ocorrer condensação (BROWN, 2000).

### 3.8.2.2.3. Temperatura

Para um amostrador difusivo, a dependência da taxa de amostragem com a temperatura absoluta e a pressão é governada pelo coeficiente de difusão do analito. A teoria cinética dos gases determina que coeficiente de difusão (D) é uma função da temperatura absoluta (T) e pressão atmosférica (P):

$$D = f\left(\frac{T^{3/2}}{P}\right) \quad (73)$$

De acordo com a equação (66), a massa coletada de um determinado gás, é uma função da sua concentração na atmosfera (C), e do seu coeficiente de difusão, isto é,

$$m = f(C, D) \quad (74)$$

Para um gás ideal, C pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (75)$$

Assim, a equação (74) pode ser expressa como:

$$m = f\left(\frac{P}{T}, \frac{T^{3/2}}{P}\right) = f(T^{1/2}) \quad (76)$$

e, portanto, a SR (eq. 68) será também uma função de  $T^{1/2}$ , e conseqüentemente, para amostradores difusivos a taxa de amostragem aumenta com o aumento da temperatura. Assim, dentro de uma faixa de temperatura de 5 - 35 °C, o coeficiente de difusão e, por conseguinte, a taxa de amostragem, deve teoricamente aumentar em torno de 16% (GÓRECKI; NAMIEŚNIK, 2002). Na prática, uma dependência mais fraca da temperatura de 0,2%/1 °C foi observada (ROSE; PERKINS, 1982). Portanto é necessário determinar a temperatura média durante o período de amostragem para a correta aplicação da equação (67).

Amostradores baseados em permeação podem ser também afetados pela temperatura, pois o analito pode ser retido pela membrana a baixas temperaturas ou a membrana pode se tornar não seletiva a temperaturas mais altas.

Alguns estudos têm mostrado um efeito significativo da temperatura no desempenho dos amostradores passivos para NO<sub>2</sub> que utilizam TEA como reagente absorvedor. Um aumento na taxa de amostragem de 11 – 18% foi observado nestes amostradores, quando ocorre um aumento de 10 °C na temperatura (MOSCHANDREAS; RELWANI; TAYLOR, 1990; KROCHMAL; GÓRSKI, 1991).

Tang e Lau (2000) realizaram vários testes para verificar o efeito da temperatura, umidade relativa e velocidade facial sobre o desempenho de amostradores passivos para ozônio utilizando como meio de coleta filtros impregnados com NaNO<sub>2</sub>. Eles verificaram que as taxas de amostragem (SR) aumentam com o aumento da temperatura (T), velocidade facial (VF), e umidade relativa (UR). Por exemplo, nas condições de T= -18 °C, UR= 19% e VF= 130 cm s<sup>-1</sup>, a SR medida era 81 mL min<sup>-1</sup>, mas a T = 21°C e mantendo-se os mesmos valores de UR e VF, a SR medida foi igual a 100 mL min<sup>-1</sup>. Isto significa que quando a temperatura aumenta de -18 °C para 21 °C, a taxa de amostragem sofre um aumento de 23%. Utilizando os resultados dos experimentos realizados em laboratório, os autores determinaram a equação (77) associando a T, UR e VF para calcular a taxa de amostragem.

$$SR = 14,8T^{1/2} + 0,259 UR + 0,275VF - 197 \quad (77)$$

onde, SR é a taxa de amostragem (mL min<sup>-1</sup>); T a temperatura (K); UR a umidade relativa (%); VF a velocidade facial (cm s<sup>-1</sup>).

#### **3.8.2.2.4. Tempo de exposição**

A exposição dos amostradores passivos deve ser realizada por um tempo suficiente para capturar uma quantidade de amostra que seja mensurável no processo analítico, sem entretanto, ultrapassar a capacidade do meio de coleta. Alguns estudos foram realizados para avaliar o efeito do tempo de exposição no desempenho dos amostradores passivos para NO<sub>2</sub>. Comparações foram feitas

incluindo valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos de uma única exposição de 4 semanas com os valores obtidos do somatório das concentrações de NO<sub>2</sub> de duas exposições sucessivas de 2 semanas, e do somatório de quatro exposições semanais sucessivas. Heal et al. (1999; 2000) reportaram que a média dos valores de NO<sub>2</sub> de quatro exposições semanais ou de duas exposições de duas semanas sucessivas era mais alta quando comparada a uma única exposição contínua de 4 semanas. As possíveis razões para esta subestimação no caso de exposição contínua de 4 semanas eram: (1) fotólise de NO<sub>2</sub> por radiação UV; (2) saturação do meio de coleta; (3) erro sistemático dos dados obtidos com o analisador contínuo ou dos parâmetros envolvidos no cálculo da concentração média de NO<sub>2</sub> obtida com o amostrador passivo.

Bush et al. (2001) citaram um estudo realizado por seis meses comparando períodos de exposição de 2 e 4 semanas em 14 locais no leste de Londres. Os amostradores expostos por 4 semanas produziram concentrações médias cerca de 18% menores do que aquelas obtidas com os amostradores expostos por 2 semanas sucessivas. Foi sugerido que isto possa ser causado pela fotodegradação da trietanolamina (TEA), usada com solução absorvedora de NO<sub>2</sub>, e/ou do complexo TEA/nitrito, que deve ocorrer em maior extensão nos meses de verão.

#### **3.8.2.2.5. Transporte e tempo de estocagem**

Para manter a integridade da amostra durante o transporte e a estocagem, os seguintes cuidados são recomendados: a) transportar e armazenar os amostradores em recipientes inertes e fechados, garantindo a completa vedação para evitar a contaminação ou perda de amostra; b) evitar a exposição a altas temperaturas e conservar os amostradores em baixa temperatura para evitar a perda do analito por decomposição ou evaporação; c) manter os amostradores longe de fontes de contaminação durante o transporte e evitar estocar por longos períodos. Amostradores passivos utilizados como brancos devem ser transportados para o local de amostragem junto com os amostradores expostos para verificar se ocorreu alguma contaminação durante esta etapa (CEN, 1998; BROWN, 2000).

Krochmal e Kalina (1997a) utilizaram um amostrador passivo, tipo emblema, onde NO<sub>2</sub> era coletado em filtro de papel Whatman impregnado com solução de TEA

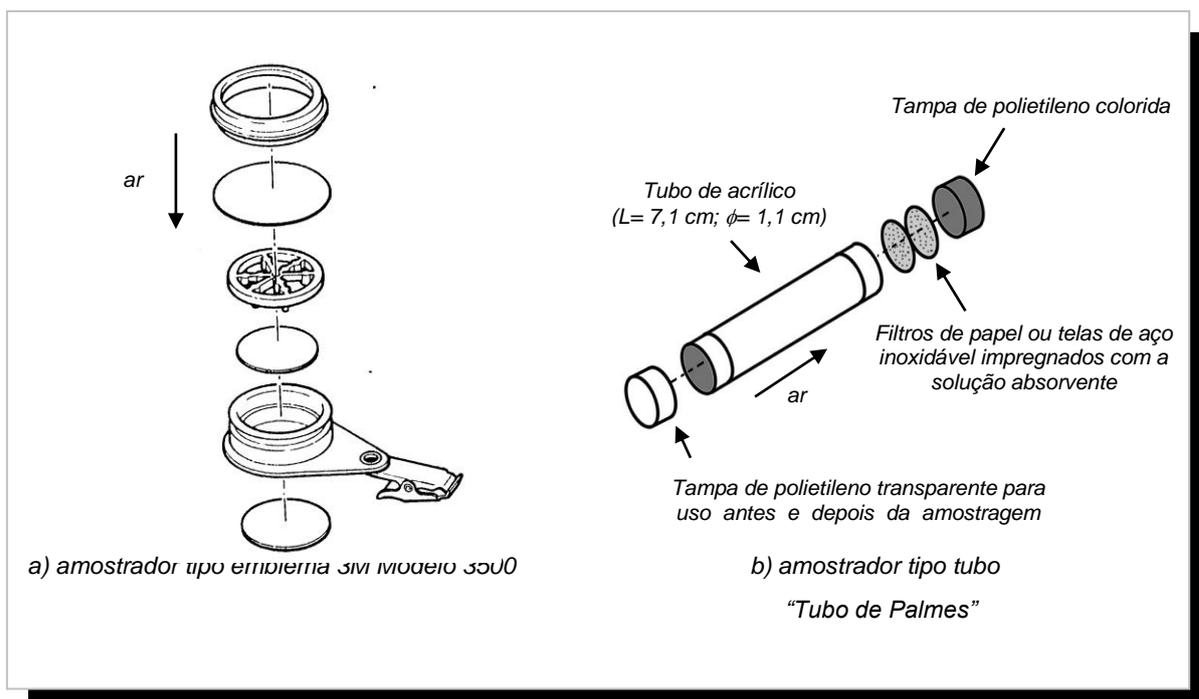
20%. Os autores verificaram que maiores valores de branco foram encontrados após longos períodos de estocagem (cerca de 6 semanas), que pode ser atribuído a permeação do NO<sub>2</sub> através das partes plásticas do amostrador. Assim, os autores recomendaram que os amostradores passivos fossem estocados, antes e depois do período de exposição, em recipientes herméticos para que seja possível o armazenamento dos mesmos por períodos mais longos.

Glasius et al. (1999) usaram um amostrador difusivo do tipo tubo de Palmes para a coleta de NO<sub>2</sub>, utilizando como meio absorvedor telas de aço inoxidável impregnadas com uma solução de TEA 33% em acetona. Estes autores sugerem que os amostradores sejam sempre armazenados em um refrigerador (4 °C) para minimizar a difusão do NO<sub>2</sub> pelos tubos, e assim aumentar o tempo de estocagem.

Shooter, Watts e Haynes (1995) desenvolveram um amostrador passivo difusivo tipo tubo para H<sub>2</sub>S, e estabeleceram que os amostradores fossem estocados no escuro após a exposição, até a realização da análise, dentro de um prazo máximo de 48 h.

### **3.8.2.3. Tipos de amostradores passivos e meios de coleta**

Quanto à forma de construção, os amostradores difusivos podem ser basicamente de dois tipos: tipo tubo e tipo emblema (**figura 21**). A vantagem dos amostradores tipo emblema em relação aos do tipo tubo é decorrente da alta razão entre a área da seção transversal e o percurso de difusão, resultando em altas taxas de amostragem, possibilitando tempos de exposição menores. Por outro lado, este tipo de amostrador passivo requer uma velocidade facial mínima de 0,1 m s<sup>-1</sup>, o que impossibilita seu uso para monitoramento em áreas estáticas (HARPER; PURNELL, 1987). Para ambientes externos, são frequentemente usados os amostradores tipo tubo, pois a baixa taxa de amostragem destes é compensada por longos períodos de exposição (CAO; HEWITT, 1991; LEVIN; LINDAHL, 1994).



**Figura 21.** Dois tipos de amostradores passivos

FONTES: a) FEIGLEY, C. E.; RILEY, T. D.; UNDERHILL, D. W., VADEN, K. I. Correlation of mass transfer rates for a diffusive sampler with air speed and incidence angle. *Talanta*, v. 41, n. 11, p. 2003-2010, 1994  
b) SHOOTER, D.; WATTS, S. F.; HAYNES, A. J. A passive sampler for hydrogen sulfide. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 38, p. 11-23, 1995

A coleta passiva de um determinado gás ou vapor pode ser realizada por absorção química, adsorção física ou química sobre um meio que, posteriormente, é extraído ou dessorvido para quantificação da espécie de interesse através do uso de um método analítico como espectrofotometria molecular UV-Vis, cromatografia gasosa, cromatografia iônica ou fluorescência. A sorção deve ser quantitativa, rápida, com o mínimo de interferências de outros constituintes e o produto formado deve ser estável (KRUPA; LEGGE, 2000; CARMICHAEL et al., 2003). Em alguns amostradores, uma mudança de coloração do meio reacional pode ser usada para estimar a concentração cumulativa de uma dada espécie em um período de amostragem.

A **tabela 21** apresenta um resumo de diferentes absorventes ou adsorventes e os correspondentes métodos analíticos usados para quantificação de alguns gases, utilizando a amostragem passiva.

**Tabela 21. Sistemas absorventes/ adsorventes e os respectivos métodos analíticos utilizados para quantificação de alguns gases utilizando amostradores passivos**

continua

Absorvente / Adsorvente	Métodos Analíticos	Referências
<b>Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>		
1) Cartucho Sep-Pak C <sub>18</sub> impregnado com trietanolamina (TEA - 2,2',2"-nitrilotrietanol) e KOH	a) Espectrofotometria Molecular UV-Vis  b) Cromatografia Iônica	1b) Nishikawa et al. (1986); Nishikawa e Taguchi (1987)  2a) Palmes (1981); Cadoff e Hodgeson (1983); Hewitt (1991); Krochmal e Górski (1991); Gair, Penkett e Oyola (1991); Campbell, Stedman e Stevenson (1994); Lee et al. (1995); Bell e Ashenden (1997); Krochmal e Kalina (1997b); Glasius et al. (1999); Yamada et al. (1999); Bytnerowicz et al. (2002b); Singer et al. (2004)
2) Trietanolamina (TEA)		2b) Mulik et al. (1989), Sickles et al. (1990); Krochmal e Kalina (1997a); Bytnerowicz et al. (2002a); Plaisance et al. (2002); Plaisance et al. (2004); Piechocki-Minguy et al. (2006)
3) NaI + NaOH		3a) Ayers et al. (1998); Ferm e Svanberg (1998); Ferm e Roche (1997); Royset (1998)
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>		
1) 1,2-di-(4-piridil) etileno (DPE)	a) Coulometria	1c) Monn e Hargartner (1990); Bernard et al. (1999); Plaisance et al. (2007)
2) 10, 10'-dimetil-9,9'-biacridilideno	b) Espectroscopia de reflectância	2c) Surgi e Hodgeson (1985)
3) Índigo carmim	c) Espectrofotometria Molecular UV-Vis	3b) Grosjean e Hisham (1992); Grosjean e Williams II (1992); Grosjean, Williams II e Grosjean (1995)
4) Índigo	d) Cromatografia Iônica	3c) Scheeren e Adema (1996)
5) KI e Nylon-6	e) Fluorescência	4c) Cox e Malcolm (1999)
6) Nitrito de sódio, 3-metil-2-benzotiazolinona acetona azina (MBTH), p-acetamida fenol (p-ATP), índigo carmim		5a) Kanno e Yanagisawa (1992) 6c,e) Zhou e Smith (1997)
7) Nitrito de sódio		7d) Koutrakis et al. (1993); Liu et al. (1994, 1995); Brauer e Brook (1995); Manning et al. (1996); Yamada et al. (1999); Tang e Lau (2000); Lin, Young e Wang (2001); Varns et al. (2001); Bytnerowicz et al. (2002a,b); Helaleh et al. (2002); Yуска et al. (2003); Krupa et al. (2003); Krzyzanowski (2004); Sanz, Calatayud e Sánchez-Pena (2007)

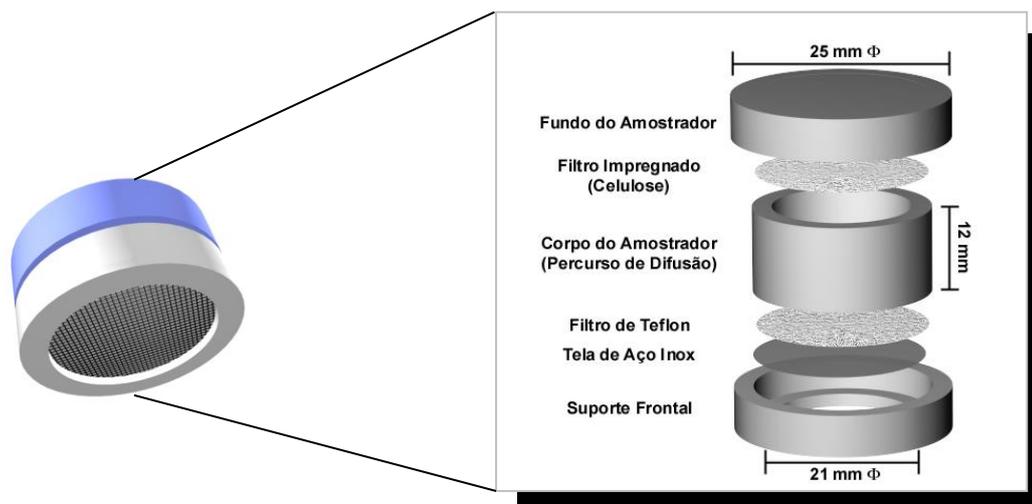
Absorvente / Adsorvente	Métodos Analíticos	Referências
<b><i>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</i></b>		
1) Tetraclomercurato (TCM)	a) Colorimetria	1a) Palmes e Gunnison (1973); Reiszner e West (1973)
2) Formaldeído tamponado	b) Espectrofotometria Molecular UV-Vis	2b) Naus et al. (1987)
3) Cartucho Sep-Pak C <sub>18</sub> impregnado com TEA – KOH	c) Cromatografia Iônica	3c) Nishikawa e Taguchi (1987)
4) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		4c) Ferm e Roche (1997); Tang et al. (1997); Yamada et al. (1999); Santos (2000); Cruz et al. (2004, 2005)
5) NaOH		5c) Makkonen e Juntto (1997); Ferm e Svanberg (1998); Ayers et al. (1998)
6) Trietanolamina		6c) Krochmal e Kalina (1997a,b); Bytnerowicz et al. (2002a); Plaisance et al. (2002)
<b><i>Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</i></b>		
1) Hidróxido de zinco	a) Espectrofotometria Molecular UV-Vis	1a) Kring et al. (1984)
2) Nitrato de Prata	b) Fluorescência	2b) Shooter, Watts e Haynes (1995); Ankersmit, Tennent e Watts (2005)
		2) Horwell et al. (2005)
<b><i>Compostos orgânicos voláteis (COVs)</i></b>		
1) Carvão ativo	Cromatografia gasosa com detector	1a,b) Begerow et al. (1995)
2) Carbono grafitizado	a) condutividade elétrica	1b) Cohen, Ryan e Yanagisawa (1990); Ballesta, Ferradás e Aznar (1992)
3) Carboxen 1000 + Carbotrap B	b) ionização com chama	1d) Shields e Weschler (1987); Otson e Cao (1998)
4) Tenax TA	c) condutividade microeletrolítica e detectores de fotoionização	2b) Bertoni et al. (1990)
5) Tenax GC		3d) Uchiyama, Asai e Hasegawa (1999)
6) Tenax GR	d) cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa	4b) Roche et al. (1999); Thammakhet et al. (2006)
7) Tenax GR, Tenax TA, Carbotrap e Chromosorb 106		4d) Parra et al. (2006)
8) Carbotrap		5b) Beveridge e Duncan (1981)
9) Tenax TA e Carbopack B		5c) Lewis et al. (1985)
		6d) Batterman, Hatzivasilis e Jia (2006)
		7b) Cao e Hewitt (1993, 1994 a,b)
		8d) Piceli (2005)
		9b) Tolnai, Gelencsér e Hlavay (2001); Wideqvist et al. (2003)

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Descrição do modelo do amostrador passivo

O amostrador passivo utilizado neste trabalho foi construído no LAQUAM (figura 22), e é baseado em difusão molecular do gás através de uma camada estática de ar, sendo composto de um corpo cilíndrico de polietileno (12 mm de altura e 21 mm de diâmetro interno), fechado no fundo, contendo na entrada de ar uma membrana de Teflon (Millipore, PTFE, 0,5 µm de poro, 25 mm de diâmetro, hidrofóbica lisa) que é protegida por uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm); após o espaço de difusão, é colocado um filtro de celulose (Whatman 40) impregnado com reagente específico para fixar o gás que difunde através do amostrador. Apenas no caso do H<sub>2</sub>S, por ser bastante reativo e facilmente adsorvido sobre superfícies, a tela de aço inox não foi utilizada para evitar perdas do gás.

Este amostrador foi sugerido por Ferm (1991) e é uma adaptação do tubo de Palmes (PALMES et al., 1976) através da redução do comprimento de difusão original de 71 mm para 12 mm e aumento da área superficial, com o objetivo de aumentar a sensibilidade do amostrador, além da introdução de uma tela de aço inox e uma membrana de Teflon para minimizar a turbulência de ar e a interferência de partículas. Este tipo de amostrador foi escolhido em função das vantagens que apresenta: simplicidade do modelo; possibilidade de reutilização de todas as partes, exceto os filtros e uso de diferentes reagentes absorvedores para impregnação dos filtros; redução do tempo de residência dos gases dentro do amostrador devido ao seu curto percurso de difusão e dos efeitos da difusão turbulenta.



**Figura 22.** Esquema do amostrador passivo utilizado neste trabalho

#### 4.1.1. Preparo dos amostradores passivos

No preparo dos amostradores, filtros de celulose cortados no diâmetro de 25 mm para adaptação no fundo do amostrador passivo, foram lavados três vezes com água deionizada em ultrassom e uma vez com álcool etílico durante 15 min cada, sendo posteriormente secos em estufa a 50 °C. Todas as partes dos amostradores e, também, os recipientes de polietileno utilizados para o transporte e armazenamento dos mesmos foram lavados duas vezes com Extran neutro 2%, enxaguados com água deionizada, imersos em etanol por 10 min e secos em estufa. Luvas plásticas e pinças foram usadas na montagem dos amostradores para evitar contaminação (**figura 23**).

Para impregnação dos filtros, alíquotas de 200  $\mu\text{L}$  da solução absorvedora foram adicionadas com auxílio de micropipeta. Os filtros colocados em estantes contendo furos apropriados foram transferidos para dessecadores contendo sílica gel e mantidos por 48 h. Após este procedimento, os amostradores foram montados, lacrados com Parafilme para evitar contaminação, colocados em recipientes de polietileno, vedados, e guardados em sacos plásticos devidamente identificados até o início da amostragem.



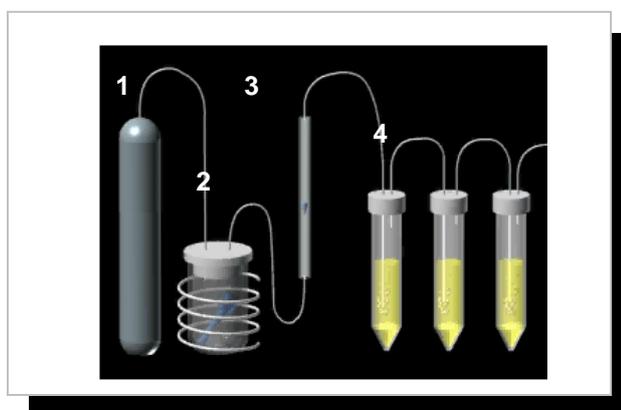
**Figura 23.** Foto da montagem dos amostradores passivos

## 4.2. Escolha dos reagentes para impregnação do meio de coleta nos amostradores passivos

O levantamento bibliográfico resumido na **tabela 21** orientou a escolha dos reagentes para impregnação do meio de coleta nos amostradores passivos desenvolvidos neste trabalho.

### SO<sub>2</sub>

Um estudo foi realizado utilizando cinco soluções de diferentes reagentes como meio absorvedor para SO<sub>2</sub> (CRUZ et al., 2005): TCM  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> (tetracloromercurato de potássio - K<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>); formaldeído tamponado  $7 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; TEA  $1,0 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> e  $2,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, com o objetivo de comparar a eficiência de absorção de SO<sub>2</sub> e escolher a solução mais adequada para a impregnação do filtro utilizado no amostrador passivo. O SO<sub>2</sub> absorvido foi analisado por espectrofotometria molecular UV-Vis nos dois primeiros casos, e por cromatografia iônica quando foram utilizadas as soluções de TEA e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os testes consistiram de borbulhamento de uma atmosfera padrão de SO<sub>2</sub> gerada por um tubo de permeação comercial calibrado gravimetricamente (taxa de permeação =  $141 \pm 13$  ng min<sup>-1</sup> SO<sub>2</sub>) mantido em banho termostaticado, utilizando três borbulhadores em série contendo em cada um deles 10 mL da solução teste. Nitrogênio comercial foi usado como gás carreador a uma vazão de 40 L h<sup>-1</sup> por períodos de 1 h (**figura 24**).



**Figura 24.** Sistema de geração de atmosfera padrão utilizando tubo de permeação. 1- cilindro contendo N<sub>2</sub> comercial, 2- banho termostaticado com tubo de permeação, 3- rotâmetro e 4- borbulhadores

Apesar das soluções de TCM  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e de formaldeído tamponado  $7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  apresentarem eficiências de absorção de  $\text{SO}_2$  muito altas (100 e 99%, respectivamente), elas não foram escolhidas para uso no amostrador passivo pelas seguintes razões: no caso da absorção em solução de TCM o método analítico é muito laborioso, pois é necessário purificar a pararosanilina, preparar e padronizar várias soluções, e apesar de várias adaptações anteriores para eliminar interferências dos óxidos de nitrogênio, do ozônio e de íons metálicos de transição ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ), a reprodutibilidade ainda é dependente de muitas variáveis tais como pH, temperatura e pureza dos reagentes (SCARINGELLI; SALTZMAN; FREY, 1967). Adicionalmente, considera-se também a questão da toxicidade do cloreto de mercúrio (II). No segundo caso, a solução de formaldeído tamponado (pH 4,2), utilizada no método espectrofotométrico descrito por Dasgupta, Decesare e Ullrey (1980), onde o  $\text{SO}_2$  atmosférico é fixado na forma de ácido hidroximetanossulfônico (HMSA), tem a vantagem de ser um reagente menos tóxico que o TCM. Além disso, a solução é mais eficiente na estabilização do  $\text{SO}_2$  a temperatura ambiente, pois apenas 1% deste degrada-se num período de 30 dias, enquanto que a estabilização na solução de TCM tem uma taxa de degradação de 1% ao dia (SCARINGELLI; SALTZMAN; FREY, 1967). No entanto, este método também muito trabalhoso, apresenta idênticas dificuldades com relação à necessidade de purificação de reagentes e dependência da temperatura.

A solução de TEA foi testada em diferentes concentrações sugeridas por alguns autores (VINJAMOORI; LING, 1981; NISHIKAWA; TAGUCHI, 1987; KROCHMAL; KALINA, 1997a), mas só foram encontrados resultados analíticos satisfatórios com a solução de concentração  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Além disso, Scheeren et al. (1994) verificaram que a eficiência de coleta de filtros impregnados com TEA mostrava uma grande dependência da umidade relativa (na faixa de 5-70%); a justificativa provável é que TEA, tendo um caráter fortemente hidrofílico, pode incorporar moléculas de água causando saturação quando a umidade relativa for alta, conduzindo a um decréscimo nas possibilidades de reação entre TEA e  $\text{SO}_2$ .

Soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foram testadas. Este reagente foi escolhido para compor o meio absorvedor de  $\text{SO}_2$  no amostrador passivo por apresentar outras vantagens além da alta absorção de  $\text{SO}_2$  e estabilidade após oxidação a  $\text{SO}_4^{2-}$ : tratar-se de um reagente estável e não tóxico e a análise de sulfato por cromatografia iônica, neste meio, ser simples e rápida. Entre

as duas concentrações testadas escolheu-se a mais baixa por favorecer melhor separação cromatográfica.

## **NO<sub>2</sub>**

Para o NO<sub>2</sub> três diferentes soluções foram testadas como meio absorvedor de NO<sub>2</sub>: Trietanolamina (TEA) 1,5 mol L<sup>-1</sup>; KI 6,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> + NaAsO<sub>2</sub> 7,7 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> + etilenoglicol 5% em metanol e KI 5,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> + KOH 2,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> em metanol. Os testes consistiram de borbulhamento de uma atmosfera padrão de NO<sub>2</sub> gerada por um tubo de permeação (Dynacal) calibrado gravimetricamente (taxa de permeação = 158 ± 8,6 ng min<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub>) mantido em banho termostaticado, utilizando três borbulhadores em série contendo em cada um deles 10 mL da solução teste, por períodos de 1 h a uma vazão de 30 L h<sup>-1</sup>. Após fixação do NO<sub>2</sub> na solução testada, este era determinado como nitrito por espectrofotometria molecular UV-Vis utilizando o método de Griess-Saltzman.

Embora a solução de TEA tenha apresentado alta absorção de NO<sub>2</sub> (100%), e seja a solução mais citada na literatura para a fixação deste gás, esta não foi utilizada como solução de impregnação do meio de coleta no amostrador passivo por apresentar problemas de instabilidade, interferências químicas (PAN, SO<sub>2</sub>, NO e O<sub>3</sub>), e dependência da umidade relativa.

De Santis et al. (2002) realizaram testes em campo utilizando um amostrador do tipo tubo de Palmes para avaliar a estabilidade do complexo TEA/NO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos com os amostradores passivos eram sempre menores do que aqueles obtidos com monitores contínuos de NO<sub>2</sub>, provavelmente devido à fotodegradação do TEA e/ou do complexo TEA/NO<sub>2</sub>, e a extração incompleta do nitrito. Alguns autores (HEAL; CAPE, 1997; BUSH et al., 2001) sugerem diminuir o tempo de exposição dos amostradores que utilizam TEA para 1 ou 2 semanas, com o objetivo de reduzir a perda de NO<sub>2</sub>.

A falta de especificidade do TEA com relação ao NO<sub>2</sub> pode também gerar problemas quando o SO<sub>2</sub> é também absorvido, pois ocorrerá um aumento da acidez do meio de coleta resultando na redução da eficiência de coleta do TEA, pois é necessário que o pH do meio seja alcalino (≈ 10) para prevenir oxidação do nitrito a nitrato (KROCHMAL; KALINA, 1997a).

Com relação à interferência do nitrato de peroxiacetila (CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>, PAN), Hisham e Grosjean (1990) reportaram que altas concentrações deste gás (90

– 190 ppb) na atmosfera contribuem para erros positivos, uma vez que PAN reage com TEA produzindo nitrito, resultando em uma superestimação da concentração de  $\text{NO}_2$ .

O produto da reação do  $\text{NO}_2$  na mistura de  $\text{KI} + \text{NaAsO}_2 + \text{Etilenoglicol}$  em solução é estável por cerca de um mês com perdas menores do que 5% e interferências de  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{SO}_2$  em concentrações  $<200$  ppb não foram observadas (POSSANZINI; FEBO; CECCHINI, 1984), porém a solução apresenta problemas relacionados com a toxicidade do  $\text{NaAsO}_2$ . Ferm e Rodhe (1997) verificaram que este reagente não é sensível a luz e os filtros impregnados podem ser estocados por várias semanas antes e depois da amostragem. Contudo, na maioria dos casos, todo arsenito era oxidado a arsenato conduzindo a uma perda de alcalinidade do absorvente e conseqüente perda do  $\text{NO}_2^-$  já fixado; isto ocorria principalmente quando era utilizado um tempo de amostragem mais longo.

Neste trabalho, a mistura  $\text{KI } 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} + \text{KOH } 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em metanol foi escolhida como reagente absorvedor de  $\text{NO}_2$  por apresentar alta absorção, ser menos tóxica que a mistura anterior e possibilitar que os amostradores passivos sejam expostos por longos períodos uma vez que, dada a presença do  $\text{KOH}$ , a alcalinidade do reagente permanece alta evitando assim a perda do  $\text{NO}_2^-$  fixado (FERM; SVANBERG, 1998).

### **$\text{O}_3$**

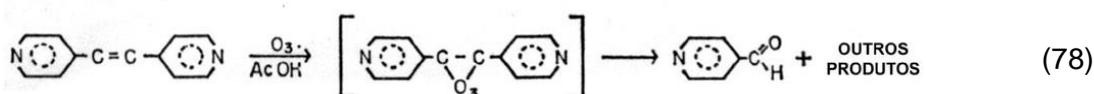
Com relação a ozônio, vários reagentes têm sido propostos para a fixação de ozônio atmosférico, dentre eles o iodeto de potássio ( $\text{KI}$ ), usado inicialmente por Saltzman e Gilbert (1959), possui algumas características indesejáveis como falta de especificidade, sensibilidade e incerteza na estequiometria. Kanno e Yanagisawa (1992) usaram um coletor de papel carbono revestido com  $\text{KI}$  e nylon-6 para fixação do ozônio, o iodo ( $\text{I}_2$ ) gerado era quantificado por coulometria com corrente constante. Contudo, o reagente não é específico para ozônio e foi verificada a interferência positiva de  $\text{NO}_2$ .

Hauser e Bradley (1966) utilizando a ozonólise, que é uma reação de oxidação de compostos orgânicos contendo dupla ligação pelo ozônio, sugeriram o uso da solução de 1,2-di-(4-piridil)etileno (DPE) que reage com ozônio para formar um ozonídeo, o qual sofre clivagem produzindo um aldeído (eq. 78), sendo este determinado por espectrofotometria molecular. Segundo estes autores, o método

oferece boa sensibilidade e excelente estabilidade do produto formado, além da reação ser específica para  $O_3$ , ou seja, outros oxidantes não interferem. Entretanto, Blehm et al. (1986) investigaram três diferentes alcenos dissustituídos, dentre estes a solução de 1,2-di-(4-piridil)etileno sobre diferentes suportes inertes e concluíram que os resultados de especificidade da reação e estabilidade do produto obtidos para a fase líquida não poderiam ser extrapolados para a fase sólida, uma vez que ocorria a reação do oxigênio com o alceno produzindo um aldeído, o qual era também o produto da reação com ozônio resultando em altos valores de brancos e uma interferência positiva do  $O_2$ ; além disso foi observado que o aldeído formado na ozonólise era instável e poderia ser perdido por evaporação. Monn e Hangartner (1990) impregnaram filtros de fibra de vidro com solução de DPE e usaram em amostradores passivos para ozônio, porém estes não foram completamente validados, além disso, devem ser protegidos da incidência direta de luz solar devido à interferência da radiação UV, o que se constitui em uma limitação do método.

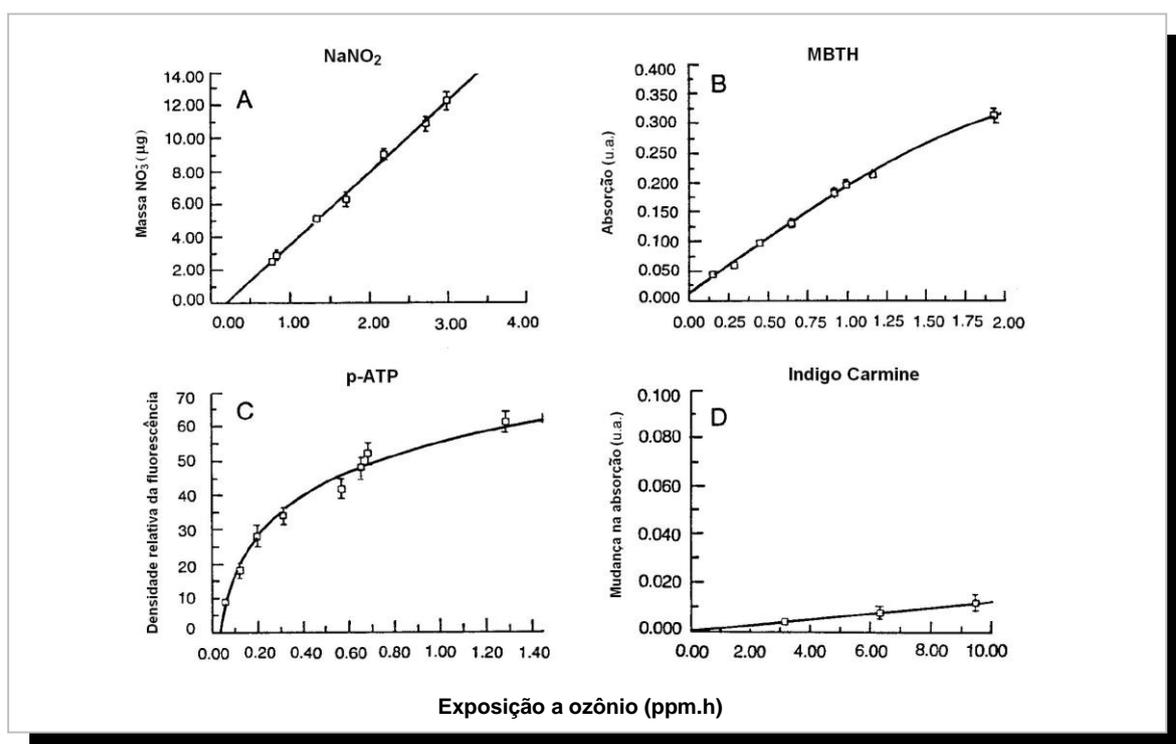
Grosjean e Hisham (1992) utilizaram o corante índigo carmim que ao reagir com o ozônio, sofria uma diminuição da sua coloração que era medida por reflectância. A desvantagem deste método é a baixa sensibilidade, pobre reprodutibilidade e interferência positiva de  $NO_2$  (cerca de 15%), que é outro importante oxidante atmosférico, geralmente presente em altas concentrações.

Koutrakis et al. (1993) reportaram que o uso do nitrito de sódio ( $NaNO_2$ ) para a coleta de ozônio apresentava resultados promissores sendo suficientemente sensível e relativamente livre de problemas de interferentes. A solução usada para revestimento dos filtros incluía nitrito de sódio, carbonato de potássio e glicerol, sendo o nitrito oxidado a nitrato pelo ozônio. A função do  $K_2CO_3$  é manter a alcalinidade do meio, garantindo que a reação de oxidação seja específica para  $O_3$ , e a do glicerol é manter a umidade do filtro, uma vez que aumentando o número de moléculas de água na superfície dos cristais, aumenta a reação de oxidação do nitrito pelo ozônio.



Zhou e Smith (1997) utilizaram um amostrador passivo tipo emblema para avaliar quatro diferentes absorventes para ozônio:  $\text{NaNO}_2$ , 3-metil-2-benzotiazolinona acetona azina (MBTH), p-acetamida fenol (p-ATP) e índigo carmim. Os autores verificaram uma variação na sensibilidade e na linearidade da resposta sobre uma faixa de exposições cumulativas a ozônio (**figura 25**). Baseados nestes e em outros resultados relatados, concluíram que  $\text{NaNO}_2$  era o absorvente mais satisfatório para utilização no amostrador passivo para ozônio, pois apresentava boa sensibilidade e resposta linear sobre uma larga faixa de concentrações de  $\text{O}_3$ . O monitor que utilizava MBTH apresentava a resposta mais sensível, porém sua capacidade era restrita a exposições ao  $\text{O}_3$  menores que 1,25 ppm.h. Algumas dificuldades foram encontradas com os outros dois reagentes, o p-ATP não apresentava resposta linear para ozônio e o índigo carmim não era sensível o suficiente para ser usado no monitoramento de curto tempo.

Neste trabalho, a eficiência de absorção do  $\text{O}_3$  pela solução de  $\text{NaNO}_2$   $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  + glicerol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi testada por borbulhamento de uma atmosfera padrão deste gás gerada por um ozonizador (SANDER, modelo 25) e esta solução foi escolhida para impregnação dos filtros no amostrador passivo para ozônio.



**Figura 25.** Resposta de amostradores passivos para  $\text{O}_3$  com os reagentes (A)  $\text{NaNO}_2$ , (B) MBTH, (C) p-ATP, e (D) Índigo carmim em câmara de Teflon

## **H<sub>2</sub>S**

Para absorção de H<sub>2</sub>S alguns reagentes têm sido sugeridos na literatura. Soluções contendo íons zinco ou cádmio foram utilizadas para a fixação do sulfeto de hidrogênio através da formação do sulfeto metálico insolúvel. Budd e Bewick (1952) usaram uma solução de acetato de zinco para absorção do H<sub>2</sub>S e o sulfeto formado era determinado por espectrofotometria molecular UV-Vis através do método do azul de metileno. Jacobs, Braverman e Hochheiser (1957) utilizaram este mesmo método para análise do sulfeto fixado em uma suspensão alcalina de hidróxido de cádmio, porém era necessário que grandes quantidades de ar fossem amostradas, utilizando longos períodos de amostragem ou elevadas vazões, resultando em baixa eficiência de absorção.

Flamm e James (1976) investigaram a eficiência de absorção do H<sub>2</sub>S em soluções de acetato de zinco, hidróxido de cádmio e sulfato de cádmio. Eles concluíram que entre as três soluções estudadas, o acetato de zinco é o melhor absorvente para H<sub>2</sub>S. Estes resultados, associados com a questão da toxicidade do Cd<sup>2+</sup> e com a instabilidade do sulfeto fixado, que deve ser analisado dentro do período de 24 h, certamente influenciaram a não utilização das soluções contendo este íon nos trabalhos mais recentes. Para aumentar a eficiência de coleta do acetato de zinco e reduzir a perda do sulfeto fixado por oxidação, antioxidantes têm sido usados e consistem de soluções alcalinas contendo agentes complexantes como EDTA (BALASUBRAMANIAN; KUMAR, 1990) e citrato (SHANTHI; BALASUBRAMANIAN, 1996; EBDON et al., 1997), para mascarar os íons metálicos que catalisam a oxidação do sulfeto.

Axelrod et al. (1969) desenvolveram um método para a determinação de H<sub>2</sub>S, onde este gás era fixado em uma solução de NaOH e o sulfeto determinado por um método fluorimétrico. Embora o método possua alta sensibilidade, o sulfeto amostrado era instável sendo destruído pela ação do calor e luz solar e, assim, era necessário realizar a análise logo após a amostragem.

Natusch et al. (1972) desenvolveram um método para a coleta de H<sub>2</sub>S atmosférico utilizando filtros impregnados com AgNO<sub>3</sub>. O Ag<sub>2</sub>S formado era dissolvido em uma solução alcalina de NaCN e analisado em um espectrofluorímetro após a adição de uma alíquota de uma solução alcalina diluída de FMA (acetato de mercúrio e fluoresceína), um indicador fluorescente vermelho-alaranjado, que reage

com sulfeto em meio alcalino tendo a sua intensidade fluorescente diminuída. O método apresenta uma sensibilidade de 5 ppt, porém mercaptanas e altas concentrações de  $O_3$  podem atuar como interferentes.

Neste trabalho, foram testadas como meio absorvedor de  $H_2S$  as soluções de  $AgNO_3$   $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em  $HNO_3$   $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  e etanol 20%,  $NaOH$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , acetato de zinco  $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  +  $NaOH$   $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  + citrato trisódico  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , através do borbulhamento de uma atmosfera padrão de  $H_2S$  gerada por um tubo de permeação (Dynacal) calibrado gravimetricamente (taxa de permeação =  $88 \pm 4,1 \text{ ng min}^{-1} H_2S$ ), obtendo-se melhores resultados com a utilização da solução de acetato de zinco em meio básico.

### 4.3. Métodos de análise dos gases fixados nos amostradores passivos

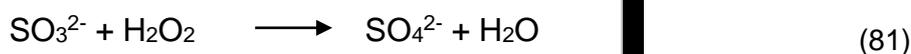
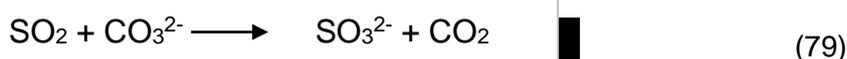
#### 4.3.1. Determinação de SO<sub>2</sub> por cromatografia iônica

O SO<sub>2</sub> fixado como sulfito nos filtros impregnados com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, foi extraído em ultrassom utilizando 1,5 mL de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> para garantir completa oxidação a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (eq. 79-81), sendo este determinado por cromatografia iônica, usando as seguintes condições:

Coluna de Separação Sykam LCA A14 (250 x 3 mm)

Eluente: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 mmol L<sup>-1</sup>/ NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mmol L<sup>-1</sup>

Vazão: 1,8 mL min<sup>-1</sup>



#### 4.3.1.1. Soluções para determinação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por cromatografia iônica

As soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida a partir de um sistema de purificação de água destilada (Milli Q – standard, Millipore). A vidraria usada nesta análise foi descontaminada com Extran neutro 2% e lavada várias vezes com água deionizada.

##### ➤ **Solução padrão de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para a curva de calibração**

Solução padrão 100 µg mL<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi preparada pela diluição de 5 mL de uma solução estoque 1000 µg mL<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Tritisol Merck) em balão volumétrico de 50 mL, com água deionizada. A solução padrão 10 µg mL<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> era preparada no momento do uso em microtubo Eppendorf, da seguinte maneira:

Solução (µg mL <sup>-1</sup> de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Volumes (µL)	
	Sol. Padrão 100 µg mL <sup>-1</sup> de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O deionizada adicionada
10	150	1350

➤ **Solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$**

Pesar 0,1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dissolver com água deionizada e transferir para balão volumétrico de 100 mL.

**4.3.1.2. Curva de calibração para a determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$**

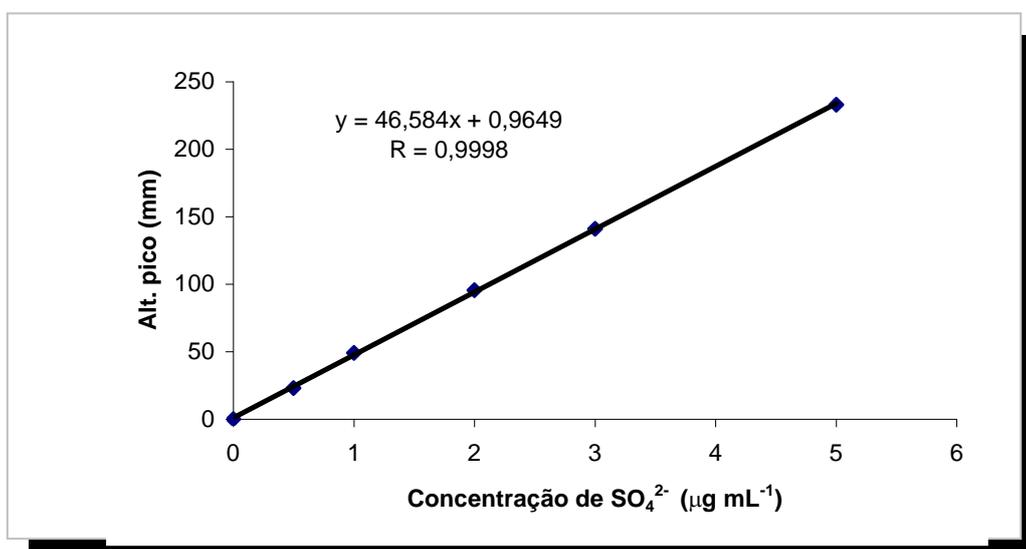
A **tabela 22** apresenta os volumes usados no preparo dos padrões da curva de calibração para a determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$ , e a **figura 26** mostra uma curva de calibração utilizada nesta análise.

**Tabela 22. Preparo dos padrões para a curva de calibração em microtubo Eppendorf para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica**

Solução	Volumes ( $\mu\text{L}$ )	
	Sol. Padrão $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{SO}_4^{2-}$	Sol. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
B	-	1000
P-0,5	50	950
P-0,7	70	930
P-1,0	100	900
P-2,0	200	800
P-3,0	300	700
P-4,0	400	600
P-5,0	500	500

B = Branco

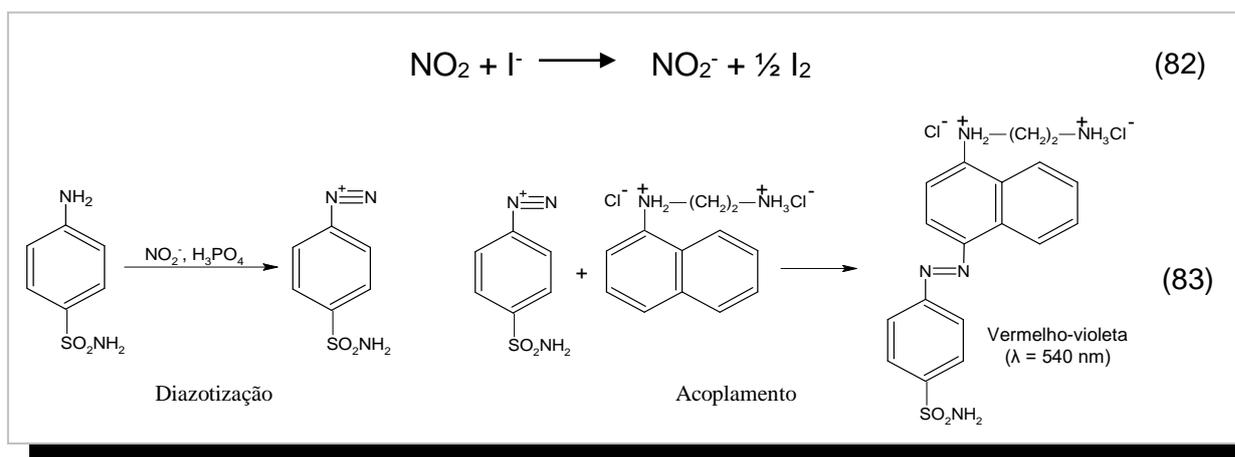
P = Padrão (o número ao lado corresponde a concentração em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  do ânion na solução)



**Figura 26. Curva de calibração para determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica**

### 4.3.2. Determinação de NO<sub>2</sub> por espectrofotometria molecular UV-Vis

O NO<sub>2</sub> absorvido nos filtros impregnados dos amostradores passivos com a solução de KI 5,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> + KOH 2,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> em metanol (eq. 82), após a extração com 1,5 mL de água, em ultrassom, por 15 min, foi determinado como NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por espectrofotometria molecular UV-Vis utilizando o método de Griess-Saltzman (SALTZMAN, 1954). O íon nitrito em condições ácidas causa a diazotização da sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida) e o produto é acoplado com o dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina (eq. 83). A absorbância do produto vermelho violeta foi medida a 540 nm, após 15 min, utilizando um espectrofotômetro Varian, com cubetas de 1 cm, de volume reduzido.



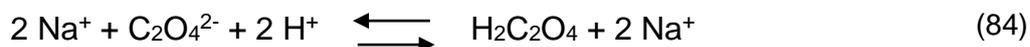
#### 4.3.2.1. Reagentes e soluções para determinação espectrofotométrica de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

➤ **Solução de Permanganato de Potássio 0,02 mol L<sup>-1</sup>**

Pesar aproximadamente 3,2 g de KMnO<sub>4</sub> num vidro de relógio, transferir para um béquer de 1500 mL, acrescentar 1 L de água, cobrir o béquer com um vidro de relógio, aquecer a solução até a fervura, ferver suavemente durante 15 a 30 min e deixar a solução resfriar até a temperatura ambiente. Filtrar a solução utilizando um funil de vidro sinterizado. O filtrado deve ser estocado num frasco limpo e mantido no escuro.

✓ *Padronização da Solução de Permanganato de Potássio 0,02 mol L<sup>-1</sup>*

Secar uma quantidade de oxalato de sódio (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a 105-110 °C, durante 2 h, e deixar resfriar num dessecador. Pesar cerca de 0,3 g de oxalato de sódio seco e transferir para um erlenmeyer de 500 mL. Acrescentar 250 mL de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup> (56 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado para 1 L) e agitar até que o oxalato se dissolva (se necessário aquecer para completar a dissolução). Adicionar 90-95% da quantidade necessária de solução de permanganato, utilizando uma bureta de 50 mL, mantendo a agitação lenta. Aquecer a 55-60 °C (monitorar a temperatura com o uso de um termômetro) e completar a titulação pela adição de solução de permanganato até que uma leve cor rosa persista durante 30 s.



$$\text{Concentração da solução de KMnO}_4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{2}{5} (m_{\text{oxalato}}) / (\text{MM}_{\text{oxalato}} \times V_{\text{permanganato}}) \quad (86)$$

onde,  $m_{\text{oxalato}}$  = massa do oxalato de sódio pesada (g)

$\text{MM}_{\text{oxalato}}$  = massa molar do oxalato de sódio (g mol<sup>-1</sup>)

$V_{\text{permanganato}}$  = volume da solução de permanganato gasto na titulação (L)

➤ ***Solução de Nitrito 0,05 mol L<sup>-1</sup>***

Pesar 1,1 g de nitrito de potássio (ou 0,9 g de nitrito de sódio), dissolver em água deionizada e diluir para 250 mL em balão volumétrico.

✓ *Padronização da Solução de Nitrito 0,05 mol L<sup>-1</sup>*

Transferir 25,0 mL da solução de KMnO<sub>4</sub> 0,02 mol L<sup>-1</sup> padronizada para um erlenmeyer de 500 mL, adicionar 225 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e aquecer a 40 °C. Titular lentamente com a solução de nitrito, até que a solução de permanganato esteja descorada. Próximo do ponto final a reação é lenta, de modo que a solução de nitrito deve ser adicionada muito lentamente.



$$\text{Concentração da solução de NO}_2^- \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{5}{2} (V_{\text{permanganato}} \times C_{\text{permanganato}}) / (V_{\text{nitrito}}) \quad (88)$$

$V_{\text{permanganato}}$  = volume da solução de permanganato de potássio (mL)

$C_{\text{permanganato}}$  = concentração da solução de permanganato de potássio (mol L<sup>-1</sup>)

$V_{\text{nitrito}}$  = volume da solução de nitrito gasto na titulação (mL)

➤ **Solução de nitrito 5 µg mL<sup>-1</sup> para a curva analítica de calibração**

Preparar uma solução intermediária pela diluição de 5 mL da solução estoque de nitrito 0,05 mol L<sup>-1</sup>, previamente padronizada, em balão volumétrico de 100 mL, com água deionizada. Transferir uma alíquota conhecida desta solução para um microtubo Eppendorf (capacidade 1500 µL) e completar o volume com água deionizada.

➤ **Solução de sulfanilamida 2 % em ácido fosfórico 6%**

Pesar 5 g de sulfanilamida (4-aminobenzenossulfonamida), e adicionar 15 mL de ácido fosfórico concentrado (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água deionizada.

➤ **Solução de NEDA 0,14 %**

Pesar 0,35 g de dicloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina (NEDA), dissolver em água deionizada e diluir para 250 mL em balão volumétrico.

➤ **Solução para impregnação dos filtros**

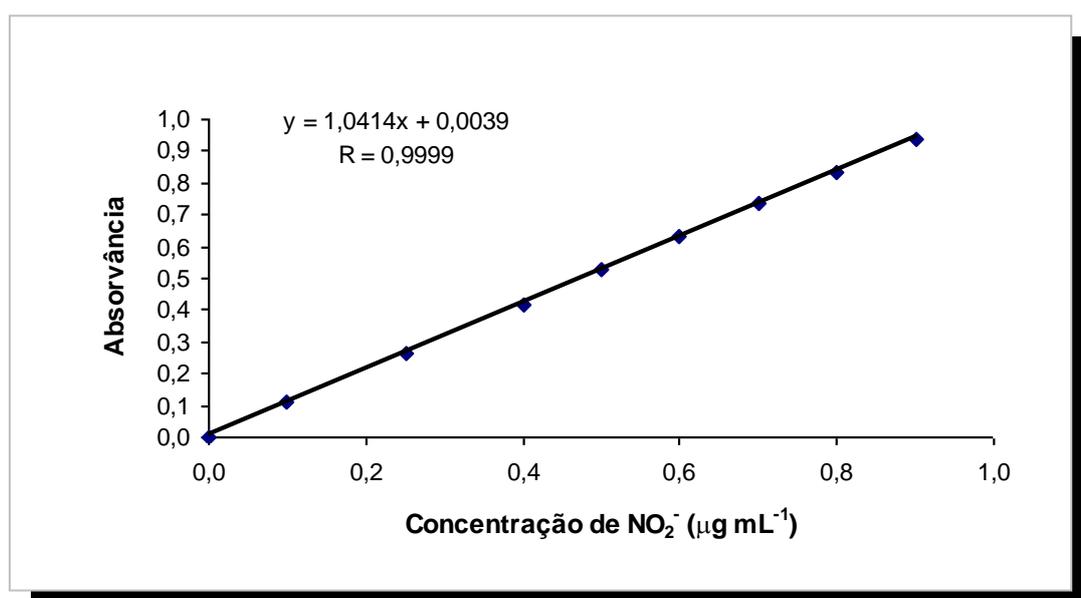
Pesar separadamente 2,2 g de KI e 0,3 g de KOH, dissolver em metanol e transferir para um balão volumétrico de 25 mL.

#### 4.3.2.2. Curva de calibração para a determinação de $\text{NO}_2^-$

A **tabela 23** apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição dos mesmos, sendo a análise dimensionada para microtubos Eppendorf (capacidade 1500  $\mu\text{L}$ ) e micropipetas. A **figura 27** apresenta uma curva de calibração utilizada para a determinação de  $\text{NO}_2^-$ .

**Tabela 23. Volumes dos reagentes utilizados no preparo de padrões em microtubo Eppendorf para a determinação de  $\text{NO}_2^-$  por espectrofotometria molecular ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ )**

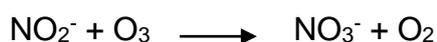
Volumes ( $\mu\text{L}$ )				
	Solução $5 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_2^-$	Sulfanilamida 2 %/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ 6%	NEDA 0,14 %	$\text{H}_2\text{O}$ deionizada
Branco	–	700	100	700
1	10			695
2	20			680
3	30			670
4	40			660
5	50			650
6	70			630
7	90			610
8	100			600



**Figura 27. Curva de calibração para determinação de  $\text{NO}_2^-$  por espectrofotometria molecular UV-Vis**

### 4.3.3. Determinação de O<sub>3</sub> utilizando cromatografia iônica

Na presença de ozônio o íon nitrito da solução (NaNO<sub>2</sub> 1,5 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>/ glicerol 1,0 mol L<sup>-1</sup>) usada para impregnação dos filtros no amostrador passivo é oxidado a íon nitrato (eq. 89), e este determinado por cromatografia iônica, após extração com 1,5 mL de água deionizada em ultrassom por 15 min. As condições de análise foram: coluna de separação aniônica Sykam LCA A14 (250 x 3 mm), eluente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 mmol L<sup>-1</sup> / NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, vazão 1,8 mL min<sup>-1</sup> e supressão em micro membrana com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40 mmol L<sup>-1</sup>. A função do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é manter a alcalinidade do meio, garantindo que a reação de oxidação seja específica para O<sub>3</sub>, e a do glicerol é manter a umidade do filtro.



(89)

#### 4.3.3.1. Reagentes e soluções para determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por cromatografia iônica

➤ **Eluente (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 mmol L<sup>-1</sup> / NaHCO<sub>3</sub> 0,5 mmol L<sup>-1</sup>)**

Pesar separadamente 1,59 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 0,2107 g de NaHCO<sub>3</sub>, dissolver em água deionizada, transferir para o próprio recipiente do eluente do cromatógrafo, completar o volume para 5 L e agitar para homogeneização da solução.

➤ **Solução Tampão (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 33 mmol L<sup>-1</sup> / NaHCO<sub>3</sub> 5,5 mmol L<sup>-1</sup>)**

Pesar 0,3498 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 0,0464 g de NaHCO<sub>3</sub>, dissolver em água deionizada, transferir para o balão volumétrico de 100 mL, e completar o volume com água deionizada.

➤ **Solução supressora ( $H_2SO_4$  40 mmol L<sup>-1</sup>)**

Tomar 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, transferir para o recipiente da supressão contendo água deionizada, completar o volume para 5 L e agitar para homogeneização da solução.

➤ **Solução para impregnação dos filtros**

Pesar separadamente 1,0 g de  $NaNO_2$  e 2,0 g de  $Na_2CO_3$ , dissolver em água deionizada, transferir para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 8,3 mL de glicerol, e completar o volume com água deionizada.

➤ **Soluções padrão de  $NO_3^-$  para a curva analítica de calibração**

Uma solução padrão 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $NO_3^-$  foi preparada por diluição de 5 mL de uma solução estoque 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $NO_3^-$  ( $NaNO_3$ , Tritisol Merck) em balão volumétrico de 50 mL, com água deionizada.

A solução padrão 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $NO_3^-$  era preparada no momento da análise por diluição de 150  $\mu\text{L}$  da solução padrão 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $NO_3^-$  usando microtubo Eppendorf (capacidade 1500  $\mu\text{L}$ ) e micropipetas.

#### 4.3.3.2. Curva de calibração para a determinação de $\text{NO}_3^-$

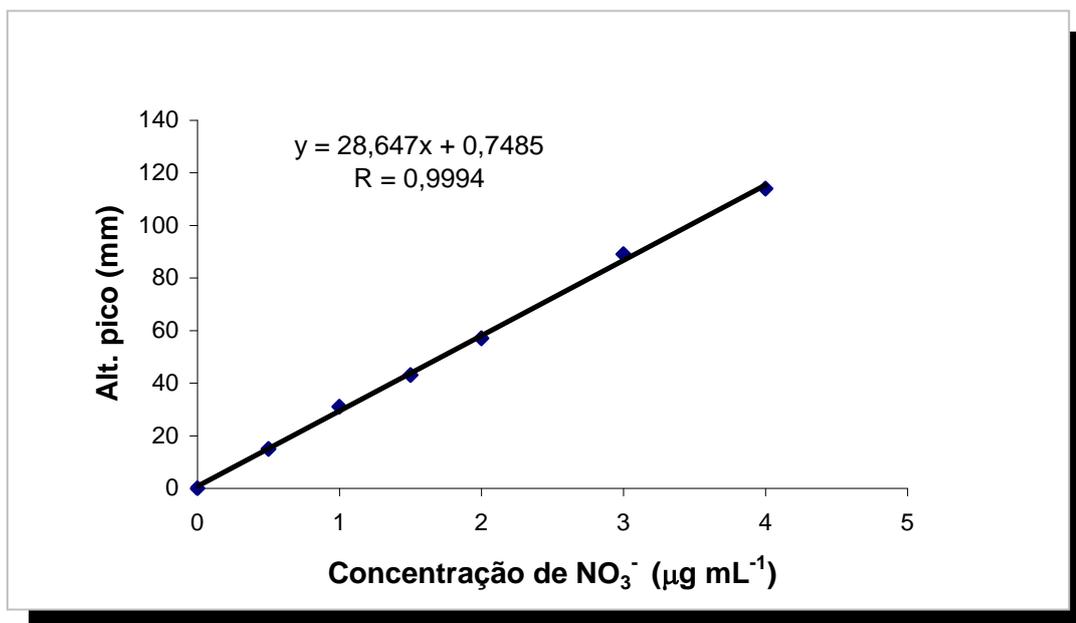
A **tabela 24** apresenta os volumes usados no preparo dos padrões da curva de calibração para a determinação de  $\text{NO}_3^-$  por cromatografia iônica, e a **figura 28** apresenta uma curva de calibração típica desta análise.

**Tabela 24. Preparo dos padrões para a curva de calibração em microtubo Eppendorf para determinação de  $\text{NO}_3^-$  por cromatografia iônica**

Solução	Volumes ( $\mu\text{L}$ )		
	Sol. Padrão $10 \mu\text{g mL}^{-1} \text{NO}_3^-$	Sol. Tampão	H <sub>2</sub> O deionizada
<b>B</b>	-	100	900
<b>P-0,5</b>	50		850
<b>P-0,7</b>	70		830
<b>P-1,0</b>	100		800
<b>P-1,5</b>	150		750
<b>P-2,0</b>	200		700
<b>P-3,0</b>	300		600
<b>P-4,0</b>	400		500

B = Branco

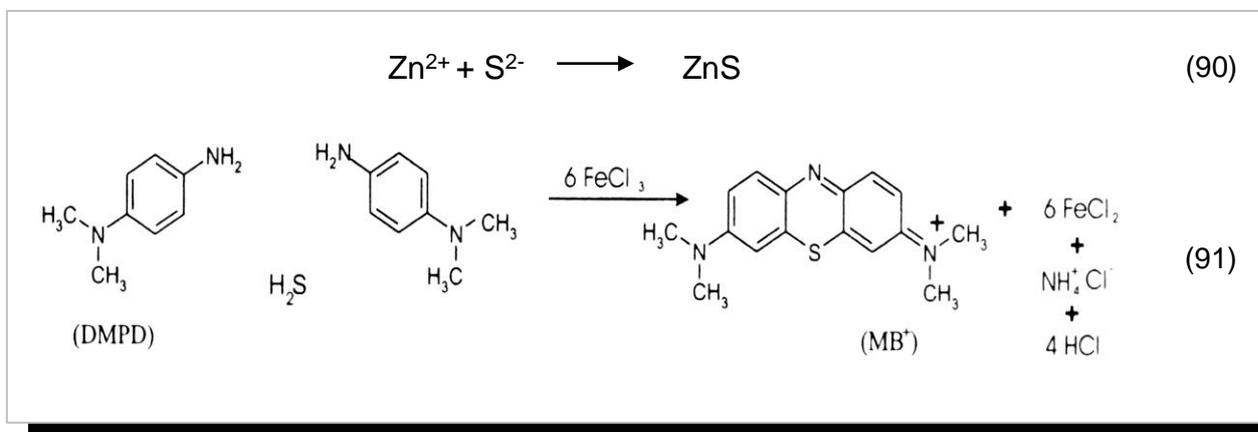
P = Padrão (o número ao lado corresponde a concentração em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  do ânion na solução)



**Figura 28. Curva de calibração para determinação de  $\text{NO}_3^-$  por cromatografia iônica**

#### 4.3.4. Determinação de H<sub>2</sub>S por espectrofotometria molecular UV-Vis

O H<sub>2</sub>S absorvido nos filtros impregnados dos amostradores passivos com a solução de acetato de zinco 5,5 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>/ NaOH 1,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>/ citrato trissódico 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> (eq. 90), foi determinado como sulfeto por espectrofotometria molecular UV-Vis utilizando o método do azul de metileno (λ = 670 nm), que se baseia no acoplamento oxidativo de duas moléculas de N,N-dimetilfenileno-1,4-diamina (DMPD) com sulfeto na presença de pequenas quantidades de íon férrico, produzindo um corante azul (eq. 91) [JACOBS; BRAVERMAN; HOCHHEISER, 1957; KUBAN; DASGUPTA; MARX, 1992]. Para aumentar a eficiência de coleta do acetato de zinco e reduzir a perda do sulfeto fixado por oxidação, foi utilizada uma solução de impregnação alcalina contendo o citrato como agente complexante para mascarar os íons metálicos que catalisam a oxidação do sulfeto.



#### 4.3.4.1. Reagentes e soluções para determinação espectrofotométrica de $S^{2-}$

As soluções utilizadas no preparo e padronização da solução de sulfeto de sódio usada como padrão de sulfeto na curva de calibração estão listadas abaixo.

➤ **Solução Estoque de Sulfeto de Sódio**

Lavar a superfície de um pequeno cristal de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  com água deionizada, descartando o líquido de lavagem, secar rapidamente com um papel toalha e logo após pesar 0,24 g. Dissolver o cristal em  $NaOH$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e diluir para 200 mL em balão volumétrico.

➤ **Solução Padrão de Iodato de Potássio  $0,017 \text{ mol L}^{-1}$**

Secar uma pequena quantidade do  $KIO_3$  durante 1 h a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pesar exatamente 3,567 g do sal, dissolver em água deionizada e avolumar para 1 L.

➤ **Solução de  $H_2SO_4$**

$1 \text{ mol L}^{-1}$  → Transferir 27,6 mL de  $H_2SO_4$  conc. para um balão volumétrico contendo água e avolumar para 500 mL.

$4 \text{ mol L}^{-1}$  → Transferir 110 mL de  $H_2SO_4$  conc. para um balão volumétrico contendo água e avolumar para 500 mL.

➤ **Solução Estoque de Tiosulfato de Sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$**

Pesar 25,0 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , dissolver em água recém deionizada, adicionar 4 gotas de clorofórmio para minimizar a decomposição bacteriológica e diluir para 1 L em balão volumétrico. Guardar em geladeira em frasco de vidro escuro. Padronizar no dia do uso.

✓ *Padronização da Solução Estoque de Tiosulfato*

Adicionar 25 mL da solução de  $\text{KIO}_3$   $0,017 \text{ mol L}^{-1}$  em um erlenmeyer e sob agitação constante, acrescentar 1 g de KI seguido de 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com agitação constante.



$$\text{Concentração da Solução de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{6 \times V_{\text{KIO}_3} \times C_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \quad (94)$$

➤ ***Solução de NaOH 10 mol L<sup>-1</sup>***

Pesar 80 g de hidróxido de sódio e dissolver em água deionizada. Avolumar para 200 mL.

➤ ***Solução de KI 5%***

Pesar 5 g de iodeto de potássio, dissolver em água deionizada e avolumar para 100 mL.

➤ ***Padronização da Solução Estoque de Sulfeto de Sódio***

Adicionar 15 mL da solução de  $\text{KIO}_3$   $0,017 \text{ mol L}^{-1}$  e 10 mL de NaOH  $10 \text{ mol L}^{-1}$  e sob agitação constante, acrescentar 10 mL da solução de sulfeto. Ferver brandamente durante 10 min, esfriar e adicionar 5 mL da solução de KI 5% e 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4 \text{ mol L}^{-1}$ . Titular o iodo liberado, que é equivalente ao iodato não consumido, com tiosulfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até o ponto final.



(Excesso)



a) Cálculo do nº de mols de  $\text{I}_2$  liberado

$$\text{mols de tiosulfato gasto} \Rightarrow n_{\text{Tio}} = M_{\text{Tio}} \cdot V_{\text{gasto}}$$

$$\text{mols de } \text{I}_2 \text{ titulado} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = n_{\text{Tio}}/2 = M_{\text{Tio}} \cdot V_{\text{gasto}}/2$$

$$n_{\text{I}_2} = M_{\text{Tio}} \cdot V_{\text{gasto}}/2 \quad (96)$$

b) Cálculo do nº de mols de  $\text{IO}_3^-$  não consumido

$$n_{\text{IO}_3} = n_{\text{I}_2}/3$$

$$n_{\text{IO}_3} = M_{\text{Tio}} \cdot V_{\text{gasto}}/6 \quad (97)$$

c) Cálculo do nº de mols de  $\text{IO}_3^-$  consumido

$$\text{mols de iodato adicionado} \Rightarrow n'_{\text{IO}_3} = M_{\text{IO}_3} \cdot V_{\text{adicionado}}$$

$$\text{mols de iodato consumido} \Rightarrow n''_{\text{IO}_3} = n'_{\text{IO}_3} - n_{\text{IO}_3}$$

$$n''_{\text{IO}_3} = (M_{\text{IO}_3} \cdot V_{\text{adicionado}}) - (M_{\text{Tio}} \cdot V_{\text{gasto}}/6) \quad (98)$$

d) Cálculo do nº de mols de sulfeto

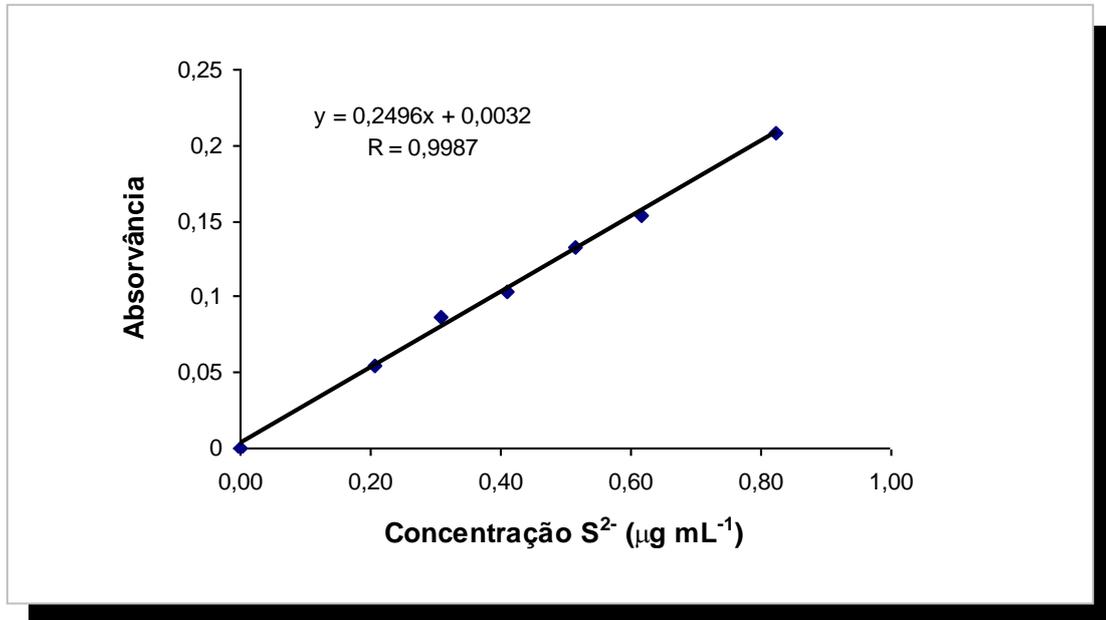
$$n_{\text{sulfeto}} = \frac{3 \cdot n''_{\text{IO}_3}}{4} \quad (99)$$

$$n_{\text{sulfeto}} = \frac{3}{4} \left[ (M_{\text{IO}_3} \cdot V_{\text{adicionado}}) - \left( \frac{M_{\text{Tio}} \cdot V_{\text{gasto}}}{6} \right) \right] \quad (100)$$

Concentração do sulfeto ( $\text{mol L}^{-1}$ ):

$$C = \frac{n_{\text{sulfeto}}}{0,01} \quad (101)$$

A **figura 29** apresenta uma curva de calibração para a determinação de sulfeto.



**Figura 29.** Curva de calibração para determinação de S<sup>2-</sup> por espectrofotometria molecular UV-Vis

#### 4.4. Cálculo da concentração do gás amostrado

A concentração média de um gás durante um dado período de exposição utilizando amostradores passivos é determinada utilizando-se a equação (67) apresentada anteriormente.

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (67)$$

Os coeficientes de difusão de vários compostos no ar podem ser calculados utilizando a equação (102), considerando os valores médios de temperatura (T, em K) e de pressão atmosférica (P, em atm) durante o período de amostragem. Os valores de a e b desta equação para os gases amostrados estão apresentados na **tabela 25** (NELSON, 1992).

$$D = \frac{0,0043.T^{1,5}.a}{P.b} \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (102)$$

sendo,

$$a = \sqrt{\frac{1}{MM_A} + \frac{1}{MM_B}} \quad \text{e} \quad b = (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2$$

onde:

$MM_A$  = massa molar do gás

$MM_B$  = massa molar do ar (28,9 g mol<sup>-1</sup>)

$V_A$  e  $V_B$  = volume molar do gás e do ar (29,9 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)

**Tabela 25. Parâmetros para a determinação dos coeficientes de difusão dos gases determinados neste trabalho**

Gás	Volume Molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	a	b
NO <sub>2</sub>	32,2	0,2374	39,503
SO <sub>2</sub>	42,2	0,2241	43,366
O <sub>3</sub>	22,2	0,2354	34,979
H <sub>2</sub> S	33,0	0,2530	39,833

FONTE: NELSON, G. O. **Gas mixtures: preparation and control**. USA: Lewis Publishers, 1992

## 4.5. Monitores contínuos

### 4.5.1. Monitores contínuos de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>

Nas amostragens realizadas em área industrial além dos amostradores passivos foram utilizados também monitores contínuos comerciais de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> fabricados pela *Environnement* (tabela 26). Estes monitores foram calibrados utilizando um calibrador dinâmico de gás (*Environnement*, Mod. VE-3M). Em área de floresta transformada em pasto foram usados monitores contínuos da *Thermo Environment* para o monitoramento de NO<sub>2</sub> (Mod. 42 C) e de O<sub>3</sub> (Mod. 49C), cujos limites de detecção são 0,75 µg m<sup>-3</sup> e 1,96 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente.

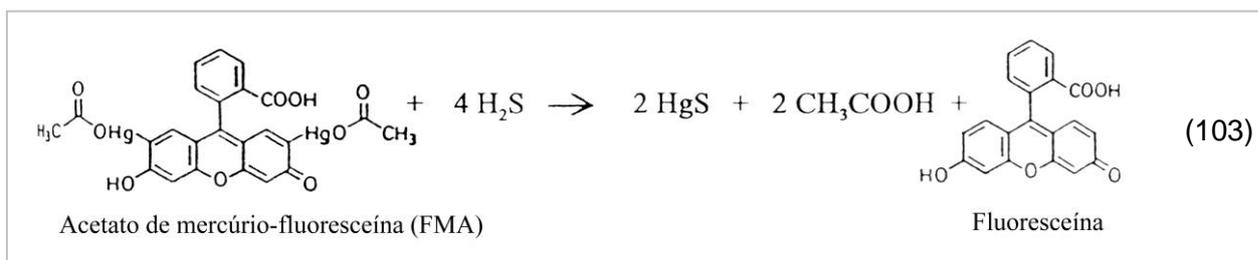
Tabela 26. Monitores contínuos de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> utilizados em área industrial

Monitor Contínuo (Environnement)	Método de Análise	LD µg m <sup>-3</sup> (ppb)
SO <sub>2</sub> (Mod. AF 21M)	Fluorescência UV	2,6 (1,0)
NO <sub>2</sub> (Mod. AC 31M)	Quimiluminescência	0,70 (0,35)
O <sub>3</sub> (Mod. 41M)	Fotometria UV	0,80 (0,40)

### 4.5.2. Monitor contínuo de H<sub>2</sub>S

Os testes de exposição dos amostradores passivos para H<sub>2</sub>S em campo foram acompanhados por um monitor contínuo de H<sub>2</sub>S (figura 30), que consiste de um sistema de fluxo (FIA) acoplado a um espectrofluorímetro HITACHI F1000, baseado no efeito da supressão da fluorescência da solução de acetato de mercúrio-fluoresceína (FMA) resultante da presença do sulfeto (eq. 103). O ar é succionado para dentro do monitor, e o H<sub>2</sub>S é absorvido em uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Uma solução de FMA 2,0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> é adicionada a solução

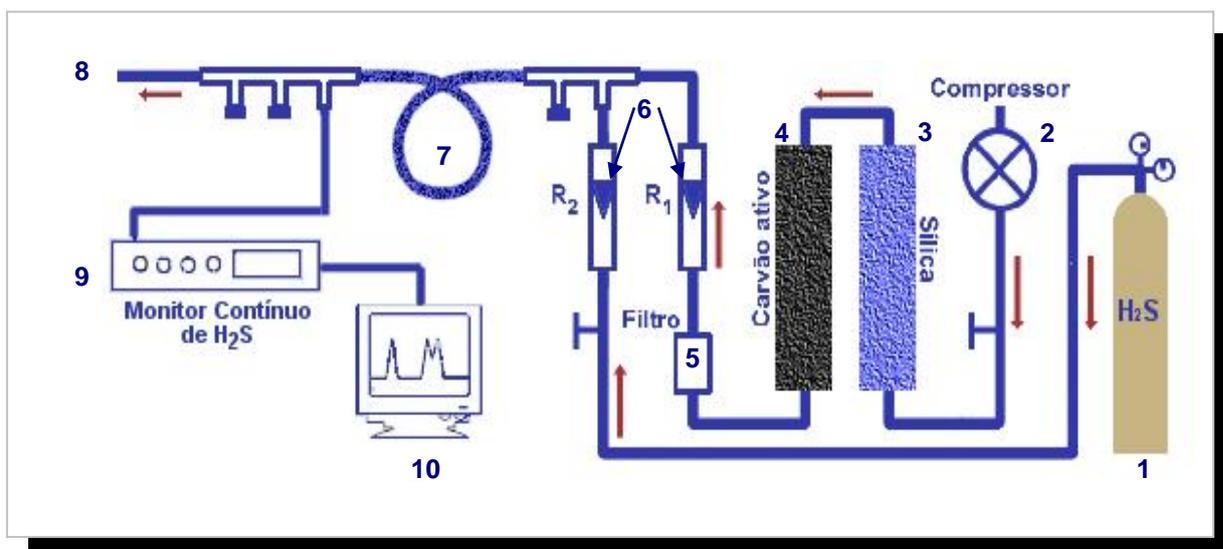
contendo sulfeto utilizando uma bomba peristáltica, e a fluorescência da solução resultante é medida em um espectrofluorímetro ( $\lambda_{\text{excitação}} = 499 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emissão}} = 520 \text{ nm}$ ) [JAESCHKE; SCHUNN; HAUNOLD, 1995]. O limite de detecção deste monitor é  $0,30 \mu\text{g m}^{-3}$ .



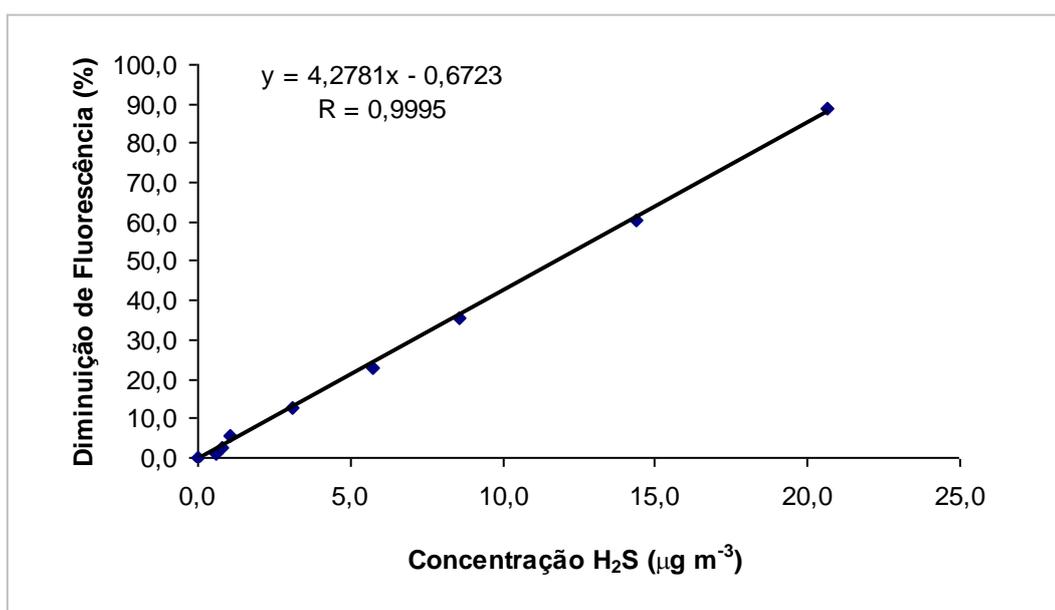
**Figura 30.** Monitor Contínuo de  $\text{H}_2\text{S}$

Para realizar a calibração gasosa deste monitor contínuo foi usada uma mistura padrão de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $445 \mu\text{g m}^{-3}$  em  $\text{N}_2$  puro) a qual era diluída com ar zero proveniente de um sistema dinâmico de diluição de gases, composto por duas torres ( $70 \times 11 \text{ cm}$ , cada) uma contendo sílica gel para retirar a umidade e outra contendo carvão ativado para remover gases e vapores orgânicos, seguidas por um filtro para garantir a retirada de partículas do fluxo de ar. Diferentes concentrações deste gás eram então introduzidas no monitor contínuo, reagindo posteriormente com a solução de FMA, para determinação da fluorescência da solução final. Este monitor

foi conectado por uma interface a um computador, onde estava instalado um programa específico (Ser 10 bit) para armazenamento dos dados de voltagem que é inversamente proporcional à concentração de  $H_2S$ . O esquema desse sistema utilizado na calibração gasosa do monitor contínuo de  $H_2S$  é ilustrado na **figura 31**. Uma curva de calibração deste monitor contínuo obtida em fase gasosa é mostrada na **figura 32**.



**Figura 31.** Esquema do sistema de geração de atmosfera padrão de  $H_2S$  utilizado na calibração do monitor contínuo. 1- cilindro contendo mistura padrão de  $H_2S$ , 2 – compressor, 3 e 4 – colunas contendo sílica gel e carvão ativo para purificação do ar, 5- filtro, 6- rotômetros, 7- mangueira de Teflon, 8- saída de descarte, 9- monitor contínuo de  $H_2S$ , 10- computador



**Figura 32.** Curva de calibração do monitor contínuo de  $H_2S$  em fase gasosa

## **4.6. Tubos denuder revestidos com TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup> para SO<sub>2</sub>**

Dióxido de enxofre foi também amostrado utilizando tubos denuder (tubos de vidro com 35 cm de comprimento x 6 mm de diâmetro) revestidos internamente com uma solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando uma vazão de ar de 40 L h<sup>-1</sup> por 24 h.

### **4.6.1. Preparo dos tubos denuder**

#### **4.6.1.1. Limpeza dos tubos e impregnação com a solução de TCM**

Os tubos denuder são lavados com bastante água destilada e em seguida com água deionizada. Pequeno volume de acetona é passado através do tubo para secá-lo mais rapidamente, completando a secagem com fluxo de nitrogênio. Com o tubo em posição horizontal coloca-se 500 µL da solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Com movimentos lentos distribui-se o volume por todo o tubo, e depois seca-se o mesmo com o fluxo de N<sub>2</sub>. As duas extremidades do tubo são então fechadas com o Parafilme.

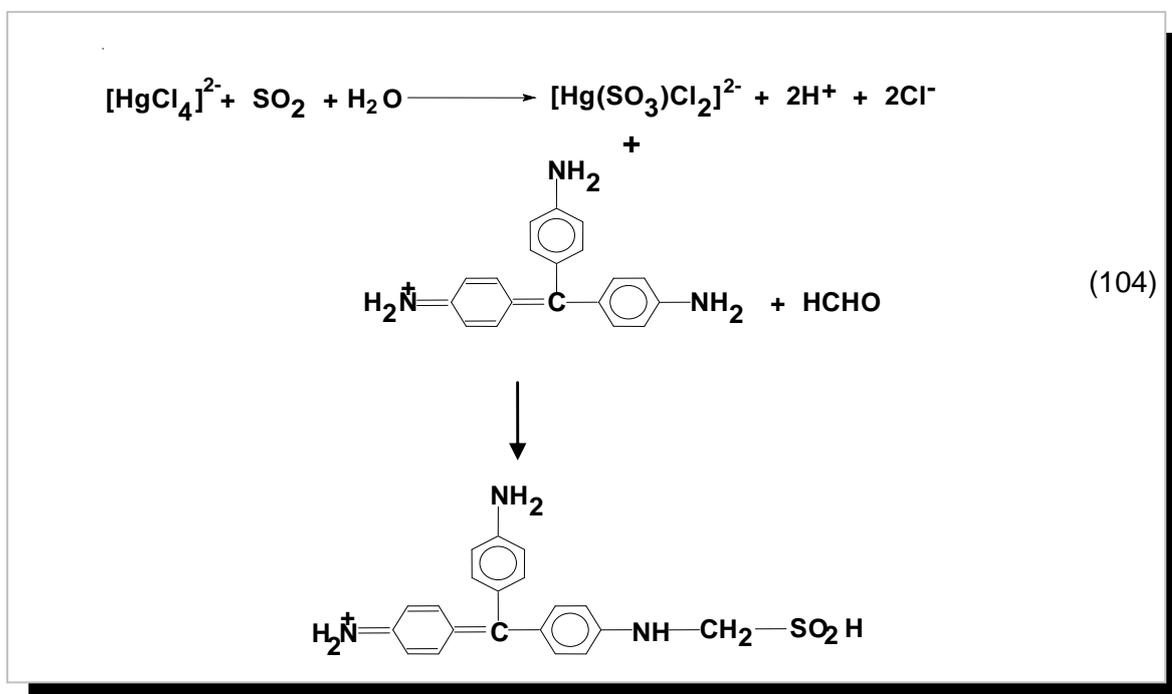
#### **4.6.1.2. Eluição do SO<sub>2</sub> fixado nos tubos denuder**

Após a amostragem, as duas extremidades dos tubos são novamente fechadas e os mesmos são transportados para o laboratório. Para a eluição, abre-se uma das extremidades do tubo e adiciona-se 1 mL de água deionizada. Fecha-se novamente aquela extremidade e inverte-se o tubo várias vezes de modo a extrair de suas paredes a espécie estabilizada no filme do revestimento. O extrato é então transferido para frasquinho Eppendorf. Se a análise não for feita imediatamente após a eluição, o extrato deve ser guardado em refrigerador a 4 °C.

#### 4.6.2. Determinação do SO<sub>2</sub> fixado nos tubos denuder revestidos com TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup>

O ar contendo SO<sub>2</sub> foi aspirado através do tubo denuder revestido com solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sendo o gás fixado e estabilizado como diclorosulfitomercurato. Este complexo reage com formaldeído e pararosanilina em meio ácido (pH = 1,6 ± 0,1) formando o ácido metilsulfônico pararosanilina (rosa escuro) [eq. 104], cuja absorvância foi determinada a 548 nm após 25 min (WEST; GAEKE, 1956; SCARINGELLI; SALTZMAN; FREY, 1967), utilizando um espectrofotômetro Varian, com cubetas de 1 cm, de volume reduzido.

A interferência dos óxidos de nitrogênio é eliminada com a adição do ácido sulfâmico antes do reagente cromogênico, e a de metais de transição (Mn, Fe, Cr, Cu) pela adição de ácido fosfórico, usado com o objetivo principal de controlar o pH final. O ozônio, que é instável em solução aquosa, é eliminado esperando-se cerca de 20 min antes da análise.



#### 4.6.2.1. Reagentes e soluções para determinação espectrofotométrica de SO<sub>2</sub>

➤ **Purificação do Reagente Pararosanilina (PRA)**

100 mg de PRA são dissolvidos em ultra-som com 50 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Extrair 3-5 vezes com 1-Butanol\* (1ª vez com 50 mL e as 3 últimas vezes com 10 mL). As impurezas são extraídas na fase orgânica. Esta fase é recolhida em frasco reservado, para posterior descarte.

➤ **Preparo da Solução Estoque: PRA 0,2%**

A fase aquosa, extraída conforme descrito no item anterior, é transferida através de lã de vidro para balão de 50 mL e o volume é aferido com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Homogeneizar e transferir para frasco escuro de vidro. A solução é conservada em geladeira.

➤ **Solução de PRA para a Análise (0,016%)**

Em balão de 100 mL adiciona-se 10 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 mL da solução estoque de PRA (0,2%). Completa-se o volume com água deionizada. Estável em geladeira por 9 meses.

➤ **Solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup> em Tampão Maleato**

**Tampão Maleato:** Dissolver em ultra-som 1,6 g de NaOH e 4,64 g de ácido maleico, separadamente, em água deionizada e diluir para 100 mL. A 50 mL desta solução adicionar 18 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Se necessário, aquecer. Esfriar e completar para 100 mL. Transferir para frasco plástico e guarda-se em geladeira.

**Solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup>:** Pesar separadamente em dois béqueres de 50 mL 1,358 g de HgCl<sub>2</sub> e 0,746 g de KCl. Dividir 25 mL do tampão maleato em duas

---

\* Deve-se testar o 1-Butanol a ser usado, pois as vezes o solvente contém oxidantes que criam demanda de SO<sub>2</sub>: agitar 20 mL do álcool com 5 mL de KI 20%. Se aparecer cor amarela na fase alcoólica, redestilar o mesmo com óxido de prata e coletar a fração intermediária.

porções e adicionar uma em cada béquer. Dissolver em ultra-som. Transferir ambos para um balão de 50 mL e completar o volume com H<sub>2</sub>O deionizada. A solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup> deve ser guardada em vidro escuro, na geladeira. A função do tampão é neutralizar o HCl formado durante a estabilização do SO<sub>2</sub> em TCM.

**Solução de TCM 0,01 mol L<sup>-1</sup>:** Diluída da solução de TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>O deionizada. Preparar no dia do uso.

➤ **Solução de Formaldeído 0,2%**

Diluir 500 µL de formaldeído 37% em 100 mL de H<sub>2</sub>O deionizada. Prepara-se no momento do uso.

➤ **Solução de Ácido Sulfâmico:**

6x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>: Dissolve-se 0,6 g de ácido sulfâmico em 100 mL de H<sub>2</sub>O deionizada. Guarda-se em geladeira em frasco de vidro.

6x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>: Dilui-se antes do uso 10 mL da solução 6x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> para balão de 100 mL com H<sub>2</sub>O deionizada.

➤ **Solução Estoque de SO<sub>2</sub> (como Sulfito)**

Dissolver 0,10 g de metabissulfito de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em água deionizada e avolumar para 500 mL. Preparar e padronizar a cada dia de uso.

*Padronização da Solução Estoque de Sulfito*

Para um 1º erlenmeyer adicionar 10 mL da solução de iodo 5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Vagarosamente e sob agitação constante, acrescenta-se 5 mL de H<sub>2</sub>O deionizada. Fecha-se o erlenmeyer com parafilme e deixa-se no escuro por 5 min.

Para um 2º erlenmeyer adicionar 10 mL da solução de iodo 5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e nas mesmas condições anteriores acrescentar 5 mL da solução estoque de sulfito.

Fechar e deixar reagir por 5 min no escuro. Titular cada uma das soluções dos dois erlenmeyers com tiosulfato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  padronizada até que estas se tornem incolores.

*Concentração de  $\text{SO}_2$  na solução:*

$$\mu\text{g mL}^{-1} \text{SO}_2 = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 32,3 \times 1000}{V_3} \quad (105)$$

onde, C = concentração da solução de tiosulfato ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$V_1$  = volume, em mL, da solução de tiosulfato gasto no branco (1° erlenmeyer)

$V_2$  = volume, em mL, da solução de tiosulfato gasto na amostra (2° erlenmeyer)

$V_3$  = volume, em mL, da solução de sulfito

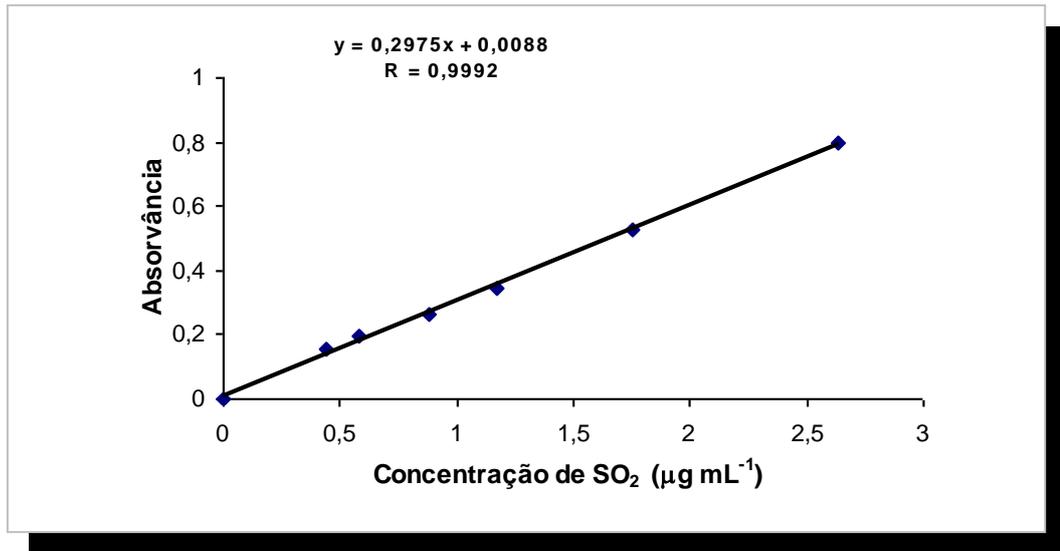
#### 4.6.2.2. Curva de calibração para determinação de $\text{SO}_2$ por espectrofotometria molecular UV-Vis

A **tabela 27** apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição dos mesmos, sendo a análise dimensionada para microtubos Eppendorf e micropipetas. A **figura 33** apresenta uma curva de calibração típica desta análise.

**Tabela 27. Volumes dos reagentes no preparo de padrões e amostras em microtubo Eppendorf para a determinação de  $\text{SO}_2$  em TCM  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  por espectrofotometria molecular ( $\lambda = 548 \text{ nm}$ )**

Volumes ( $\mu\text{L}$ )								
	Solução de Sulfito	TCM $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	Ác. Sufâmico $6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	(**)	Formaldeído $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	PRA 0,016%	$\text{H}_3\text{PO}_4$ $3 \text{ mol L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$ deion.
<b>Branco</b>	-	300	500		100	100	150	200
<b>1</b>	15							185
<b>2</b>	20							180
<b>3</b>	30							170
<b>4</b>	40							160
<b>5</b>	60							140
<b>6</b>	80							120
<b>7</b>	100							100
<b>Amostra (500 <math>\mu\text{L}</math>)</b>	-	-	500		100	100	150	-

(\*\*) Esperar 10 min antes de continuar a adição dos reagentes (para destruir  $\text{NO}_2$ )



**Figura 33.** Curva de calibração para determinação de SO<sub>2</sub> por espectrofotometria molecular UV-Vis

#### 4.6.2.3. Cálculos

A concentração de SO<sub>2</sub> nas amostras é determinada a partir da equação obtida através da regressão linear da curva de calibração, considerando-se o branco do TCM-denuder, o volume de eluição do SO<sub>2</sub> fixado nas paredes do tubo (1 mL) e a alíquota tomada para a análise (0,5 mL).

$$\begin{aligned} \mu\text{g mL}^{-1} \text{ SO}_2 &= [\mu\text{g SO}_2]_{\text{lida}} \text{ ----- } 1 \text{ mL} \\ X &\text{ ----- } 1,35 \text{ (vol. total da solução analisada)} \\ X &= \frac{1,35 \times [\mu\text{gSO}_2]_{\text{lida}}}{1 \text{ mL}} \end{aligned} \tag{106}$$

$$\begin{aligned} X &\text{ ----- } 0,5 \text{ mL (alíquota usada na análise)} \\ Y &\text{ ----- } 1,0 \text{ mL (vol. de eluição do TCM-denuder)} \end{aligned}$$

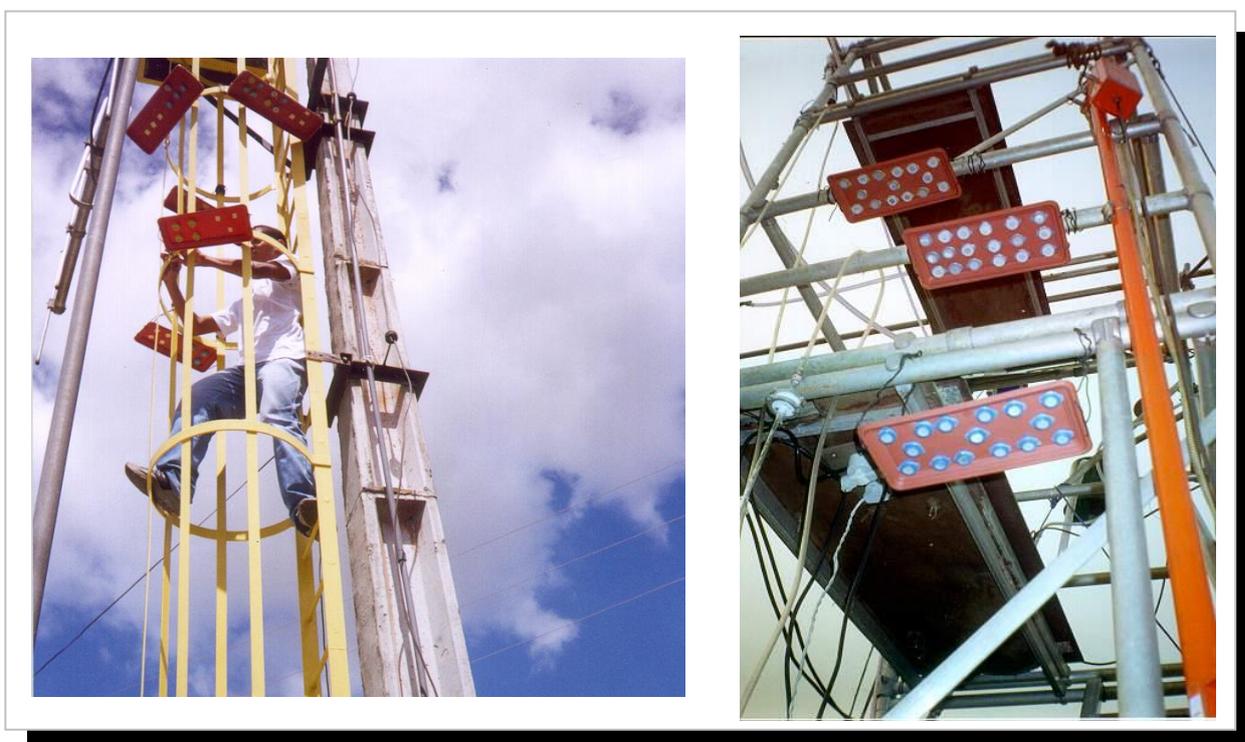
$$\begin{aligned} Y = \frac{X}{0,5} &\Rightarrow Y = \frac{1,35 \times [\mu\text{g SO}_2]_{\text{lida}}}{0,5 \text{ mL}} \\ \mu\text{gSO}_2 \text{ no TCM-denuder} &= [\mu\text{gSO}_2]_{\text{lida}} \times 2,7 \end{aligned} \tag{107}$$

Corrigindo para o branco do TCM-denuder,

$$\begin{aligned} \mu\text{gSO}_2 \text{ real na amostra} &= Y_{\text{amostra}} - Y_{\text{branco}} = \mu\text{gSO}_2 \text{ amostrado} \\ \mu\text{gSO}_2 \text{ m}^{-3} &= \frac{\mu\text{gSO}_2 \text{ amostrados}}{\text{Vol. ar amostrado (em m}^3\text{)}} \end{aligned} \tag{108}$$

#### 4.7. Metodologia de amostragem

Em cada ponto de amostragem, conjuntos de 3 ou 4 amostradores passivos para cada um dos gases medidos, foram expostos sendo fixados pelo fundo, com auxílio de fita colante dupla face, em um suporte plástico para proteção dos mesmos contra chuva e sol, a uma altura mínima de 2 m e distante no mínimo 1 m de construções, árvores ou outras obstruções. Após o período de exposição os amostradores eram vedados, colocados em recipientes de polietileno, levados para o LAQUAM no Instituto de Química/UFBA e estocados em geladeira a 4 °C até a realização da análise. Para determinar se ocorreu contaminação durante o preparo, transporte ou análise, dois amostradores de cada tipo, utilizados como brancos de campo totalmente lacrados em frascos de polietileno, seguiram a mesma trajetória dos amostradores passivos expostos, ou seja, foram transportados para os locais de amostragem e voltaram ao laboratório após o período de exposição sem, contudo, serem expostos. A **figura 34** apresenta fotos da exposição dos amostradores passivos em dois pontos de amostragem.



**Figura 34.** Amostradores passivos expostos em campo

### 4.7.1. Locais de amostragem

Os amostradores passivos foram testados em diferentes áreas com influência industrial, urbana, de floresta transformada em pasto e em campo de exploração de petróleo. A definição dos locais para exposição destes amostradores foi determinada pela influência das fontes emissoras, predominância dos ventos e também disponibilidade de segurança.

#### 4.7.1.1. Área industrial

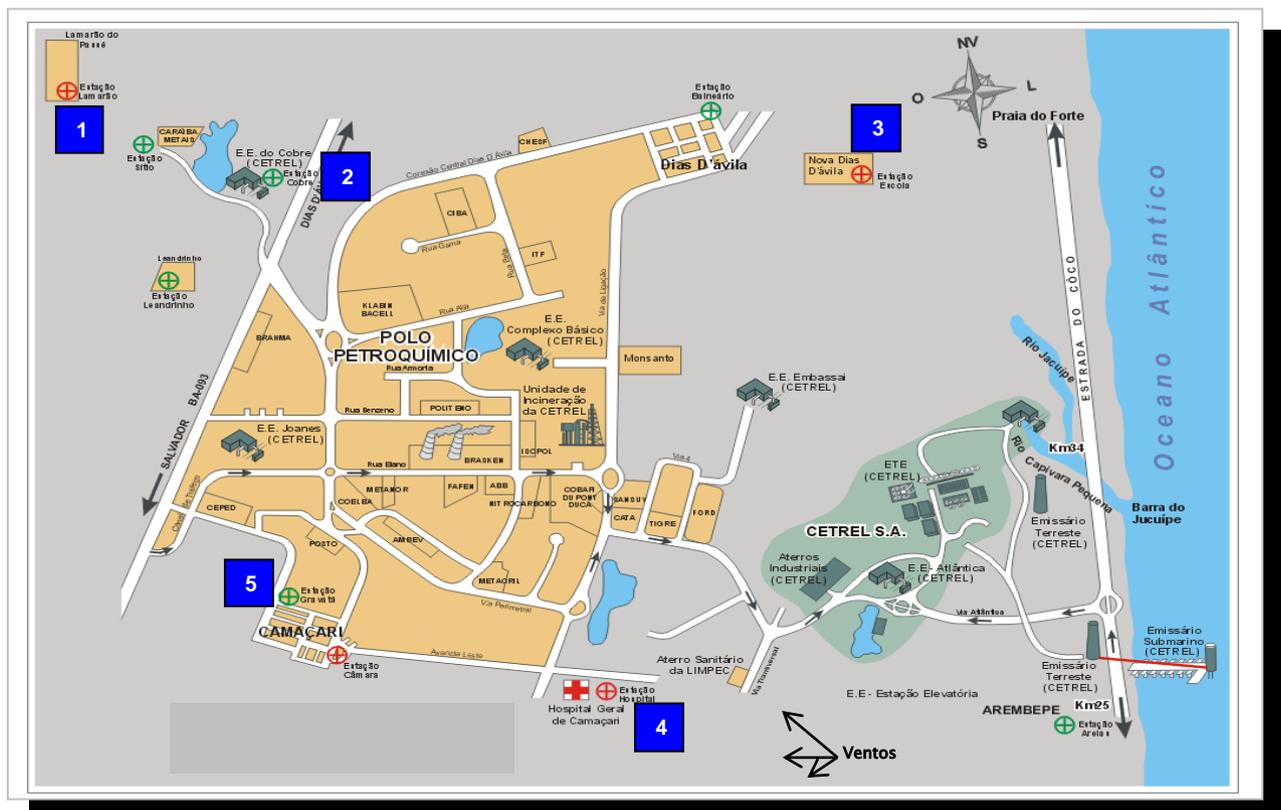
##### ➤ Pólo Industrial de Camaçari

Situado na cidade de Camaçari (latitude 12° 40' S e longitude 38° 20' W) a uma distância de aproximadamente 75 Km a norte-nordeste (NNE) da cidade de Salvador, é o maior Pólo Industrial da América Latina, concentrando cerca de 50 plantas de produtos petroquímicos, uma fábrica de celulose, uma metalurgia de cobre, além de várias indústrias de química fina, constituindo-se, assim, a maior fonte de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> do Recôncavo Baiano. Segundo o inventário de emissões atmosféricas do Pólo de Camaçari realizada em 2001 pela Cetrel – Empresa de Proteção Ambiental (**tabela A, anexo 1**), abrangendo todas as empresas localizadas neste Pólo, inclusive a CHESF - Companhia Hidrelétrica do São Francisco, cerca de 16 mil ton ano<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub> são emitidas para a atmosfera provenientes da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia, da fundição de minérios de cobre e da produção de ácido sulfúrico. Óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos também são emitidos da produção de energia. A operação de fornos, fornalhas, pequenas caldeiras em várias indústrias, mais as emissões das indústrias produtoras ou usuárias de ácido nítrico e amônia (estas em processos oxidantes), aliadas à queima de óleo, são responsáveis pela emissão de 12,5 mil ton ano<sup>-1</sup> de NO<sub>2</sub>. Além dos hidrocarbonetos da produção energética, o Pólo é uma fonte em potencial de inúmeros outros poluentes orgânicos de comportamento químico e toxicidade extremamente variável. Além disso, outros poluentes podem ser formados na atmosfera, por ação fotoquímica (por ex., O<sub>3</sub> e PAN), contribuindo para o aumento da degradação da qualidade do ar nesta área.

Para realização dos testes com os amostradores passivos nesta área, foram escolhidos 5 locais (**figura 35**) próximos do Pólo de Camaçari onde estão situadas as estações da rede de monitoramento do ar, a qual é operada pela Cetrel, visando comparar os dados dos monitores contínuos dessas estações com os dados obtidos pelos amostradores passivos. A **tabela 28** apresenta a descrição destes locais e do período em que as amostragens foram realizadas.

**Tabela 28. Estações de amostragem na área de influência do Pólo Industrial de Camaçari**

Estação	Descrição	Coordenadas	Poluentes	Período da Amostragem
1- Lamarão	Distrito de São Sebastião do Passé localizado 10 km a NW do Pólo, a jusante de uma metalurgia de cobre	38° 23' 55" W 12° 35' 43" S	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	Julho-Agosto/1999 Março-Abril/2003
2- Cobre	Localizada na Estação Elevatória do Cobre no Pólo, a jusante de uma fábrica de celulose	38° 21' 31" W 12° 37' 48" S	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Março/2002
3- Escola	Em Nova Dias D'Ávila, na Escola Prof. Anfrisia Santiago localizada 7 km a NE do Pólo	38° 16' 24" W 12° 38' 07" S	NO <sub>2</sub>	Março/2002
4- Hospital	No Hospital Geral de Camaçari a SE do Pólo	38° 18' 12" W 12° 42' 13" S	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	Março-Abril/2003
5- Gravatá	Na Escola Helena C. Magalhães no bairro de Gravatá em Camaçari localizada ao Sul do Pólo	38° 20' 01" W 12° 41' 10" S	H <sub>2</sub> S	Abril /2003



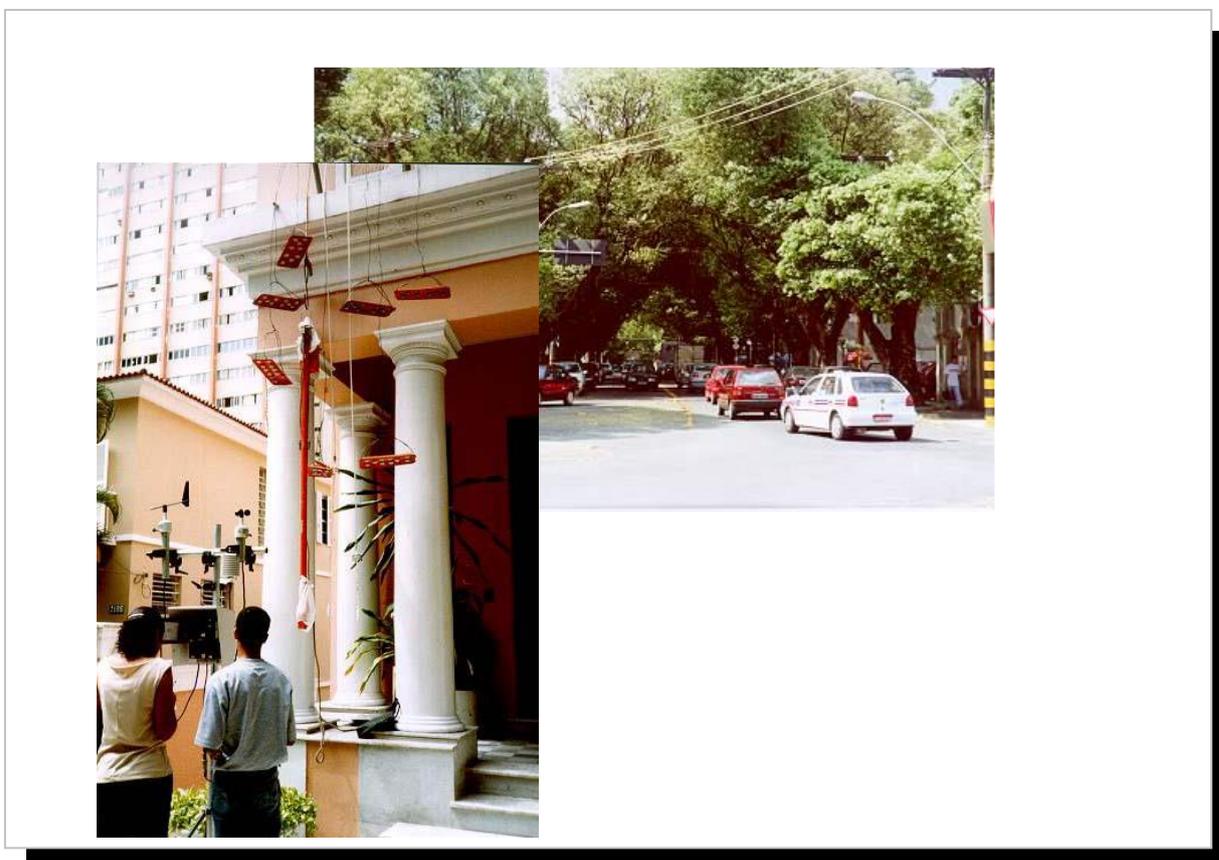
**Figura 35. Locais de amostragem na área com influência industrial**

#### 4.7.1.2. Área urbana

##### ➤ Salvador - BA

Cidade situada na costa NE (latitude 13°00' S e longitude 38°30' W), possui um clima tropical – quente e úmido, índices pluviométricos superiores a 1900 mm anuais, e predominância de ventos do quadrante leste (SE, E e NE). Esta cidade possui cerca de 2,6 milhões de habitantes, que se locomovem com um grande número de veículos (534.309 veículos registrados em Maio/2006) [DETRAN-BA, 2006], que emitem para a atmosfera SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos e outros poluentes da queima principalmente da gasolina, óleo diesel e álcool.

No ano de 1999, foi escolhido para a realização das amostragens apenas o Corredor da Vitória, que é uma rua extensa com tráfego constante, e serve como via de ligação entre diversos bairros e o centro da cidade, possui muitas árvores e é margeada por altos prédios residenciais, gerando uma circulação de ar do tipo túnel de vento. Os amostradores passivos foram instalados na varanda do prédio da CEPLAC, que está localizado no meio do Corredor da Vitória (**figura 36**).



**Figura 36.** Amostragem em área urbana – Corredor da Vitória / Salvador

Em 2003, os amostradores passivos foram expostos em nove bairros de Salvador (**figura 37**), sendo que em cada bairro foi escolhida apenas uma rua geralmente com intenso tráfego de veículos.

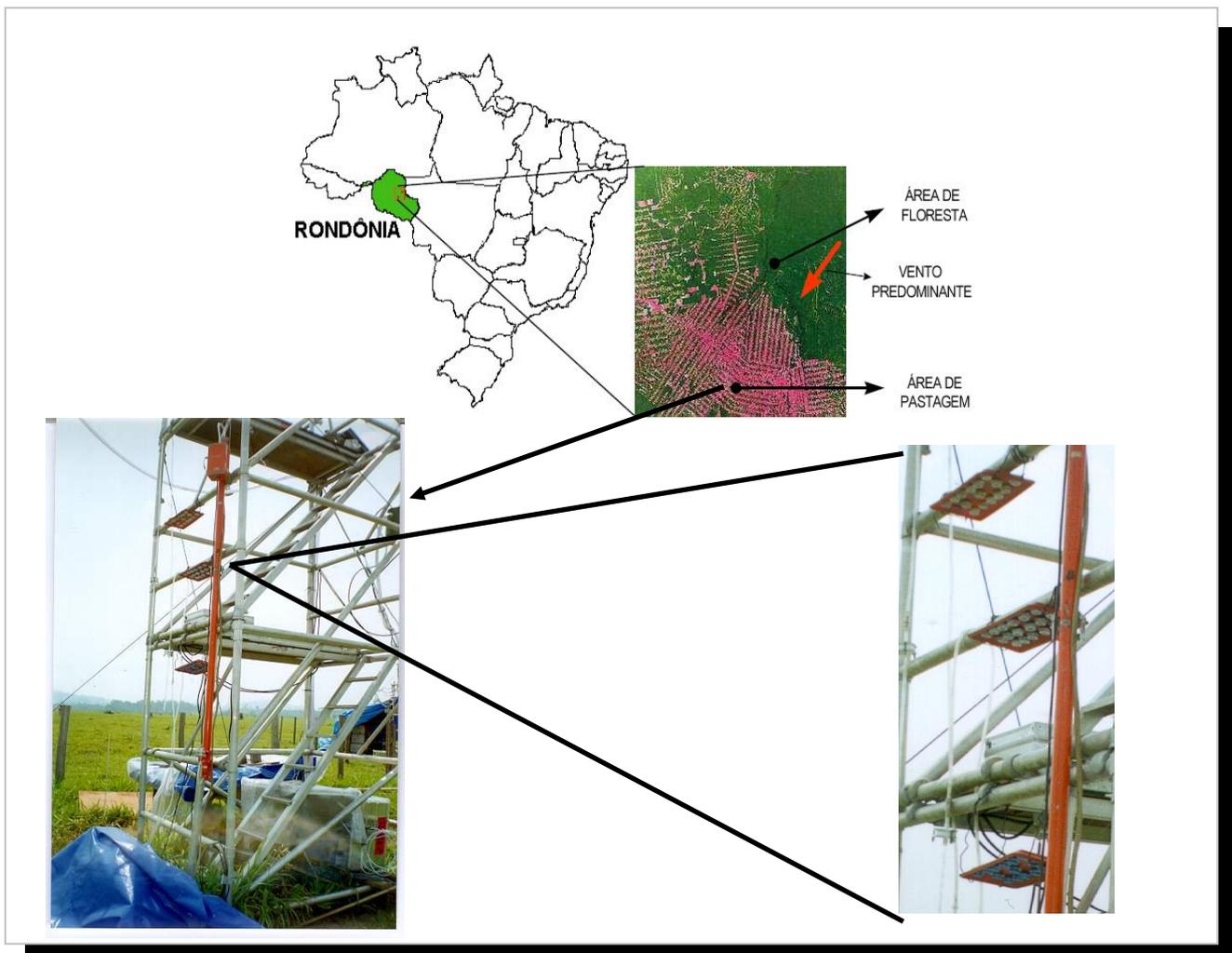


**Figura 37.** Mapa contendo os locais de amostragem em área urbana

#### 4.7.1.3. Área de floresta transformada em pasto

As amostragens foram realizadas no Estado de Rondônia em fevereiro e outubro/1999, através da participação do LAQUAM no LBA (Projeto de Larga Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia), em uma área de floresta transformada em pasto nos arredores do município de Ouro Preto do Oeste cerca de 200 Km de Ji-Paraná, na fazenda Nossa Senhora Aparecida (latitude 10°45'44" S e longitude 62°21'27" W), que ficou conhecida como Estação Abracos (**figura 38**).

Rondônia possui elevados índices pluviométricos, 82% de umidade ao ano e as maiores taxas de desflorestamento da região Amazônica. Ji-Paraná é a segunda maior cidade de Rondônia, e vem apresentando nos últimos anos um grande desenvolvimento em várias áreas, inclusive na agropecuária, resultando na derrubada e queima de grandes áreas de floresta para conversão em pastagens ou plantações. Estes incêndios geram grandes emissões de gases e partículas para a atmosfera.



**Figura 38.** Amostragem em área de pasto em Abracos / Rondônia

#### 4.7.1.4. Campo de exploração de petróleo

##### ➤ Buracica / Alagoinhas - BA

O campo de produção de óleo e gás de Buracica faz parte da bacia sedimentar de São Sebastião, a 120 km de Salvador, abrangendo uma área de 42 km<sup>2</sup>. A área está localizada em região de alta precipitação pluviométrica, com cobertura vegetal e grande diversidade de árvores intercaladas por vegetação rasteira. A área do campo de petróleo tem densidade demográfica, com pequenas propriedades afastadas entre si, exceto nas proximidades da sede da Petrobrás neste campo, onde se enfileiram algumas residências.

O refino e a exploração de petróleo e gás natural encontram-se entre as principais atividades antrópicas emissoras de H<sub>2</sub>S e outros compostos reduzidos de enxofre para a atmosfera. Populações vizinhas às estações de exploração de poços de petróleo em Buracica se queixam do mau cheiro contínuo emitido na área, alegando incômodo e sintomas como irritação nos olhos, dores de cabeça, tosse e dores no peito. Assim, quatro locais de amostragem foram escolhidos à jusante de estações coletoras (Pereira, Tororó e Alvorada), aonde chega a produção dos poços de Buracica através de dutos, e à jusante de uma estação de tratamento de óleo (Estação Camboatá), sendo 2 deles em residências e outro em uma escola, frequentada por um grande número de crianças residentes nas circunvizinhanças do campo de exploração de petróleo (**tabela 29**). As medidas foram realizadas no período de entre 16 de março e 14 de abril/2005.

**Tabela 29. Pontos de amostragem em Buracica, localização e ventos que favorecem emissões na direção dos mesmos**

Ponto de amostragem	Localização	Ventos favorecendo emissões provenientes de várias estações
A	Em frente à Estação Camboatá, distando cerca de 10 m	N ⇐ Alvorada e Camboatá E ⇐ Camboatá NE ⇐ Tororó, ETA e Camboatá SE ⇐ Pereira
B	Cerca de 100 m ao S da Estação Pereira	N ⇐ Pereira e Tororó NW ⇐ Alvorada, ETA e Camboatá
C	Na entrada da Estação Tororó	N e NE ⇐ Tororó SW ⇐ Camboatá , ETA e Alvorada SSE ⇐ Pereira
D	A NW da Estação Alvorada, distando cerca de 100 m.	NE ⇐ Alvorada e Tororó SE ⇐ ETA , Pereira e Camboatá

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Figuras de mérito para os métodos analíticos

#### 5.1.1. Limites de detecção dos métodos analíticos para as espécies determinadas nos filtros dos amostradores passivos

Para estabelecer os limites de detecção dos métodos analíticos utilizou-se o critério proposto por Miller e Miller (1984), que se baseia no uso dos parâmetros das curvas de regressão linear ( $y = A + B.X$ ): interseção **A**, inclinação da curva de calibração **B** e estimativa do desvio padrão  $s_{y/x}$  da variação normalmente distribuída (na direção do eixo y) de cada ponto da curva analítica ajustada, incluindo o ponto correspondente ao branco.

Este desvio padrão é calculado pela expressão:

$$s_{y/x} = \left[ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} \right]^{1/2} \quad (109)$$

em que,

$y_i - \hat{y}$  representam os resíduos em y;  $\hat{y}$  são os valores dos pontos, sobre a curva de regressão, correspondentes aos valores individuais X, ou seja, são os valores de y ajustados.

Considerando o critério mais usual para a determinação do limite de detecção (LD):  $y = y_b + 3 s_b$  (IUPAC, 1978), é proposto que o valor da interseção **A** seja usado como estimativa de  $y_b$  (sinal do branco) e o valor de  $s_{y/x}$  seja usado no lugar de  $s_b$  (desvio padrão do branco). Assim:

$$y = A + 3 s_{y/x} \quad (110)$$

A partir do valor de y, calculado desta expressão, e da equação da curva de regressão  $y = A + B.X$ , calcula-se o valor da concentração correspondente e que representa o limite de detecção:

$$LD = ( 3 s_{y/x} / B ) \quad (111)$$

A **tabela 30** apresenta as equações e parâmetros estatísticos correspondentes, calculados pela aplicação do método da regressão linear às curvas de calibração obtidas, que permitiram o cálculo dos LD dos métodos analíticos utilizados para a determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{S}^{2-}$  correspondentes aos gases  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  fixados nos amostradores passivos.

**Tabela 30. Equações das curvas de calibração e seus parâmetros para a determinação dos limites de detecção para  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{S}^{2-}$**

Analito/ Método Analítico	Equação da Curva	$S_{y/x}$	R	n	LD ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
$\text{SO}_4^{2-}$ Cromatografia Iônica	$y = 47,711x - 0,8607$	1,4447	0,9996	6	0,0908
	$y = 44,113x - 1,6536$	1,8842	0,9998	7	0,128
	$y = 46,492x - 0,0682$	2,2664	0,9990	6	0,146
	$y = 43,181x + 1,0529$	1,0735	0,9998	7	0,0746
	$y = 43,971x - 0,2087$	2,0036	0,9992	7	0,137
	$y = 41,526x + 0,7209$	1,1565	0,9997	7	0,0836
	$y = 41,752x - 0,0374$	0,9245	0,9998	7	0,0664
média					0,104
desvio padrão					0,0324
<b>Limite de detecção = 0,136</b>					
$\text{NO}_3^-$ Cromatografia Iônica	$y = 31,5748x - 0,5569$	1,2060	0,9997	7	0,115
	$y = 25,5885x + 0,9241$	0,8599	0,9991	7	0,100
	$y = 26,90x - 0,150$	0,9487	0,9998	6	0,106
	$y = 29,25714x + 0,1571$	1,3797	0,9992	6	0,142
	$y = 27,1034x - 1,0345$	1,4304	0,9993	6	0,158
média					0,124
desvio padrão					0,0247
<b>Limite de detecção = 0,149</b>					
$\text{NO}_2^-$ Espectrofotometria Molecular UV-VIS	$y = 1,0414x + 0,0039$	0,0053	0,9999	9	0,0153
	$y = 1,0589x + 0,0083$	0,0044	0,9996	8	0,0125
	$y = 1,0636x + 0,0054$	0,0033	0,9998	9	0,0093
	$y = 1,0647x + 0,0035$	0,0059	0,9998	9	0,0166
	$y = 1,1309x + 0,0025$	0,0059	0,9999	9	0,0157
	$y = 1,1866x + 0,0078$	0,0086	0,9998	9	0,0217
média					0,0152
desvio padrão					0,0042
<b>Limite de detecção = 0,0194</b>					
$\text{S}^{2-}$ Espectrofotometria Molecular UV-VIS	$y = 0,2496x + 0,0032$	0,0036	0,9988	7	0,0434
	$y = 0,3015x + 0,0092$	0,0047	0,9991	7	0,0464
	$y = 0,2644x + 0,0039$	0,0035	0,9990	7	0,0397
	$y = 0,2818x + 0,0033$	0,0040	0,9991	7	0,0426
	$y = 0,2582x + 0,0014$	0,0033	0,9994	6	0,0383
média					0,0421
desvio padrão					0,0032
<b>Limite de detecção = 0,0453</b>					

R - coeficiente de correlação estatística; n – nº de padrões

### 5.1.2. Limites de detecção dos amostradores passivos

Os limites de detecção dos amostradores passivos para NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S foram calculados levando-se em consideração o valor de 3 vezes o desvio padrão dos brancos obtidos nas campanhas de campo para cada período de exposição. No cálculo, o coeficiente de difusão e os parâmetros (A e L) relacionados com a geometria do amostrador foram também utilizados. Os valores de limite de detecção encontrados neste trabalho e por outros autores são apresentados na **tabela 31**.

**Tabela 31. Limites de detecção dos amostradores passivos para NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S considerando diferentes períodos de exposição**

Amostrador Passivo	Este trabalho		Carmichael et al. (2003)	Ferm e Svanberg (1998)	Shooter, Watts e Haynes (1995)
LD (µg m <sup>-3</sup> )					
	1 semana	1 mês	1 mês	1 mês	1 semana
SO <sub>2</sub>	0,51	0,13	0,08	0,10	-
NO <sub>2</sub>	0,21	0,06	-	0,10	-
O <sub>3</sub>	1,10	0,29	1,5	-	-
H <sub>2</sub> S	0,29	---	-	-	0,07

### 5.1.3. Sensibilidade da calibração, exatidão e precisão dos métodos analíticos

As curvas de calibração utilizadas para a determinação de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foram preparadas a cada dia de análise das amostras, com no mínimo 6 pontos de calibração de acordo com os procedimentos apresentados anteriormente. Em todos os casos observa-se pouca variação na sensibilidade de calibração ao longo do tempo de desenvolvimento deste trabalho, como mostra a **tabela 30**.

Para verificar a exatidão das análises realizadas por cromatografia iônica foram feitas injeções de duas amostras de chuvas artificiais, contendo concentrações iguais a 1,1 e 5,4 µg mL<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 2,4 e 8,5 µg mL<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, em paralelo com todas as análises. A exatidão média foi determinada como 7 e 4% para nitrato e sulfato, respectivamente.

A precisão das análises (expressa em termos de desvio padrão relativo) foi determinada através da reprodutibilidade das medidas das soluções padrão das curvas de calibração preparadas em diferentes dias ao longo deste trabalho. Os resultados estão resumidos na **tabela 32** e mostram que para a análise  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{S}^{2-}$  a precisão média obtida foi de 3,4%, 6,1%, 3,0% e 4,6%, respectivamente.

**Tabela 32. Reprodutibilidade das medidas de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  expressa como desvio padrão relativo (RSD)**

	<i>Padrões</i>						
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
<b><i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Altura de pico (mm)</i></b>							
média	24,5	33,8	47,5	92,8	145,2	198,7	248,8
desvio padrão	1,3	1,7	1,3	2,2	3,2	5,5	8,5
RSD (%)	5,3 (n = 6)	5,0 (n = 6)	2,7 (n = 6)	2,4 (n = 6)	2,2 (n = 5)	2,8 (n = 5)	3,5 (n = 6)
<b><i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Altura de pico (mm)</i></b>							
média	13,5	19,0	27,3	41,6	55,8	87,2	110,8
desvio padrão	1,2	0,6	2,2	3,2	4,2	2,2	5,2
RSD (%)	8,9 (n = 8)	3,2 (n = 6)	8,1 (n = 8)	7,7 (n = 7)	7,5 (n = 8)	2,5 (n = 6)	4,7 (n = 8)
<b><i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - Absorvância (u. a.)</i></b>							
média	0,105	0,206	0,308	0,419	0,526	0,742	0,939
desvio padrão	6x10 <sup>-3</sup>	8x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-2</sup>	8x10 <sup>-3</sup>	1,4x10 <sup>-2</sup>	1,5x10 <sup>-2</sup>	1,2x10 <sup>-2</sup>
RSD (%)	5,7 (n = 7)	3,9 (n = 7)	3,2 (n = 7)	1,9 (n = 8)	2,7 (n = 6)	2,0 (n = 5)	1,3 (n = 5)
<b><i>S<sup>2-</sup> - Absorvância (u. a.)</i></b>							
média	0,07	0,106	0,132	0,168	0,189	0,219	0,245
desvio padrão	5x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-3</sup>	7x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-3</sup>	8x10 <sup>-3</sup>	9x10 <sup>-3</sup>
RSD (%)	7,1 (n = 4)	5,7 (n = 5)	5,3 (n = 5)	3,6 (n = 5)	3,2 (n = 5)	3,6 (n = 5)	3,7 (n = 4)

## 5.2. Validação dos amostradores passivos

A validação dos amostradores passivos para NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em campo foi realizada em área de influência industrial expondo-se os mesmos ao lado de monitores contínuos e comparando-se os resultados das concentrações médias obtidas, considerando os métodos ativos (contínuos) como referência.

A exatidão das medidas utilizando os amostradores passivos, expressa como erro relativo percentual, e a precisão baseada no desvio padrão relativo para cada conjunto contendo 3 ou 4 amostradores foram determinadas. A análise estatística dos dados foi realizada utilizando-se o teste F, para avaliação da precisão dos métodos e do teste *t* pareado para comparação das médias.

### 5.2.1. Avaliação do amostrador passivo para NO<sub>2</sub>

A exatidão do amostrador passivo para NO<sub>2</sub> foi determinada por comparação das concentrações médias obtidas da exposição de conjuntos de 3 amostradores em diferentes períodos de exposição com aquelas obtidas utilizando-se monitores contínuos de NO<sub>2</sub>, em três estações da área de influência industrial, obtendo-se um valor médio de 12% (**tabela 33; figuras 39-42**). A análise estatística dos dados mostrou que não existe diferença entre os resultados das concentrações médias obtidos pelos dois métodos. A correlação entre as concentrações obtidas com os amostradores passivos para NO<sub>2</sub> e com os monitores contínuos é alta e significativa ( $R= 0,9556$ ;  $p < 0,0001$ ) [**figura 43**]. A precisão das medidas com os amostradores passivos variou entre 2,0 – 12%, com valor médio de 6,8%, na faixa de concentração de 3,5 – 21  $\mu\text{g m}^{-3}$  de NO<sub>2</sub>.

Tabela 33. Exatidão e precisão do amostrador passivo para NO<sub>2</sub>

Estação/ Período de Exposição	Concentração Média de NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )		Exatidão (%)	Precisão (%)	
	Monitor Contínuo <sup>a</sup>	Amostrador Passivo <sup>b</sup>			
<b>Lamarão do Passé - BA</b>	19-26/07/1999	8,0	7,6 ± 0,5	5,0	6,6
	26/07-02/08/1999	4,4	4,7 ± 0,4	6,8	8,5
	02-09/08/1999	3,0	3,5 ± 0,3	16,7	8,6
	12-26/07/1999	4,5	3,9 ± 0,4	13,3	10,3
	26/07-09/08/1999	3,7	4,2 ± 0,4	13,5	9,5
	27/03-03/04/2003	19,5	20,6 ± 1,3	5,6	6,3
	03-10/04/2003	18,1	17,0 ± 2,0	6,1	11,8
	10-16/04/2003	15,8	16,5 ± 0,3	4,4	2,0
	24-30/04/2003	17,2	15,0 ± 0,9	12,8	6,0
	27/03-10/04/2003	18,9	17,3 ± 0,6	8,5	3,5
<b>Escola- Dias D'Ávila - BA</b>	03-16/04/2003	17,2	14,6 ± 0,8	15,1	6,1
	27/03-16/04/2003	18,1	16,4 ± 1,7	9,4	10,4
	5-12/03/2002	13,4	11,9 ± 0,7	11,2	5,9
	12-19/03/2002	15,5	13,0 ± 0,7	16,1	5,4
	19-26/03/2002	13,1	11,7 ± 0,8	10,7	6,8
<b>Hospital- Camaçari - BA</b>	5-19/03/2002	14,8	12,7 ± 0,4	14,2	3,2
	12-26/03/2002	14,2	12,3 ± 0,3	13,4	2,0
	27/03-03/04/2003	11,2	13,2 ± 0,8	17,9	6,1
	03-10/04/2003	13,3	10,9 ± 0,8	18,0	7,3
<b>Média</b>	24-30/04/2003	17,4	20,0 ± 1,9	14,9	9,5
	27/03-10/04/2003	12,2	13,3 ± 0,9	9,0	6,8
		13,0	12,4	11,6	6,8
<b>Variância (s<sup>2</sup>)</b>		28,2	26,0	---	---

$$F (s_1^2 / s_2^2) = 1,08$$

$$F_{\text{crítico}} = 2,12$$

$$t = 0,39$$

$$t_{\text{crítico}} (v = n_1 + n_2 - 2 = 40; 95\%) = 1,68$$

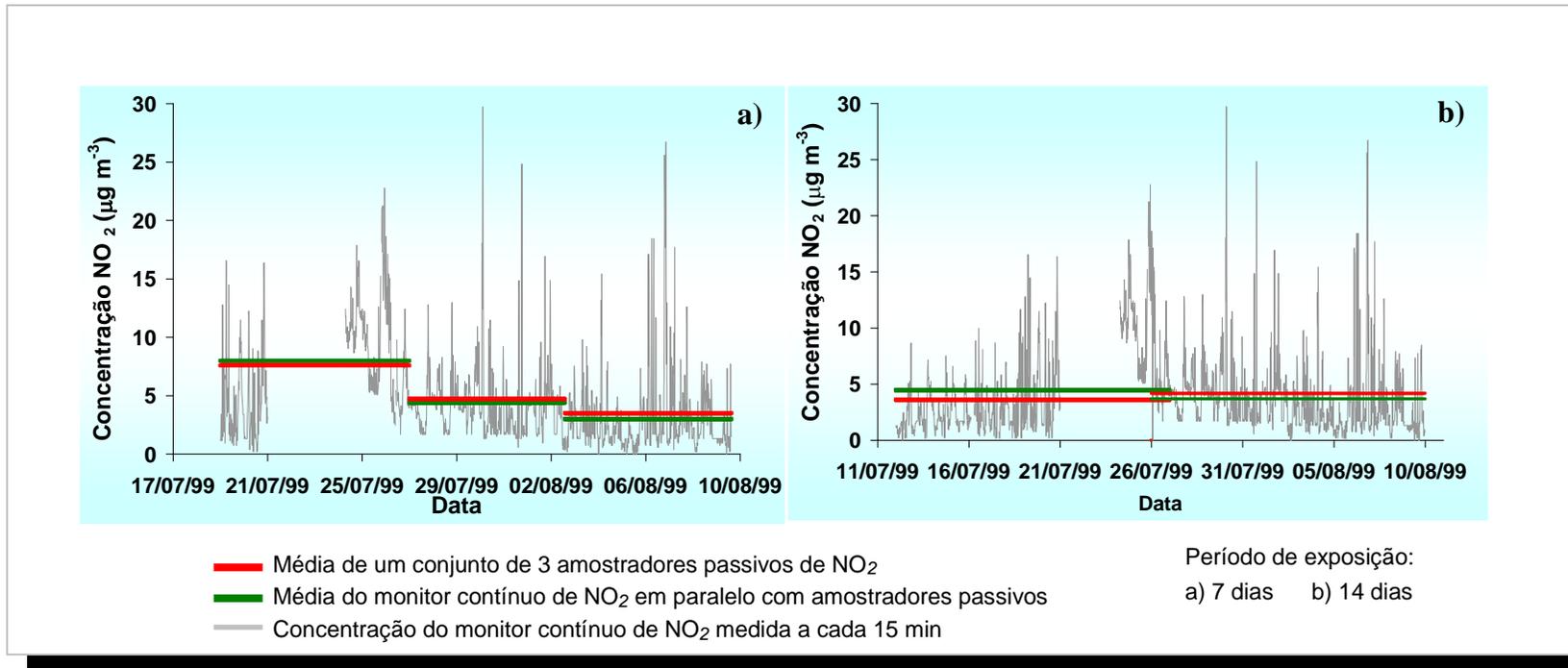
$$s_p^c = 27,1$$

a - Concentração média obtida com monitores contínuos (Environnement , Mod. AC 31M)

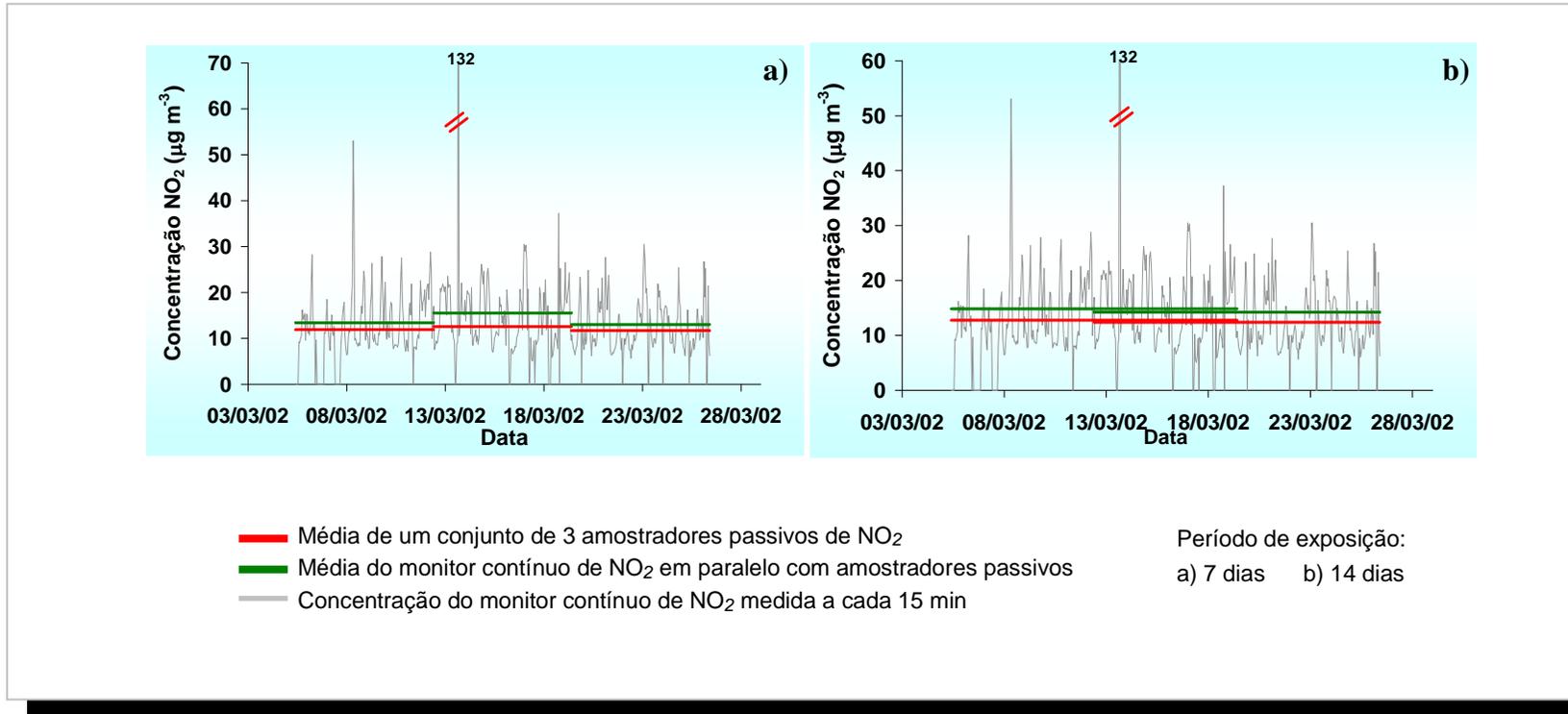
b - Concentração média de uma série de 3 amostradores passivos para NO<sub>2</sub>

c- Desvio padrão agrupado

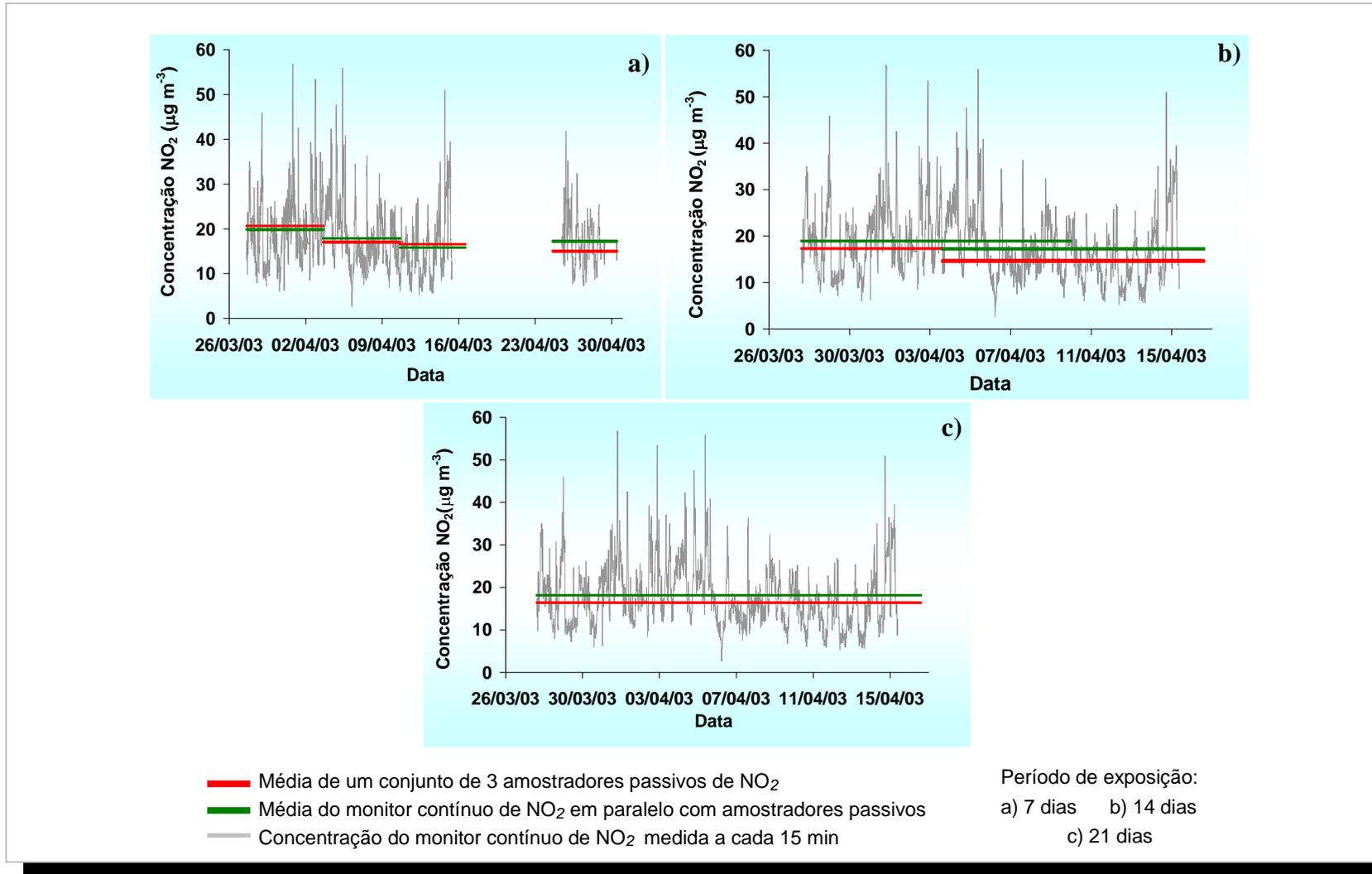
µg m<sup>-3</sup> = ppb x 0,0409 x MM (a 25 °C, 760 mmHg)



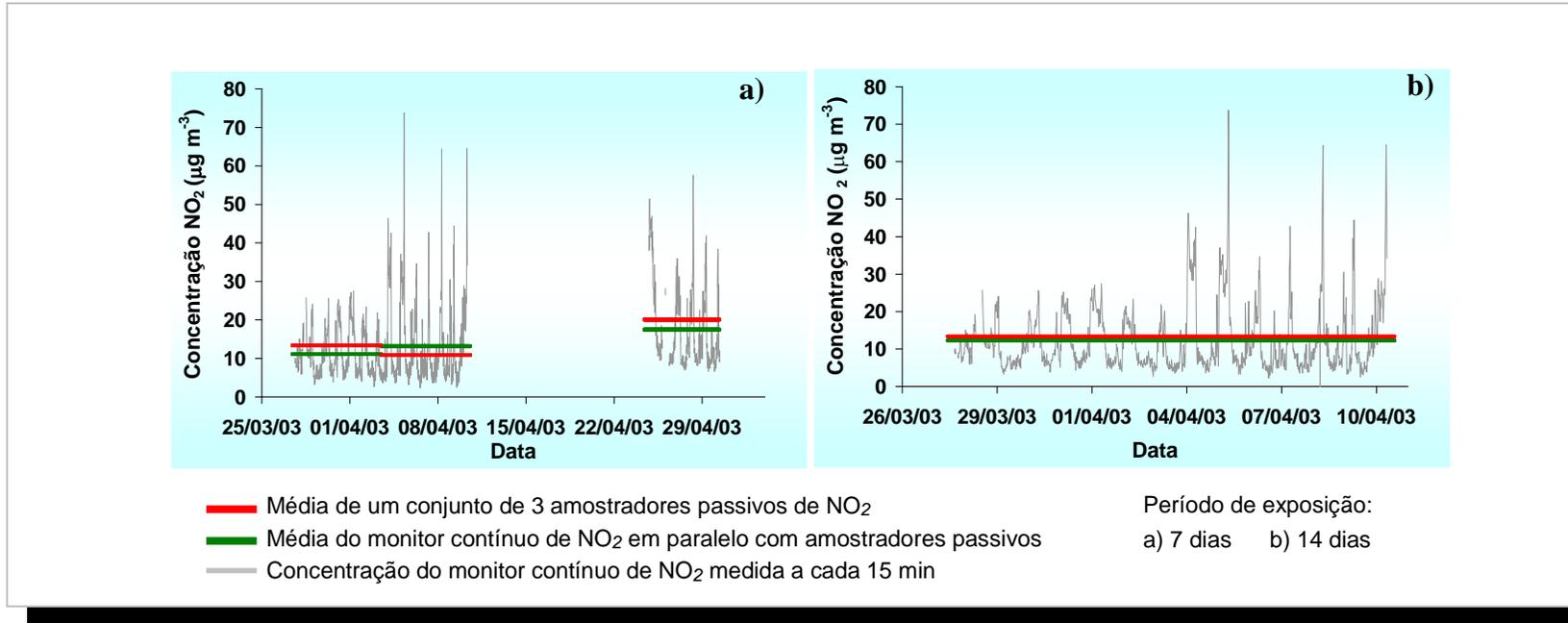
**Figura 39.** Concentrações de  $\text{NO}_2$  medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), em Lamarão do Passé, Bahia, Julho-Agosto/1999



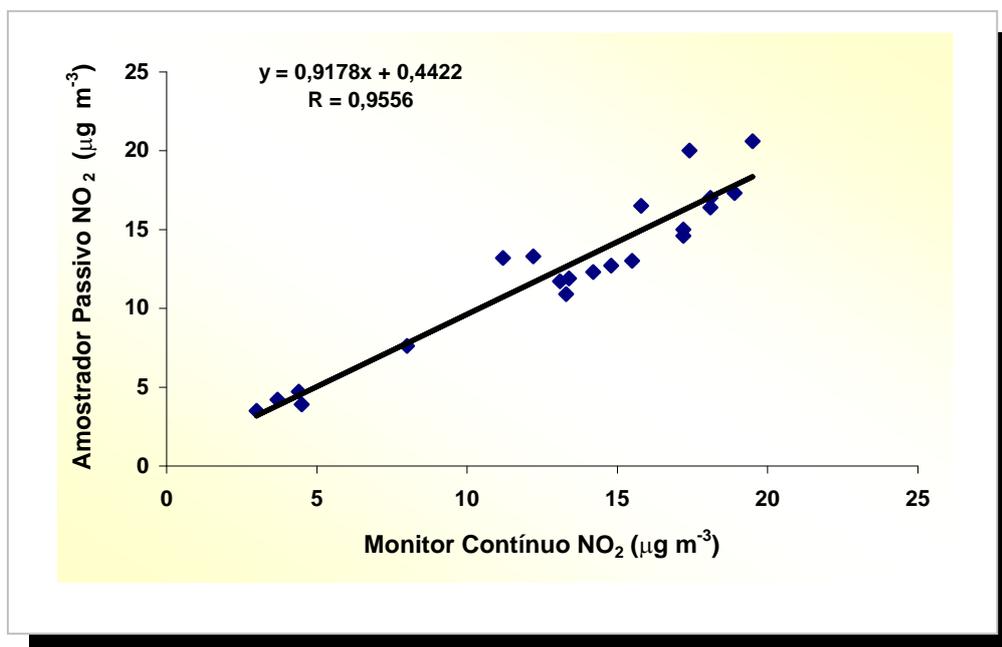
**Figura 40.** Concentrações de NO<sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), em Dias D'Ávila, Bahia, Março /2002



**Figura 41.** Concentrações de  $\text{NO}_2$  medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), em Lamarão do Passé, Bahia, Março-Abril/2003



**Figura 42.** Concentrações de NO<sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AC31M), na Estação Hospital em Camaçari, Bahia, Março-Abril/2003



**Figura 43.** Correlação entre as concentrações médias de NO<sub>2</sub> obtidas com amostradores passivos e monitores contínuos

### 5.2.2. Avaliação do amostrador passivo para O<sub>3</sub>

Os resultados obtidos pelos amostradores passivos e por monitores contínuos de O<sub>3</sub> em duas estações em área de influência industrial durante períodos de exposição variando de 1 a 4 semanas, foram comparados e a exatidão média foi determinada como 11% (**tabela 34; figuras 44-46**). Os dois métodos foram comparados estatisticamente, concluindo-se que as concentrações médias não diferem significativamente dentro do intervalo de confiança de 95%. Um estudo da correlação entre os 2 tipos de amostragem também foi feito com esses dados por regressão linear (**figura 47**), e os resultados mostram que existe uma boa concordância entre os dois métodos ( $R = 0,8551$ ;  $p < 0,0001$ ). Um valor médio de 9,6% foi obtido para a precisão das medidas com os amostradores passivos para O<sub>3</sub>, na faixa de concentração de 14 – 31 µg m<sup>-3</sup>.

Tabela 34. Exatidão e precisão do amostrador passivo para O<sub>3</sub>

Estação/ Período de Exposição	Concentração Média de O <sub>3</sub> (µg m <sup>-3</sup> )		Exatidão (%)	Precisão (%)	
	Monitor Contínuo <sup>a</sup>	Amostrador Passivo <sup>b</sup>			
<b>Lamarão do Passé - BA</b>	12-19/07/1999	21,3	19,7 ± 1,2	7,5	6,1
	19-26/07/1999	22,5	20,1 ± 0,5	10,7	2,5
	26/07-02/08/1999	22,4	19,1 ± 1,5	14,7	7,9
	02-09/08/1999	26,1	22,6 ± 3,6	13,4	15,9
	12-26/07/1999	21,7	20,4 ± 1,3	6,0	6,4
	26/07-09/08/1999	24,2	22,4 ± 3,3	7,4	14,7
	12/07-02/08/1999	22,0	20,1 ± 0,6	8,6	3,0
	12/07-09/08/1999	23,2	21,0 ± 1,3	9,5	6,2
	27/03-03/04/2003	18,4	15,3 ± 1,4	16,8	9,2
	03-10/04/2003	22,1	20,9 ± 1,5	5,4	7,2
	10-16/04/2003	21,2	18,8 ± 1,2	11,3	6,4
	16-24/04/2003	19,4	15,0 ± 1,3	22,7	8,7
	03-16/04/2003	21,7	20,5 ± 3,1	5,5	15,1
	10-24/04/2003	21,6	24,5 ± 3,4	13,4	13,9
	27/03-16/04/2003	20,5	19,8 ± 2,5	3,4	12,6
03-24/04/2003	21,6	17,3 ± 1,2	19,9	6,9	
27/03-24/04/2003	21,1	18,4 ± 2,2	12,8	12,0	
<b>Hospital- Camaçari - BA</b>	27/03-03/04/2003	11,8	14,1 ± 2,0	19,5	14,2
	03-10/04/2003	23,5	24,2 ± 3,0	3,0	12,4
	10-16/04/2003	35,8	30,9 ± 0,9	13,7	3,0
	16-24/04/2003	21,7	20,3 ± 2,4	6,5	11,8
	24-30/04/2003	16,1	17,5 ± 2,7	8,7	15,4
	27/03-10/04/2003	17,8	20,9 ± 2,1	17,4	10,0
	03-16/04/2003	30,1	28,5 ± 3,1	5,3	10,9
	16-30/04/2003	19,5	14,6 ± 1,2	25,1	8,2
	27/03-16/04/2003	23,3	20,8 ± 0,7	10,7	3,4
27/03-24/04/2003	22,8	20,2 ± 2,9	11,4	14,4	
<b>Média</b>	22,0	20,3	11,4	9,6	
<b>Variância (s<sup>2</sup>)</b>	18,2	14,4	----	----	

$$F (s_1^2 / s_2^2) = 1,26$$

$$F_{\text{crítico}} = 1,93$$

$$s_p = 16,2$$

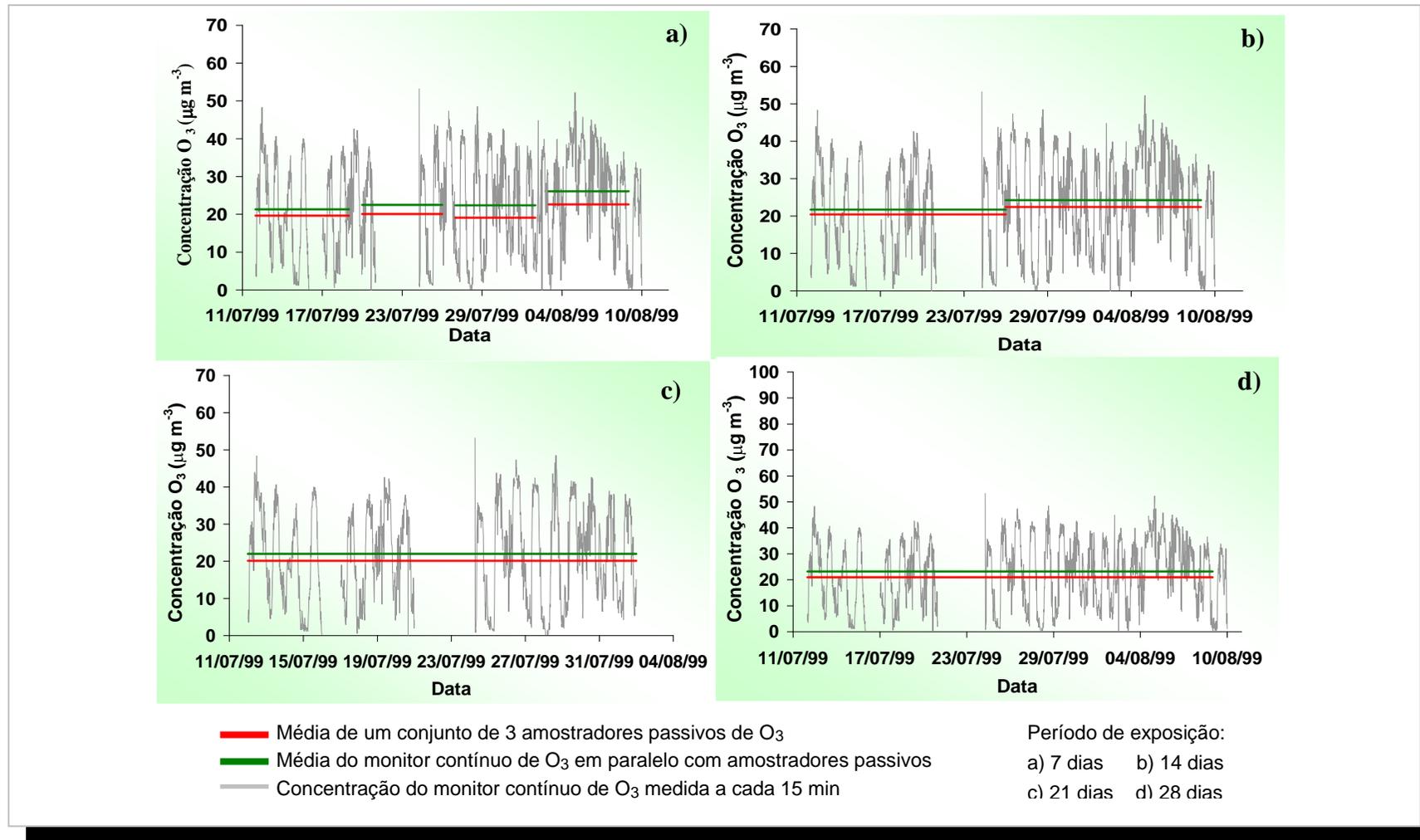
$$t = 1,53$$

$$t_{\text{crítico}} (v = n_1 + n_2 - 2 = 52; 95\%) = 1,68$$

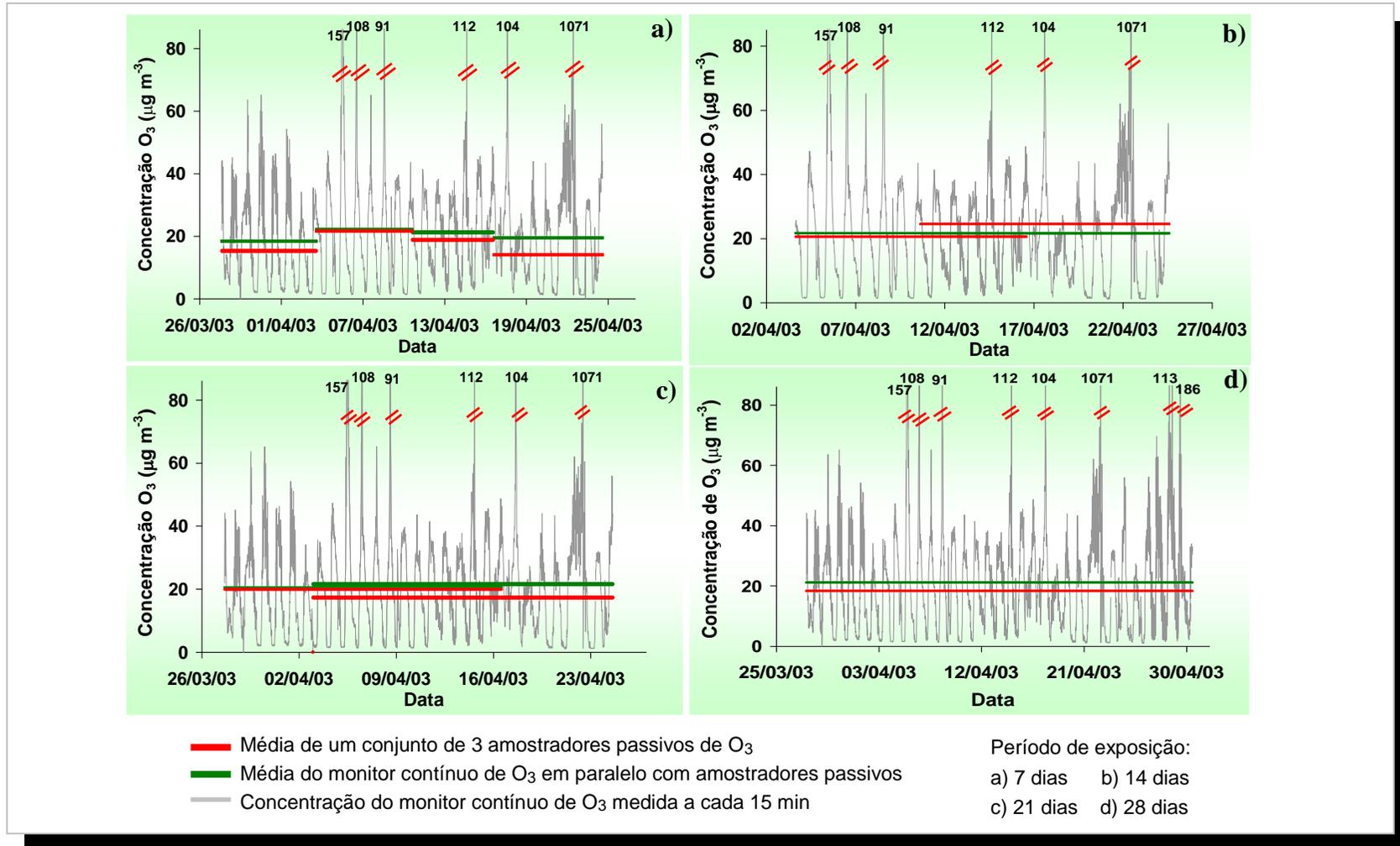
a- Concentração média determinada com monitores contínuos (Environnement, Modelo 41M)

b- Concentração média de um conjunto de 3 amostradores passivos para O<sub>3</sub>

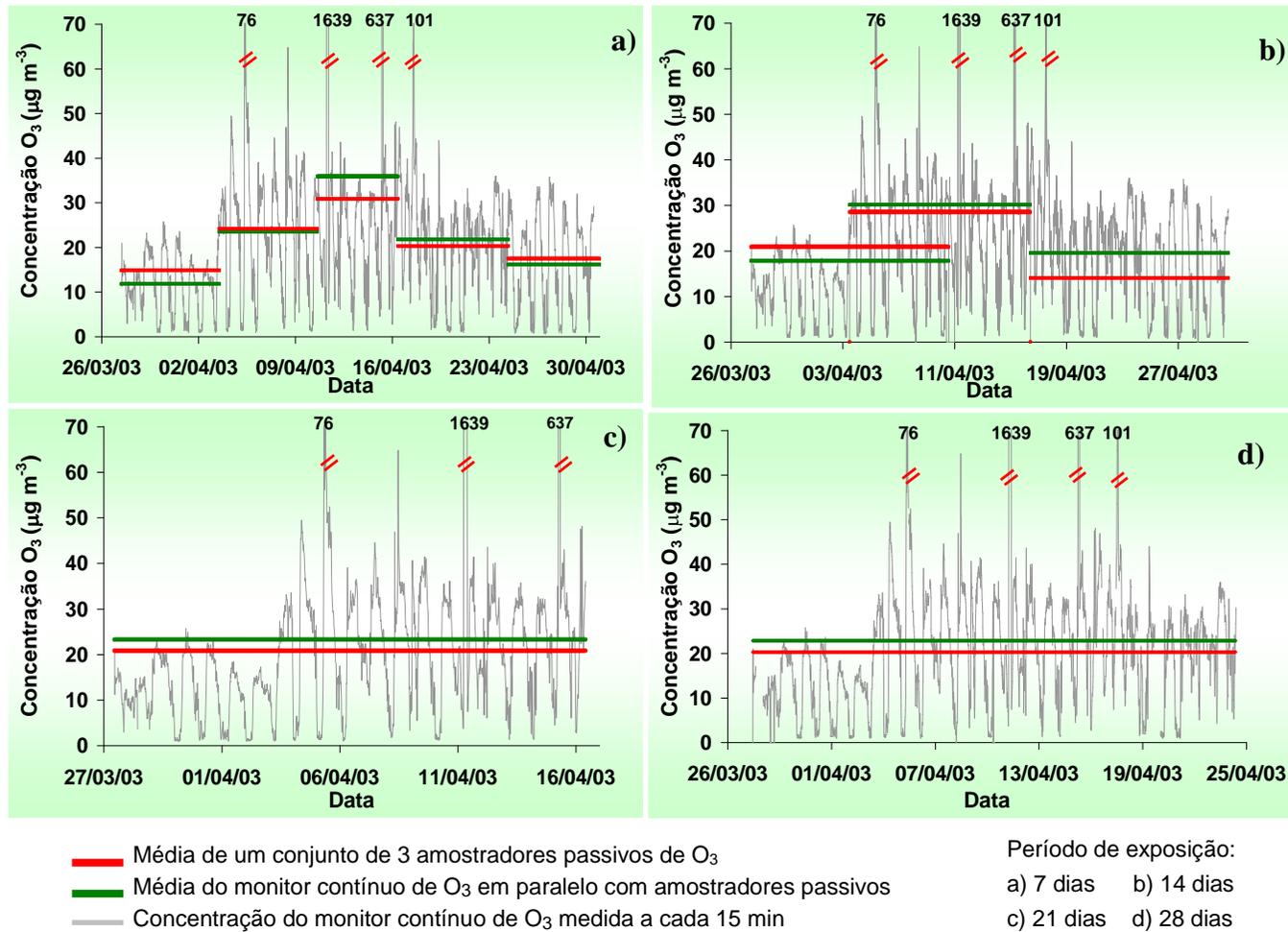
µg m<sup>-3</sup> = ppb x 0,0409 x MM (a 25 °C, 760 mmHg)



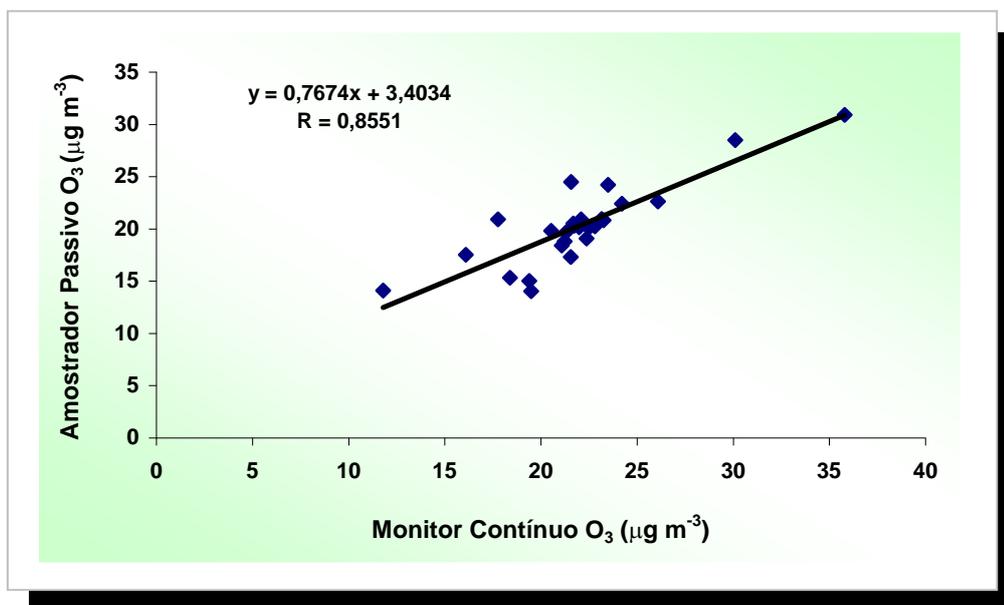
**Figura 44.** Concentrações de  $O_3$  medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. 41M), em Lamarão do Passé, Bahia, Julho-Agosto/1999



**Figura 45.** Concentrações de  $O_3$  medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. 41M), em Lamarão do Passé, Bahia, Março-Abril/2003



**Figura 46.** Concentrações de O<sub>3</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. 41M), na Estação Hospital em Camaçari, Bahia, Março-Abril/2003



**Figura 47.** Resultado da análise de regressão linear entre as concentrações médias de  $O_3$  medidas por monitores contínuos e amostradores passivos

### 5.2.3. Avaliação do amostrador passivo para $SO_2$

Em área de influência industrial, a exatidão das medidas com o amostrador passivo de  $SO_2$  foi verificada por comparação com as concentrações médias determinadas pelos monitores contínuos (**figuras 48-49**), e em área urbana por comparação com medidas descontínuas utilizando-se tubos *denuder* revestidos internamente com solução de TCM  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados dessas comparações estão apresentados na **tabela 35**, mostrando que em área industrial obteve-se exatidão média de 17%, e em área urbana de 9,5%, o que representa uma exatidão média global de 15%. A análise estatística dos dados mostra que não existe diferença entre as concentrações médias obtidas pelos amostradores passivos e monitores contínuos, e os resultados da regressão linear mostram que existe uma boa concordância entre os dois métodos ( $R = 0,9473$ ;  $p < 0,0001$ ) (**figura 50**). A precisão dos amostradores passivos para  $SO_2$  variou entre 2,4 – 11%, na faixa de concentração de  $2,8 - 20 \mu\text{g m}^{-3}$  em área industrial, e de 4,0 – 10%, na faixa de concentração de  $1,9 - 3,0 \mu\text{g m}^{-3}$  em área urbana.

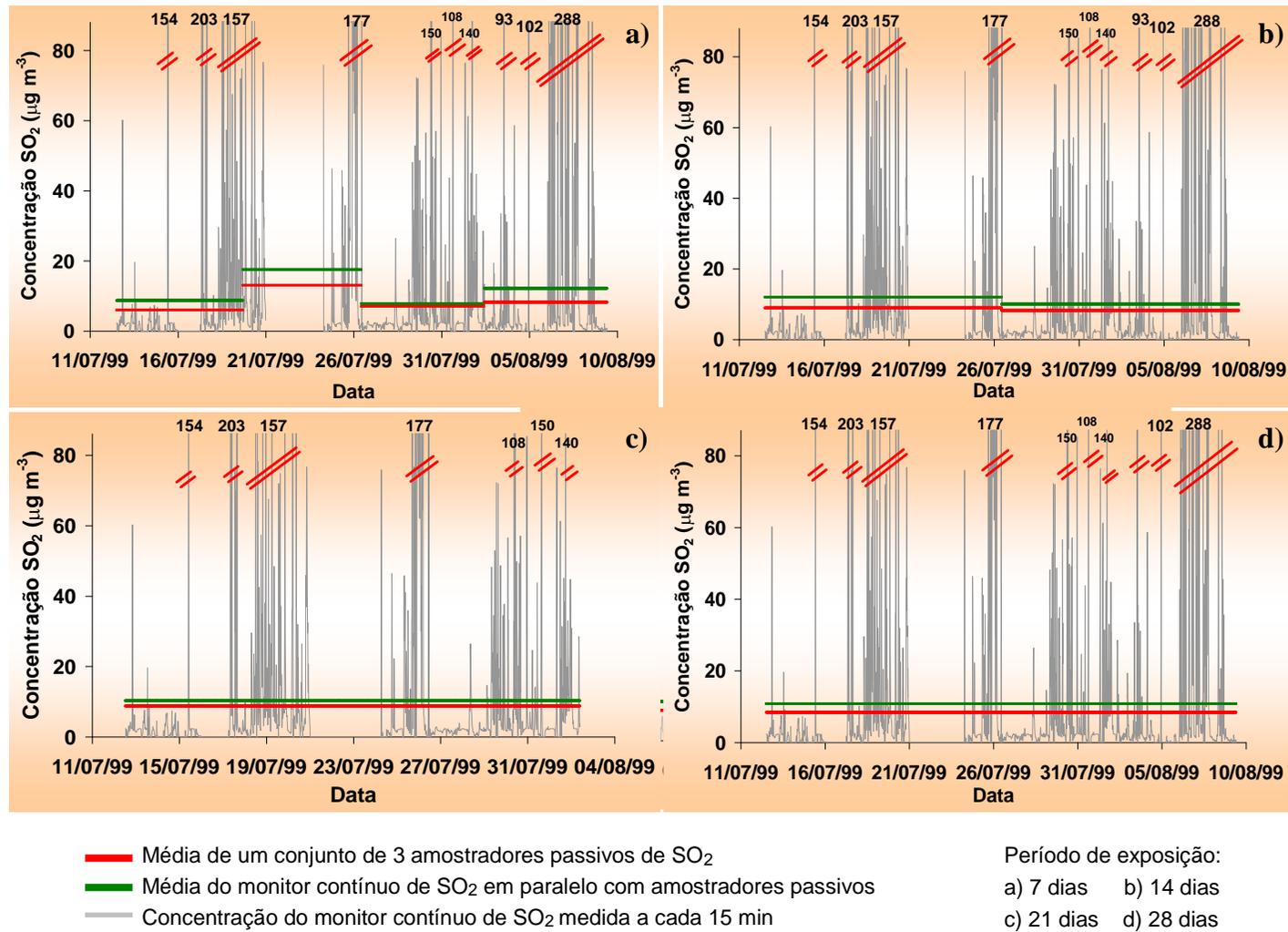
Tabela 35. Exatidão e precisão do amostrador passivo para SO<sub>2</sub>

Estação/ Período de Exposição	Concentração Média de SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )		Exatidão (%)	Precisão (%)	
	Método Ativo	Amostrador Passivo <sup>a</sup>			
<b>Área Industrial</b>					
<b>Lamarão do Passe - BA</b>	12-19/07/1999	7,8	6,0 ± 0,6	23,1	10,0
	19-26/07/1999	17,5	13,1 ± 0,5	25,1	3,9
	26/07-02/08/1999	7,8	7,0 ± 0,3	10,2	4,3
	02-09/08/1999	12,0	8,2 ± 0,6	31,7	7,3
	12-26/07/1999	11,2	9,0 ± 0,4	19,6	4,4
	26/07-09/08/1999	9,1	8,2 ± 0,4	9,9	4,9
	12/07-02/08/1999	10,3	8,8 ± 0,3	14,6	3,4
	12/07-09/08/1999	10,5	8,4 ± 0,2	20,0	2,4
	03-10/04/2003	6,3	5,0 ± 0,5	20,6	10,0
	10-16/04/2003	2,5	2,8 ± 0,3	12,0	10,7
	16-24/04/2003	6,1	5,5 ± 0,5	9,8	9,1
	24-30/04/2003	9,1	10,9 ± 0,7	19,4	6,4
	03-16/04/2003	3,7	4,2 ± 0,3	13,5	7,1
	10-24/04/2003	4,5	3,8 ± 0,4	15,6	10,5
	16-30/04/2003	7,6	8,8 ± 0,8	15,8	9,1
03-30/04/2003	6,7	5,5 ± 0,3	17,9	5,4	
<b>Cobre – Pólo Industrial de Camaçari- BA</b>	5-12/03/2002	23,0	19,5 ± 1,1	15,3	5,6
	12-19/03/2002	17,5	20,0 ± 1,3	14,3	6,5
	05-19/03/2002	20,7	18,0 ± 1,0	13,0	5,6
<b>Média</b>		10,2	9,1	17,0 <sup>b</sup>	6,7
<b>Variância (s<sup>2</sup>)</b>		32,5	26,5	----	----
F (s <sub>1</sub> <sup>2</sup> / s <sub>2</sub> <sup>2</sup> ) = 1,23		F crítico = 2,22			
s <sub>p</sub> = 29,5					
t = 0,64		t crítico (v = n <sub>1</sub> +n <sub>2</sub> -2 = 36; 95%) = 1,69			
<b>Área Urbana</b>					
<b>Corredor da Vitória – SSA - BA</b>	30/07-06/08/1999	2,2	1,9 ± 0,2	13,6	10,5
	06-13/08/1999	1,9	2,1 ± 0,1	10,5	4,8
	20-27/08/1999	2,8	3,0 ± 0,3	7,1	10,0
	30/07-13/08/1999	2,2	2,5 ± 0,1	13,6	4,0
	30/07-20/08/1999	2,5	2,4 ± 0,1	4,0	4,2
	30/07-27/08/1999	2,5	2,3 ± 0,1	8,0	4,4
<b>Média</b>		2,3	2,4	9,5 <sup>c</sup>	6,3
<b>Desvio Padrão (s)</b>		0,3	0,4	----	----
<b>Exatidão Média Global</b>			15,3		

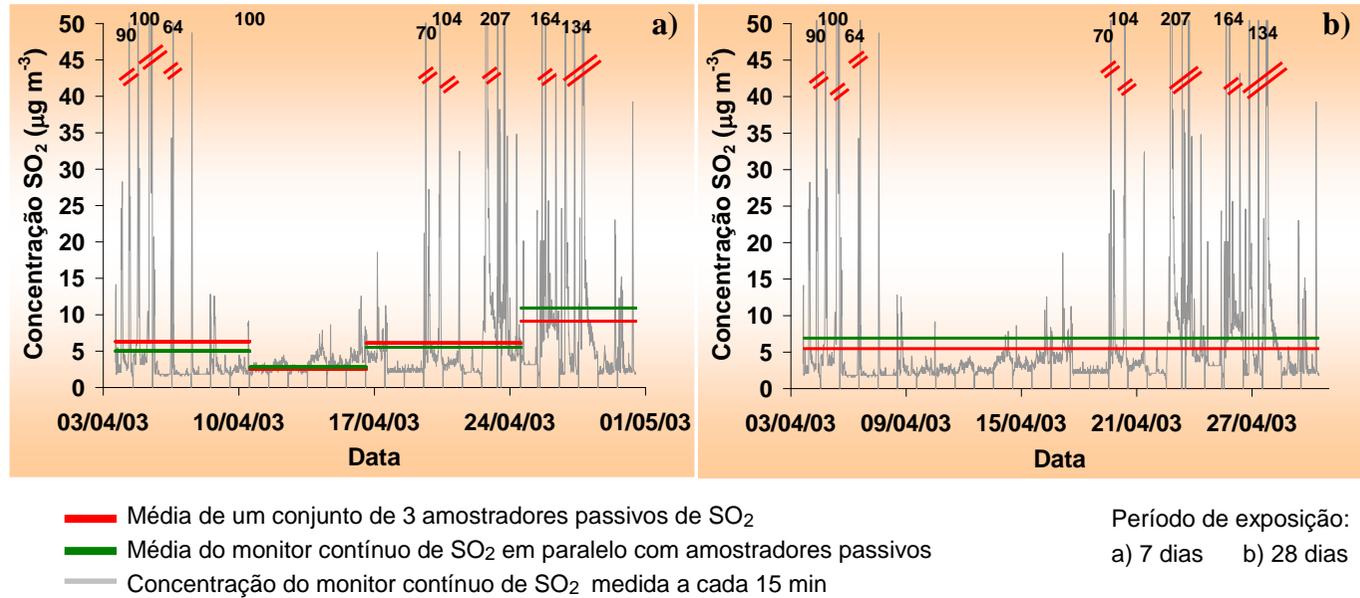
a- Concentração média de uma série de 3 ou 4 amostradores passivos para SO<sub>2</sub>

b- Exatidão média em comparação com o monitor contínuo de SO<sub>2</sub> (Environnement, Modelo AF 21M)

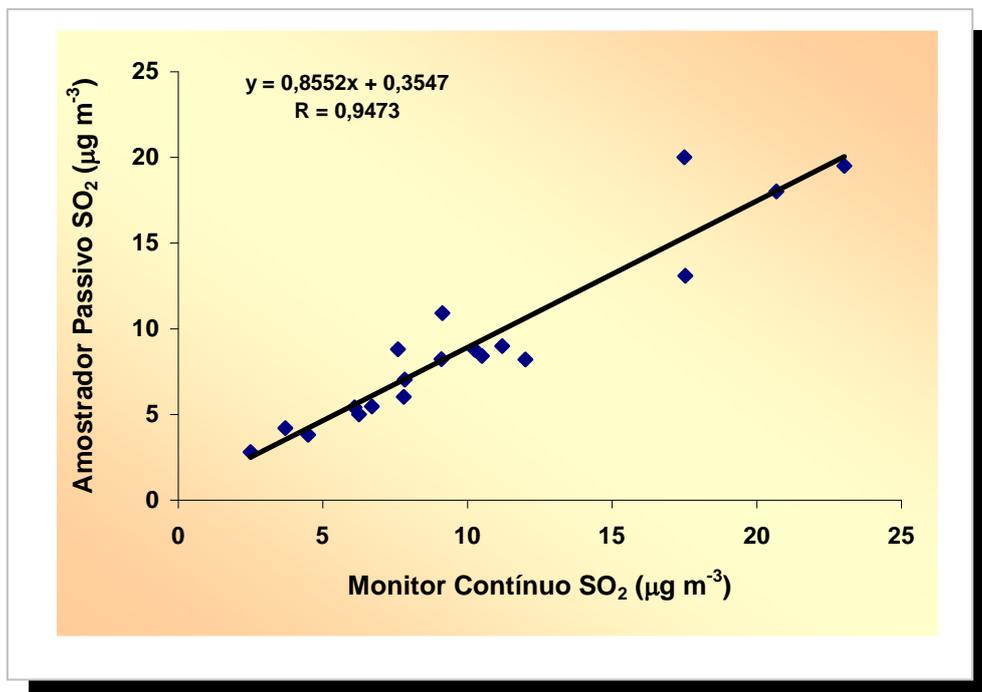
c- Exatidão média em comparação com tubos *denuder* revestidos com TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup>



**Figura 48.** Concentrações de SO<sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AF21M), em Lamarão do Passé, Bahia Julho-Agosto/1999



**Figura 49.** Concentrações de SO<sub>2</sub> medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo (Environnement, Mod. AF21M), em Lamarão do Passé, Bahia, Março-Abril/2003



**Figura 50.** Comparação das concentrações médias de SO<sub>2</sub> determinadas com amostradores passivos e monitores contínuos

Em estudo anterior (CRUZ et al., 2005), o desempenho do amostrador passivo para SO<sub>2</sub> foi testado também no laboratório expondo-se em câmara de Teflon (30 cm de diâmetro e 120 cm de comprimento) conjuntos de 6 amostradores. Um monitor contínuo de SO<sub>2</sub> foi acoplado à câmara para monitorar a atmosfera dentro da mesma. Vários experimentos foram realizados visando verificar os efeitos da velocidade facial, do tempo de exposição e de estocagem, da umidade relativa e de interferentes, baseados no protocolo de validação recomendado pelo *Comité Européen de Normalisation* (CEN, 1998).

Foi aplicado teste estatístico de comparação de médias (nível de confiança 90%) aos dados obtidos em cada teste, considerando-se a concentração média do gás em estudo na atmosfera da câmara de exposição durante o período do teste (medidas com monitor contínuo) e a concentração média correspondente às medidas com um conjunto de seis amostradores expostos simultaneamente. O amostrador passivo apresentou bom desempenho, exceto em condições de estagnação total do ar (0 m s<sup>-1</sup>), para períodos de exposição muito curtos (0,5 h), em

atmosfera contendo concentrações de  $O_3 \geq 150 \mu\text{g m}^{-3}$  e compostos reduzidos de enxofre em altas concentrações ( $20\text{-}30 \mu\text{g m}^{-3}$ ). A umidade relativa do ar (20 - 80%) não afetou o desempenho do amostrador e este mostrou estabilidade por um mês quando estocado a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  ou por uma semana à temperatura ambiente ( $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [tabela 36].

**Tabela 36. Resultados dos testes de desempenho dos amostradores passivos para  $SO_2$  em câmara de Teflon em função da velocidade facial, umidade relativa, tempo de exposição e de estocagem**

Parâmetro	Concentração Média de $SO_2$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	
	Monitor Contínuo	Amostrador Passivo
Velocidade facial ( $\text{m s}^{-1}$ )		
0	$57,8 \pm 9,7$	$46,1 \pm 2,4^a$
0,7	$53,9 \pm 6,0$	$53,4 \pm 8,6$
1,8	$54,2 \pm 5,5$	$55,2 \pm 9,4$
2,5	$60,5 \pm 6,0$	$61,0 \pm 5,2$
Umidade relativa (%)		
20	$13,1 \pm 4,2$	$14,1 \pm 2,6$
	$49,0 \pm 12$	$51,8 \pm 7,1$
50	$13,6 \pm 3,7$	$14,4 \pm 2,9$
	$54,2 \pm 5,5$	$55,2 \pm 9,4$
80	$13,6 \pm 4,2$	$14,7 \pm 3,4$
	$56,5 \pm 8,1$	$62,0 \pm 8,9$
Tempo de exposição (h)		
0,5	$12,6 \pm 3,7$	nd
	$47,9 \pm 4,7$	$41,9 \pm 1,6^a$
	$191 \pm 17$	$171 \pm 9,2^a$
2,0	$13,6 \pm 3,7$	$14,4 \pm 2,9$
	$54,2 \pm 5,5$	$55,2 \pm 9,4$
	$209 \pm 16$	$203 \pm 10$
8,0	$14,1 \pm 3,9$	$12,8 \pm 2,6$
	$54,4 \pm 7,1$	$55,0 \pm 2,4$
	$206 \pm 15$	$207 \pm 7,3$
Tempo de estocagem e temperatura		
Análise imediata	$57,8 \pm 5,2$	$56,8 \pm 3,7^b$
7 dias a $4 \text{ }^\circ\text{C}$	-	$58,4 \pm 2,1^c$
Análise imediata	$58,4 \pm 5,0$	$57,6 \pm 8,1^b$
7 dias a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	-	$58,9 \pm 5,5^c$
Análise imediata	$51,0 \pm 7,8$	$50,5 \pm 2,9^b$
14 dias a $4 \text{ }^\circ\text{C}$	-	$50,8 \pm 2,4^c$
Análise imediata	$53,9 \pm 9,4$	$55,0 \pm 5,8^b$
14 dias a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	-	$43,7 \pm 1,0^{a,c}$
Análise imediata	$58,9 \pm 5,5$	$57,6 \pm 5,0^b$
28 dias a $4 \text{ }^\circ\text{C}$	-	$56,3 \pm 5,2^c$
Análise imediata	$52,9 \pm 5,8$	$54,4 \pm 4,2^b$
28 dias a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	-	$36,6 \pm 8,9^{a,c}$

nd – não detectado

a – Média com diferença significativa quando comparada estaticamente com a média do monitor contínuo

b – Média de três amostradores passivos expostos simultaneamente e analisados imediatamente após a exposição

c – Média de três amostradores passivos expostos simultaneamente e analisados após o tempo de estocagem

### 5.2.4. Avaliação do amostrador passivo para H<sub>2</sub>S

A exatidão das medidas dos amostradores passivos para H<sub>2</sub>S foi determinada por comparação com as concentrações médias obtidas com um monitor contínuo não comercial (**figura 51**), obtendo-se um valor médio de 19% (**tabela 37**). Pela análise estatística dos dados observa-se que não existe diferença entre as concentrações médias determinadas pelos dois métodos, e pela análise de regressão linear verifica-se uma boa correlação entre os mesmos (**figura 52**). A precisão das medidas realizadas com esses amostradores variou de 9,0– 15% na faixa de concentração de 0,5 – 3,0 µg m<sup>-3</sup>.

**Tabela 37. Exatidão e precisão do amostrador passivo para H<sub>2</sub>S**

Estação/ Período de Exposição	Concentração Média de H <sub>2</sub> S (µg m <sup>-3</sup> )		Exatidão (%)	Precisão (%)	
	Monitor Contínuo <sup>a</sup>	Amostrador Passivo <sup>b</sup>			
<b>Cobre – Pólo Industrial de Camaçari- BA</b>	5-12/03/2002	1,7	1,9 ± 0,2	11,8	10,5
	12-19/03/2002	3,3	3,0 ± 0,4	9,1	13,3
	5-19/03/2002	2,5	2,0 ± 0,3	20,0	15,0
<b>Gravatá- Camaçari - BA</b>	10-16/04/2003	1,8	1,4 ± 0,2	22,2	14,3
	16-24/04/2003	0,7	0,9 ± 0,1	28,5	11,1
	24-30/04/2003	0,6	0,5 ± 7.10 <sup>-2</sup>	16,7	14,0
	10-24/04/2003	1,3	1,0 ± 9.10 <sup>-2</sup>	23,1	9,0
<b>Média</b>		1,7	1,5	18,8	12,5
<b>Variância (s<sup>2</sup>)</b>		0,9	0,7	---	----

$$F (s_1^2 / s_2^2) = 1,30$$

$$F_{\text{crítico}} = 4,28$$

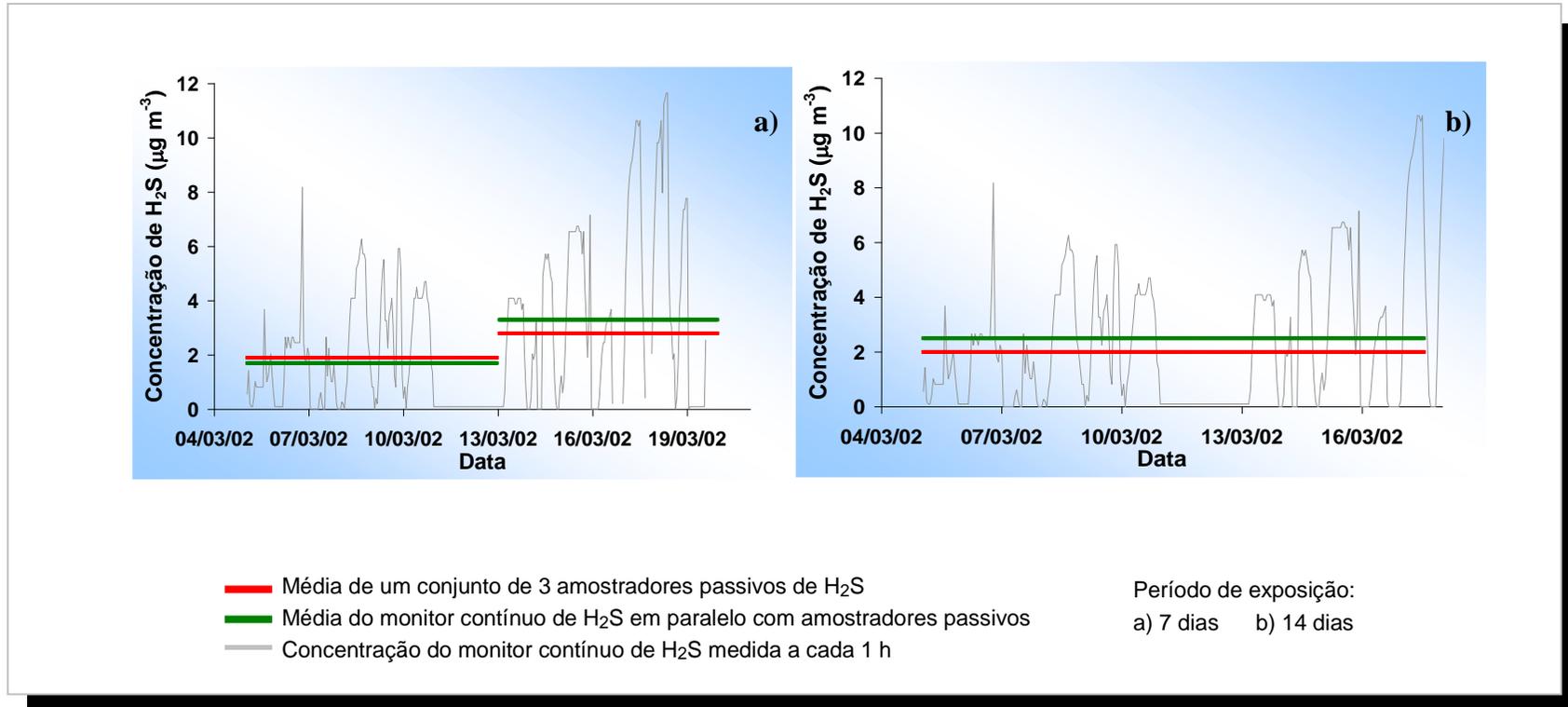
$$t = 0,35$$

$$t_{\text{crítico}} (v = n_1 + n_2 - 2 = 12; 95\%) = 1,78$$

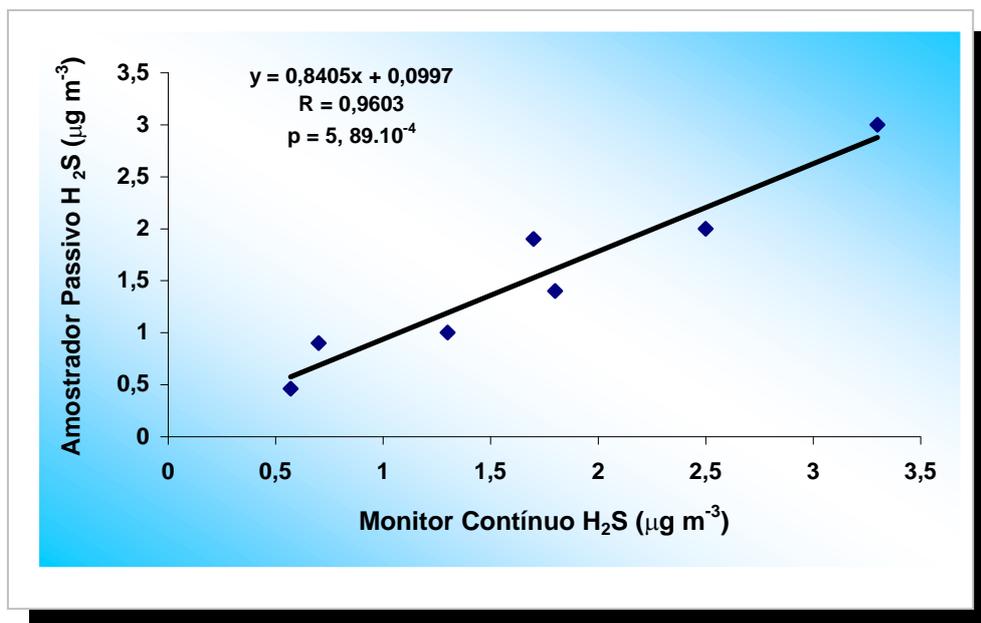
$$s_p = 0,83$$

a- Concentração média obtida com monitor contínuo não comercial

b - Concentração média de uma série de 4 amostradores passivos para H<sub>2</sub>S



**Figura 51.** Concentrações de H<sub>2</sub>S medidas simultaneamente usando amostradores passivos e monitor contínuo na Estação Cobre, Pólo Industrial de Camaçari, Bahia, Março/2002



**Figura 52.** Correlação entre as concentrações médias de H<sub>2</sub>S determinadas com amostradores passivos e monitor contínuo

A exatidão média das medidas com todos os amostradores passivos está dentro do limite recomendado pela Diretriz da União Europeia de  $\pm 25\%$  (EU, 1999 apud KIRBY et al., 2001), e a precisão das medidas passivas está abaixo do valor máximo de 20% encontrado na literatura (SHOOTER; WATTS; HAYNES, 1995; KROCHMAL; KALINA, 1997b; FERM; SVANBERG, 1998; AYERS et al., 1998; BERNARD et al., 1999).

### 5.3. Aplicação dos amostradores passivos em outras áreas

#### 5.3.1 Área urbana (Salvador - BA)

Duas campanhas de campo em períodos distintos foram realizadas em alguns locais de Salvador utilizando os amostradores passivos de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>. Na primeira campanha realizada em 1999, os amostradores passivos foram expostos em diferentes períodos durante os dias 30/07 a 27/08, no Corredor da Vitória, onde foram registradas temperaturas diárias variando entre 22-25 °C e UR na faixa de 64 - 95% [figura F, apêndice 1]. Os resultados das medidas estão apresentados na figura 53 e mostram que as concentrações obtidas estão na faixa de 1,9 - 3,0 µg m<sup>-3</sup> para SO<sub>2</sub>, 14 - 21 µg m<sup>-3</sup> para NO<sub>2</sub> e 29 - 34 µg m<sup>-3</sup> para O<sub>3</sub>. Na segunda campanha, as amostragens foram realizadas durante o mês de agosto/2003 em nove bairros de Salvador onde os amostradores passivos foram expostos durante 2 períodos de 14 dias. Os dados meteorológicos obtidos durante esta campanha estão apresentados na figura G, apêndice 1. Analisando a figura 54 observa-se que foram encontrados os maiores valores para as concentrações de NO<sub>2</sub> (12 µg m<sup>-3</sup>) e de SO<sub>2</sub> (3,9 µg m<sup>-3</sup>) no Rio Vermelho, e para as concentrações de O<sub>3</sub> (37 µg m<sup>-3</sup>) no Costa Azul, um reflexo do trânsito acentuado de veículos leves e pesados nestes bairros.

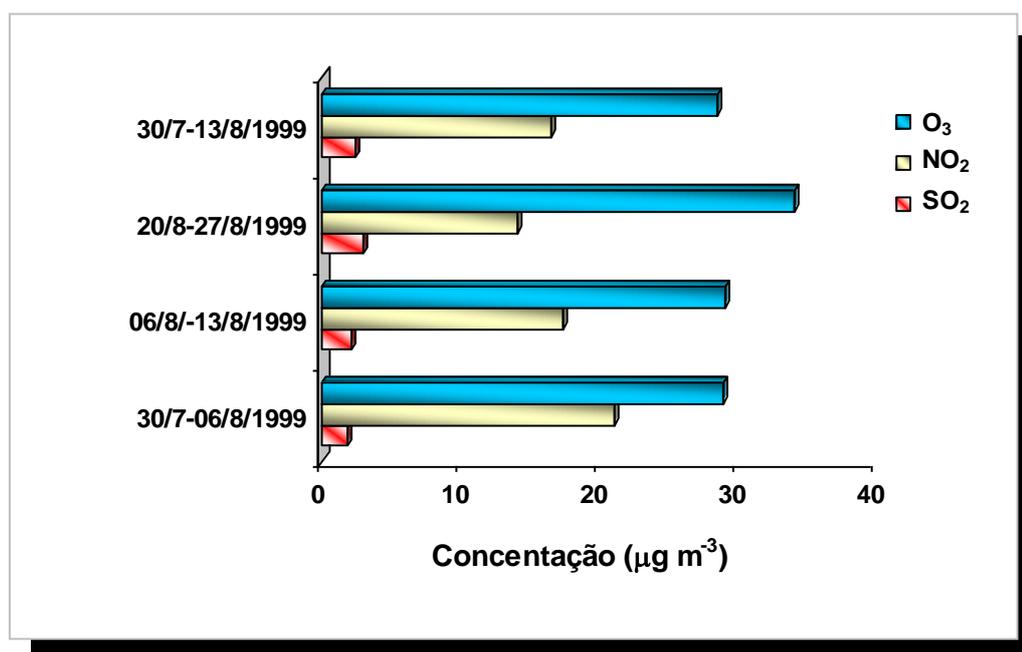
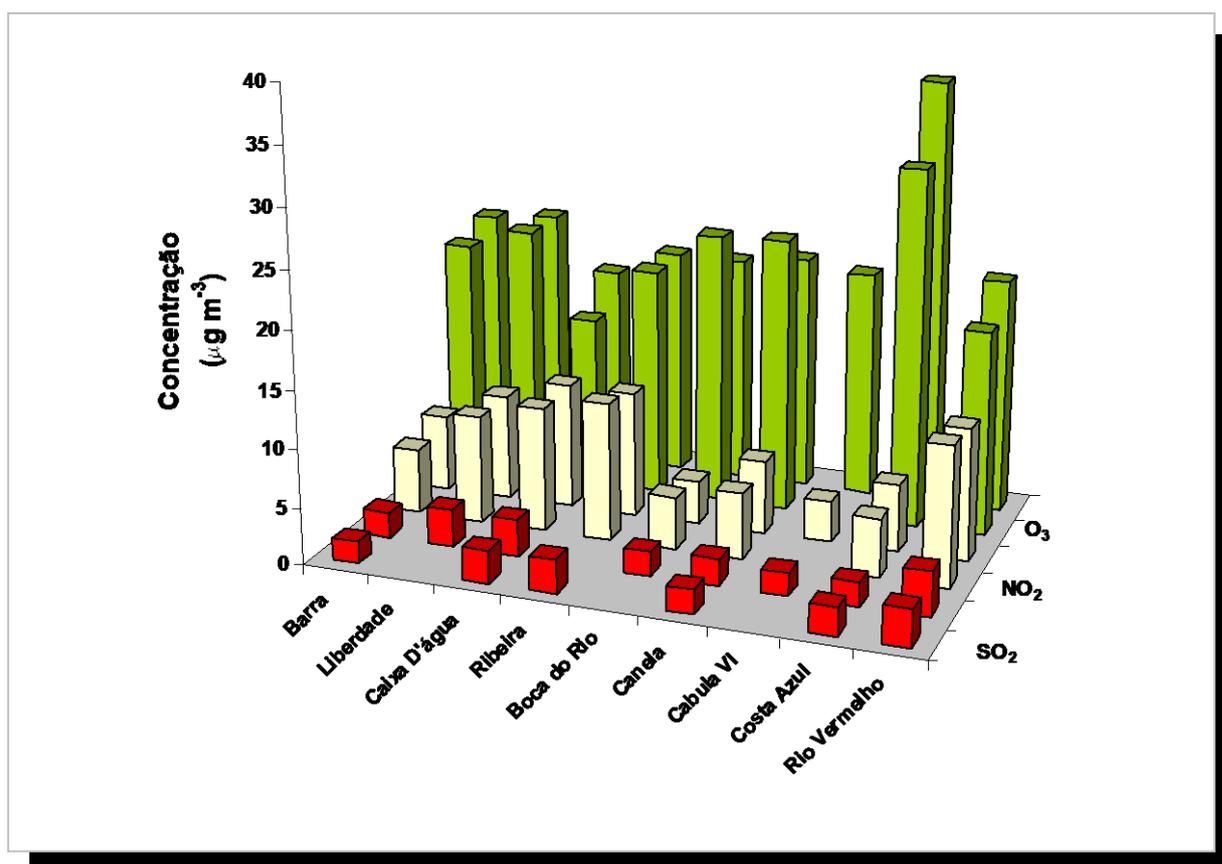


Figura 53. Concentrações médias de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> no Corredor da Vitória (Julho-Agosto/1999)

A cidade de Salvador dada a sua localização geográfica na costa atlântica, e predominância de ventos no quadrante leste (SE, E e NE), recebendo contribuições de massas de ar limpo vindas do Atlântico, encontra-se em uma situação privilegiada com relação à dispersão e remoção dos poluentes. Assim, em todos os locais onde as amostragens foram realizadas, as concentrações médias de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente (Resolução CONAMA 003/90).

Em área urbana foi possível determinar a precisão dos amostradores passivos, definida como desvio padrão relativo para os amostradores expostos simultaneamente: 4,0 – 12% na faixa de concentração de 1,8 – 3,9  $\mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{SO}_2$ , 2,3 – 15% na faixa de concentração de 3,6 – 21  $\mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{NO}_2$ , e 3,7 – 16% na faixa de concentração de 17 – 37  $\mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{O}_3$ .



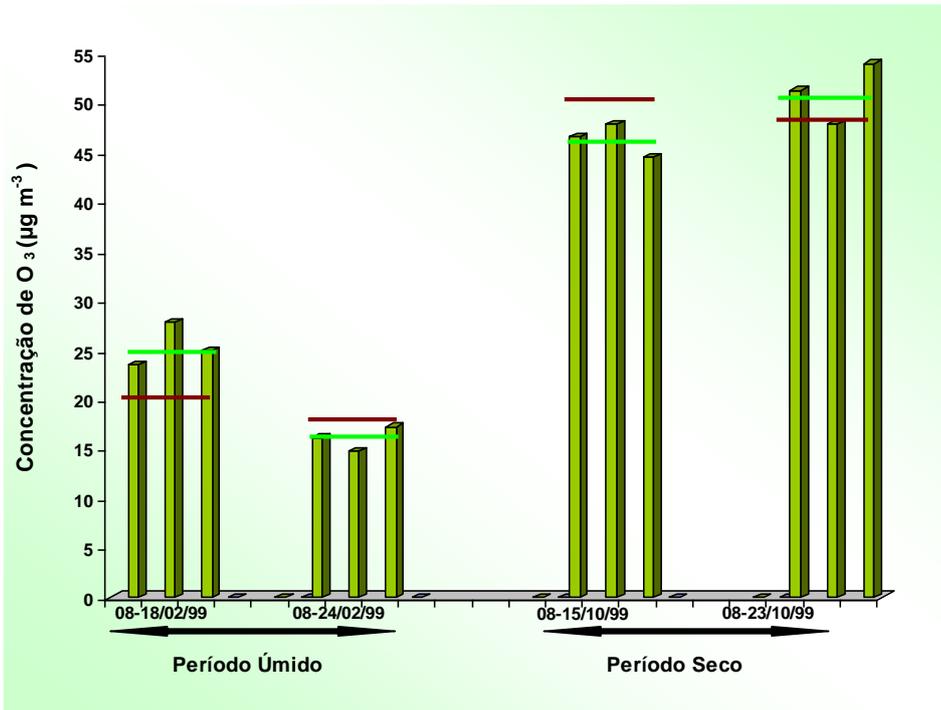
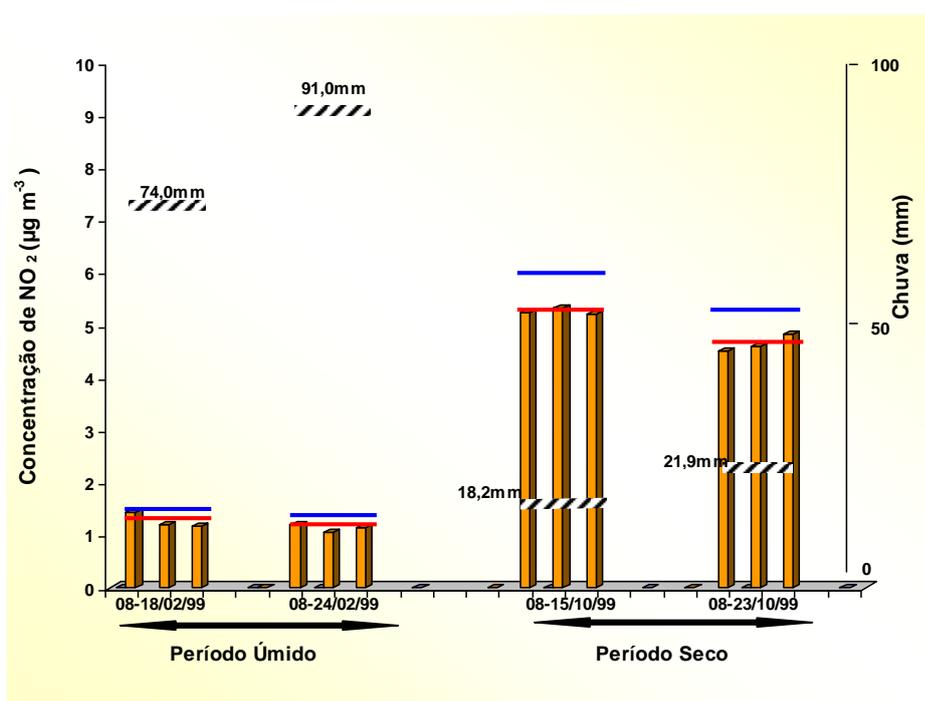
**Figura 54.** Concentrações médias de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  em bairros de Salvador-BA (Agosto/2003)

### 5.3.2. Área de floresta transformada em pasto (Estação Abracos-RO)

Os amostradores passivos de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> foram expostos em uma área de floresta transformada em pasto na fazenda Nossa Senhora Aparecida em Rondônia denominada de Estação Abracos, durante o mês de fevereiro, considerado como o início do período úmido devido às fortes chuvas que ocorrem na região Amazônica, e também no mês de outubro no período seco, onde ocorrem muitas queimadas nas áreas de floresta e pastagens.

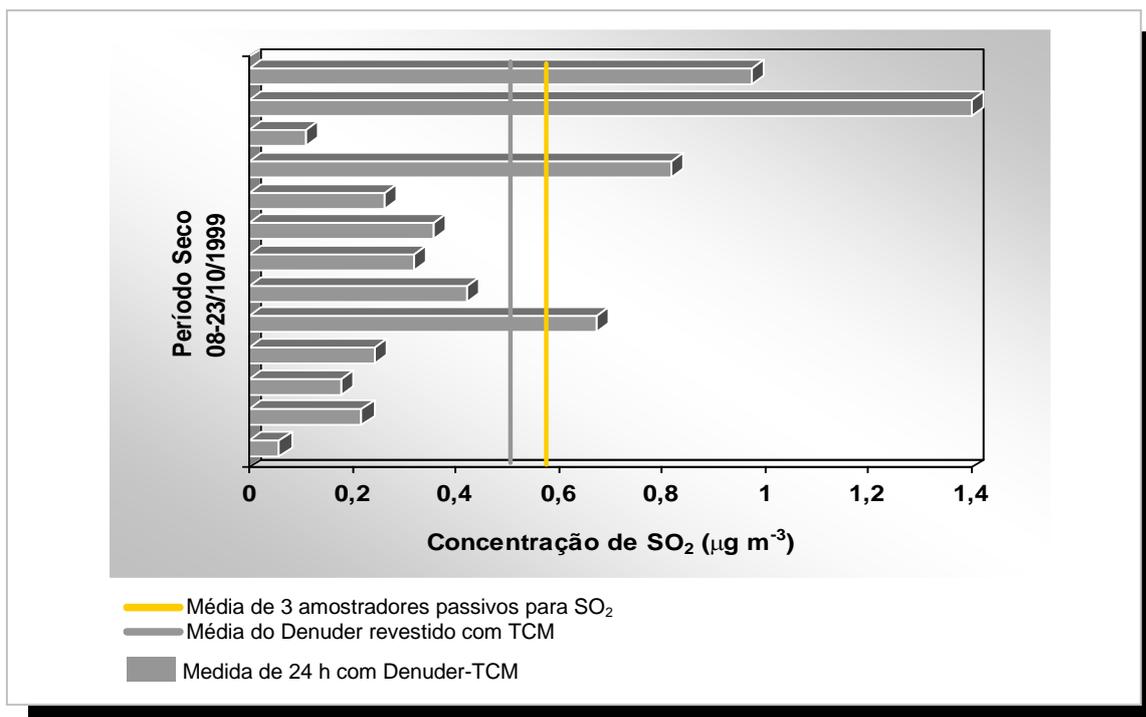
Considerando os maiores períodos de exposição (08-24/02/1999 e 08-23/10/1999), as concentrações obtidas nos períodos úmido e seco foram:  $1,1 \pm 7 \times 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$  e  $4,6 \pm 0,20 \mu\text{g m}^{-3}$  para NO<sub>2</sub>;  $16 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $51 \pm 3,1 \mu\text{g m}^{-3}$  para O<sub>3</sub>;  $<0,26 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $0,58 \pm 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$  para SO<sub>2</sub>, respectivamente. Isso significa um aumento de cerca de 4 vezes para NO<sub>2</sub> e 3 vezes para O<sub>3</sub> na estação seca como consequência das queimadas na região. Esses dados são compatíveis com aqueles encontrados através do monitoramento ativo utilizando monitores contínuos de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> (**figura 55**), e tubos *denuder* revestidos com TCM 0,1 mol L<sup>-1</sup> para SO<sub>2</sub> (**figura 56**). As concentrações nos períodos úmido e seco para O<sub>3</sub> foram encontradas na faixa de 9,8 - 37  $\mu\text{g m}^{-3}$  ( $\bar{X} = 18 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e 29 - 75  $\mu\text{g m}^{-3}$  ( $\bar{X} = 47 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e para NO<sub>2</sub> as médias foram iguais a  $1,4 \pm 0,30 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $5,1 \pm 1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ . No período seco, a faixa de concentração de SO<sub>2</sub> foi 0,10 - 1,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  ( $\bar{X} = 0,50 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

A região amazônica é uma das fontes principais naturais de COVs para a atmosfera global, com significativas emissões de hidrocarbonetos como isopreno e terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados. No período úmido, concentrações relativamente baixas de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> resultam das emissões biogênicas naturais da floresta e/ou da atividade fotoquímica nesta região. No período seco, as altas taxas de radiação solar e de produção de vapor de água favorecem uma alta reatividade química atmosférica que associadas as intensas queimadas, contribuem para o aumento das concentrações destes gases (ARTAXO et al., 2005).



- Média de um conjunto de 3 amostradores passivos para NO<sub>2</sub>
- Média do monitor contínuo de NO<sub>2</sub> (Thermo Environment, Mod. 42C) em paralelo com amostradores passivos
- Média de um conjunto de 3 amostradores passivos para O<sub>3</sub>
- Média do monitor contínuo de O<sub>3</sub> (Thermo Environment, Mod. 49C) em paralelo com amostradores passivos

**Figura 55.** Concentrações médias de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> em Abracos - Rondônia nos períodos úmido (fevereiro/1999) e seco (outubro/1999)

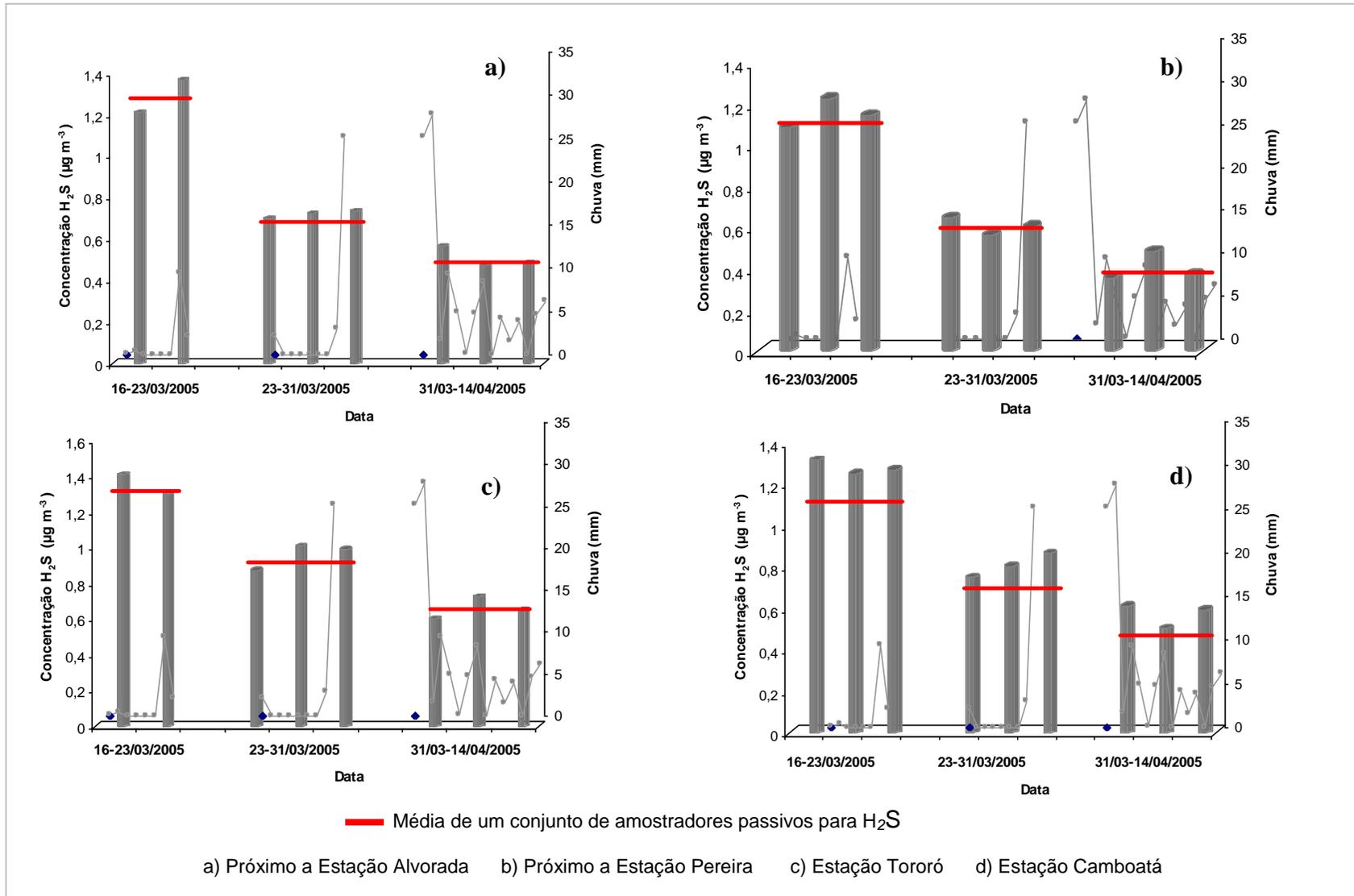


**Figura 56.** Concentrações de SO<sub>2</sub> em Abracos - Rondônia no período seco (outubro/1999)

### 5.3.3. Campo de exploração de petróleo (Buracica - BA)

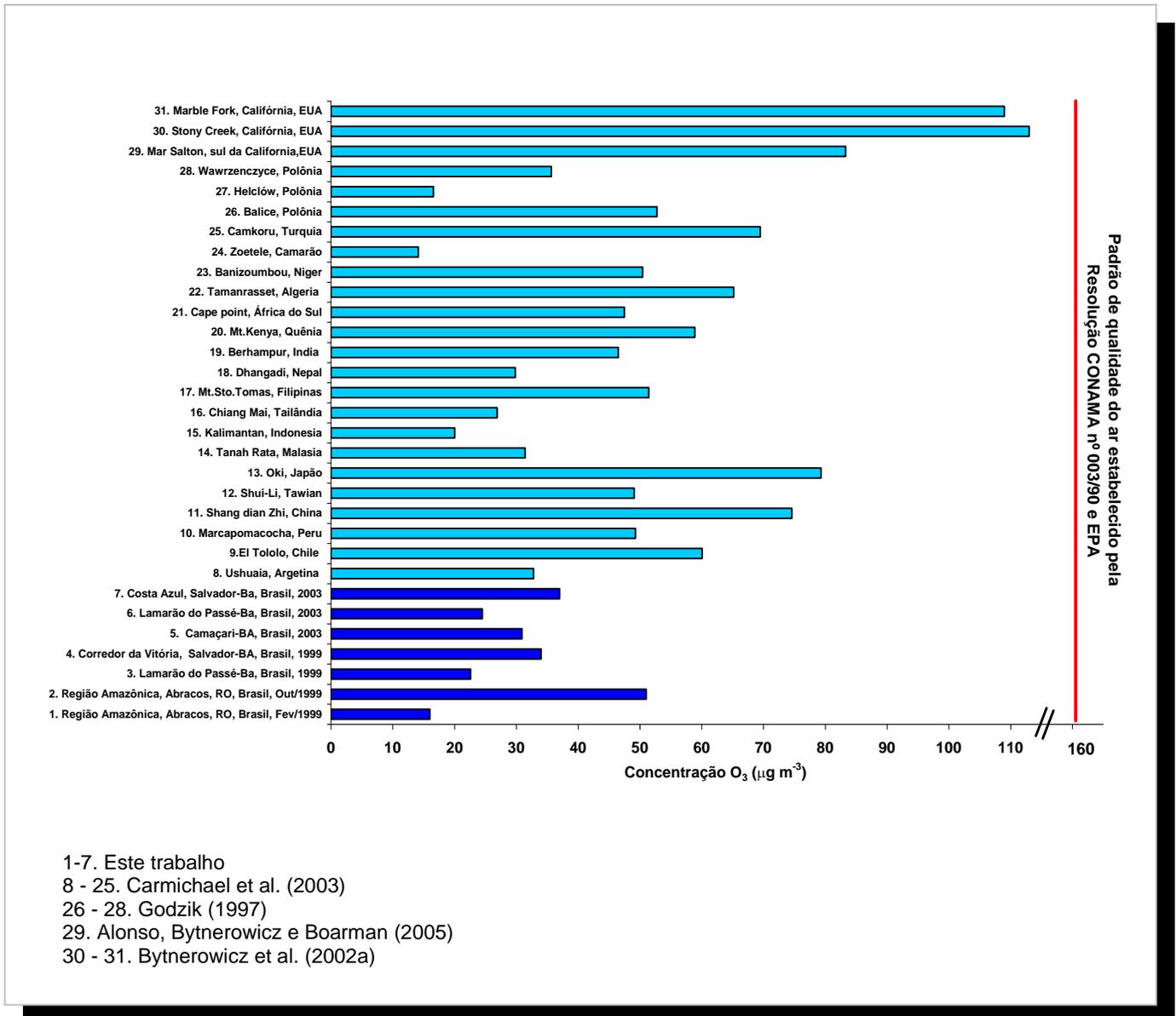
Os amostradores passivos para H<sub>2</sub>S foram expostos no período de 16/03 a 14/04/2005 durante 1 e 2 semanas em quatro pontos do campo de exploração de petróleo em Buracica. Na exploração de petróleo, é comum a contaminação de poços por bactérias anaeróbicas, as quais produzem H<sub>2</sub>S que é emitido para a atmosfera causando incômodo aos trabalhadores e as populações vizinhas que apresentaram muitas queixas com relação ao odor desagradável. As concentrações médias de H<sub>2</sub>S foram encontradas na faixa de 0,42 – 1,3 µg m<sup>-3</sup> (**figura 57**), e a precisão dos amostradores foi determinada na faixa de 5,2 – 14%.

Não foi possível realizar o monitoramento contínuo durante todo o período em que os amostradores passivos foram expostos, entretanto nos quatro dias em que o monitor contínuo de H<sub>2</sub>S foi utilizado, picos de concentração de até 13 µg m<sup>-3</sup> foram detectados, o que em termos de incômodo devido ao odor é bastante representativo, uma vez que este valor é cerca de 20 vezes maior do que o limite de percepção do odor deste gás (0,70 µg m<sup>-3</sup>).

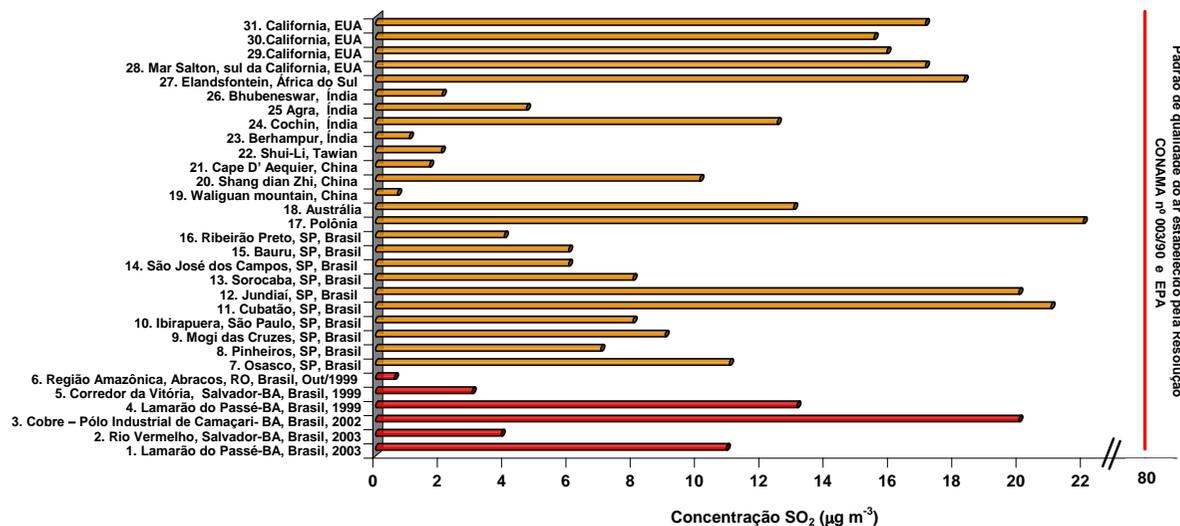


**Figura 57.** Concentrações de H<sub>2</sub>S usando amostradores passivos em 4 estações em campo de exploração de petróleo em Buracica-BA, Março-Abril/2005

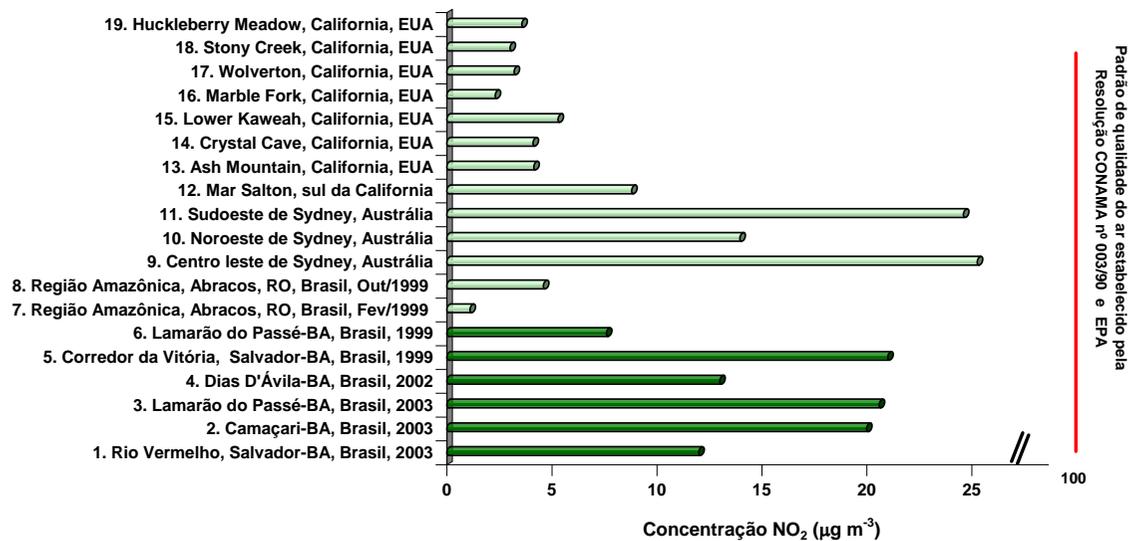
Nas **figuras 58 e 59** são feitas comparações das concentrações médias de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> medidas neste trabalho e em outros locais no Brasil e no mundo utilizando amostradores passivos.



**Figura 58.** Concentrações médias de O<sub>3</sub> em atmosferas de diferentes áreas no Brasil e no mundo medidas utilizando amostradores passivos



1 – 6. Este trabalho  
 7 – 16. CETESB (2004)  
 17. Krochmal e Kalina (1997b)  
 18. Ayres et al. (1998)  
 19 – 27. Carmichael et al. (2003)  
 28 -31. Alonso, Bytnerowicz e Boarman (2005)



1-8. Este trabalho  
 9-11. NSW Department of Health (2004)  
 12. Alonso, Bytnerowicz e Boarman (2005)  
 13-19. Bytnerowicz et al. (2002a)

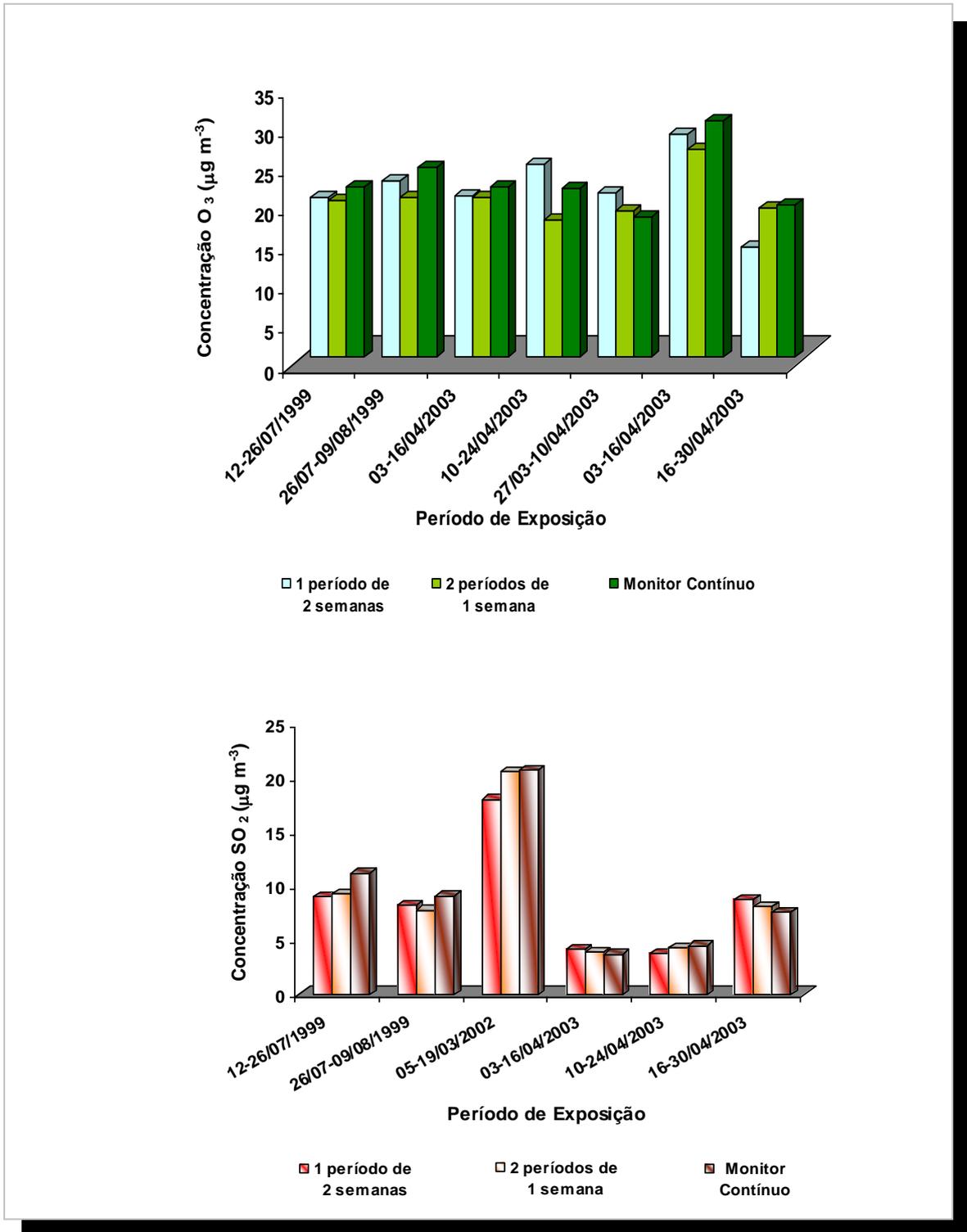
**Figura 59.** Concentrações médias de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> em atmosferas de diferentes áreas no Brasil e no mundo medidas utilizando amostradores passivos

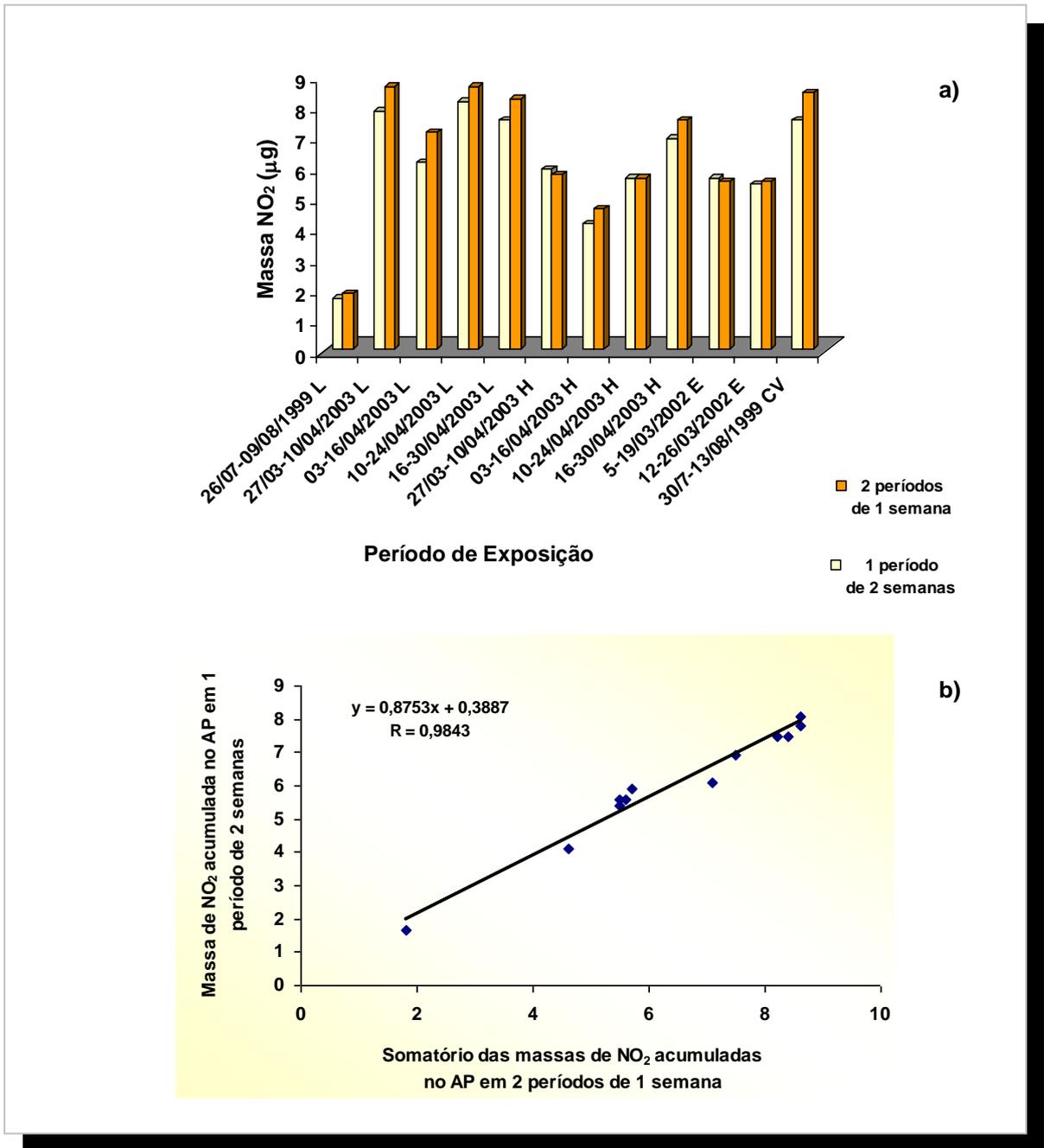
#### 5.4. Avaliação da influência do tempo de exposição no desempenho dos amostradores passivos

Para avaliar se houve influência do tempo de exposição no desempenho dos amostradores passivos para  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_3$  as massas coletadas durante períodos de exposição de duas semanas e o somatório das massas coletadas durante 2 períodos de 1 semana correspondentes foram utilizadas para calcular as respectivas concentrações desses gases na atmosfera, e estas foram comparadas com as concentrações obtidas pelos monitores contínuos em operação simultânea (**figura 60**). Em 85% das comparações entre as concentrações médias de  $\text{O}_3$  obtidas em decorrência da exposição durante 2 períodos consecutivos de 1 semana são menores do que aquelas obtidas da exposição de um período de 2 semanas. Entretanto, quando se compara as concentrações médias de  $\text{O}_3$  obtidas nestes dois períodos com as concentrações médias obtidas pelos monitores contínuos de  $\text{O}_3$  verifica-se que o erro percentual médio encontrado é muito próximo, sendo 11% para um período de exposição de 2 semanas, e 10% para 2 períodos consecutivos de 1 semana. Fazendo uma análise semelhante das concentrações médias de  $\text{SO}_2$  obtidas com os monitores contínuos e os amostradores passivos nos dois períodos de exposição, observa-se que o erro percentual médio é maior para um período de exposição de 2 semanas (14%), do que para 2 períodos consecutivos de 1 semana (9,3%).

Com os amostradores passivos para  $\text{NO}_2$  não foi possível calcular a concentração média do monitor contínuo em todos os períodos por problemas de falhas do equipamento. Assim, apenas as massas acumuladas durante um período de duas semanas de exposição foram comparadas com o somatório das massas acumuladas durante 2 períodos consecutivos de 1 semana. A **figura 61a** mostra uma série de 12 comparações feitas utilizando os amostradores passivos para  $\text{NO}_2$  em 4 estações em área de influência industrial e urbana. Em 83% das comparações realizadas as massas acumuladas nos amostradores passivos para  $\text{NO}_2$  expostos por 2 períodos consecutivos de 1 semana são maiores do que aquelas obtidas da exposição de um período de 2 semanas. Embora este fato tenha sido observado, existe uma boa correlação entre as massas coletadas utilizando estes dois períodos

de exposição (figura 61b), indicando assim que ambos os períodos são adequados para a amostragem de NO<sub>2</sub> com esse amostrador passivo.





**Figura 61.** Comparação das massas acumuladas nos amostradores passivos (AP) para NO<sub>2</sub> em dois períodos de exposição. **a)** massas de NO<sub>2</sub> acumuladas nos amostradores passivos, **b)** correlação entre as massas acumuladas nos amostradores passivos para NO<sub>2</sub> expostos durante um período de 2 semanas e 2 períodos de 1 semana em quatro diferentes estações

(L- estação Lamarão; H- estação Hospital; CV- Corredor da Vitória; E- Estação Escola)

## 5.5. Determinação da capacidade dos amostradores passivos

Baseado na quantidade de cada reagente usado para impregnação dos filtros nos amostradores passivos, e considerando a estequiometria de cada reação envolvendo o reagente absorvedor e o gás coletado foi determinado a capacidade dos amostradores desenvolvidos neste trabalho estimada como 95  $\mu\text{g SO}_2$ , 3450  $\mu\text{g NO}_2$ , 1080  $\mu\text{g O}_3$  e 280,5  $\mu\text{g de H}_2\text{S}$ . Substituindo estes valores na equação (67) como a massa de cada gás coletada no filtro impregnado, e considerando a temperatura ambiente de 25 °C e período de exposição de 1 semana, verifica-se que é possível utilizar estes amostradores inclusive em ambientes de trabalho, uma vez que eles poderiam ser expostos em atmosferas contendo as seguintes concentrações máximas: 0,48  $\text{mg m}^{-3}$  de  $\text{SO}_2$ , 14,9  $\text{mg m}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ , 4,2  $\text{mg m}^{-3}$  de  $\text{O}_3$  e 1,1  $\text{mg m}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 5.6. Determinação da taxa de amostragem

Como discutido no item referente ao princípio de funcionamento dos amostradores passivos, a variação da taxa de amostragem do componente atmosférico de interesse pode causar erros no uso desse tipo de amostrador. Entre os parâmetros que influenciam a taxa de amostragem e que não são passíveis de controle em campo está a temperatura, umidade relativa e velocidade do ar. Por esse motivo foi feita uma comparação entre a taxa de amostragem teórica e experimental (**tabela 38**).

Os valores teóricos de taxa de amostragem (SR) foram calculados através da equação (112), considerando-se as dimensões do amostrador passivo ( $L = 0,012$  m e  $A = 34,62 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>), e o coeficiente de difusão determinado utilizando-se a equação (102) [p. 124], para a temperatura de 298 K e pressão de 1 atm.

$$SR = \frac{D \cdot A}{L} \quad (112)$$

A taxa de amostragem experimental de cada amostrador passivo foi determinada utilizando-se a equação (68), e os valores encontrados estão apresentados na **tabela 39**.

$$SR = \frac{m}{C \cdot t} \quad (68)$$

**Tabela 38. Valores de taxa de amostragem dos amostradores passivos para SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S**

Amostrador Passivo	Taxa de Amostragem Teórica (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Taxa de Amostragem Experimental Média (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Erro (%)
SO <sub>2</sub>	1,19 .10 <sup>-3</sup>	1,13.10 <sup>-3</sup>	5,0
NO <sub>2</sub>	1,38 .10 <sup>-3</sup>	1,30.10 <sup>-3</sup>	5,8
O <sub>3</sub>	1,55 .10 <sup>-3</sup>	1,41.10 <sup>-3</sup>	9,0
H <sub>2</sub> S	1,46 .10 <sup>-3</sup>	1,39.10 <sup>-3</sup>	5,5

Comparando os valores teóricos e os experimentais médios da taxa de amostragem para cada tipo de amostrador passivo, observa-se que as diferenças entre estes valores são pequenas (5 - 9%), o que pode indicar interferência muito pequena dos parâmetros meteorológicos no desempenho dos amostradores desenvolvidos. Assim, é possível utilizar o valor da taxa de amostragem experimental para calcular as concentrações do gás de interesse simplificando-se os cálculos, com o uso da equação (68).

Tabela 39. Valores de taxa de amostragem experimental dos amostradores passivos para SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S

continua

Local/ Período de Amostragem	O <sub>3</sub>						
	Concentração <sup>a</sup> (μg m <sup>-3</sup> )	Massa <sup>b</sup> (μg)	Tempo de Exposição (h)	Taxa de amostragem (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	UR (%)	Velocidade (m s <sup>-1</sup> )
<b>Lamarão do Passe – BA</b>							
12-19/07/1999	21,3	5,0	170,2	1,38.10 <sup>-3</sup>	23,4	95,4	2,3
19-26/07/1999	22,5	5,1	163,5	1,39.10 <sup>-3</sup>	24,1	91,7	2,7
26/07-02/08/1999	22,4	4,8	167,9	1,28.10 <sup>-3</sup>	22,7	94,2	2,4
02-09/08/1999	26,1	5,5	167,4	1,26.10 <sup>-3</sup>	22,5	96,0	2,8
12-26/07/1999	21,7	10,3	334,0	1,42.10 <sup>-3</sup>	23,6	94,3	2,4
26/07-09/08/1999	24,2	11,2	335,3	1,38.10 <sup>-3</sup>	22,6	94,8	2,6
12/07-02/08/1999	22,0	15,0	504,0	1,39.10 <sup>-3</sup>	23,3	94,1	2,4
12/07-09/08/1999	23,2	20,5	669,4	1,19.10 <sup>-3</sup>	23,1	94,6	2,5
27/03-03/04/2003	18,4	3,8	167,3	1,23.10 <sup>-3</sup>	26,2	94,3	1,0
03-10/04/2003	22,1	5,4	168,3	1,45.10 <sup>-3</sup>	27,2	85,9	1,3
10-16/04/2003	21,2	4,2	142,7	1,39.10 <sup>-3</sup>	26,9	89,9	1,9
16-24/04/2003	19,4	4,3	191,3	1,16.10 <sup>-3</sup>	25,4	93,4	1,5
03-16/04/2003	21,7	9,7	311,0	1,44.10 <sup>-3</sup>	27,1	87,8	1,6
10-24/04/2003	21,6	11,9	334,7	1,65.10 <sup>-3</sup>	26,0	92,0	1,7
27/03-16/04/2003	20,5	14,2	479,2	1,44.10 <sup>-3</sup>	26,8	90,1	1,4
03-24/04/2003	21,6	13,1	503,0	1,21.10 <sup>-3</sup>	26,5	89,7	1,5
27/03-24/04/2003	21,1	19,0	671,2	1,34.10 <sup>-3</sup>	26,3	91,4	1,4
<b>Hospital - Camaçari- BA</b>							
27/03-03/04/2003	11,8	3,6	169,3	1,80.10 <sup>-3</sup>	26,6	94,4	1,7
03-10/04/2003	23,5	6,2	169,8	1,56.10 <sup>-3</sup>	27,4	92,3	1,7
10-16/04/2003	35,8	6,1	139,8	1,22.10 <sup>-3</sup>	27,1	95,1	1,7
16-24/04/2003	21,7	5,8	190,8	1,40.10 <sup>-3</sup>	25,9	97,0	1,8
24-30/04/2003	16,1	3,7	144,0	1,60.10 <sup>-3</sup>	26,3	96,0	1,4
27/03-10/04/2003	17,8	11,0	339,5	1,82.10 <sup>-3</sup>	27,4	94,9	1,7
03-16/04/2003	30,1	13,2	309,9	1,41.10 <sup>-3</sup>	27,3	93,5	1,7
27/03-16/04/2003	23,3	14,9	479,5	1,34.10 <sup>-3</sup>	27,0	94,9	1,7
27/03-24/04/2003	22,8	21,1	695,7	1,33.10 <sup>-3</sup>	26,8	94,8	1,8
<b>Média</b>				<b>1,41.10<sup>-3</sup> ± 1,66.10<sup>-4</sup></b>			

continua

Local/ Período de Amostragem	NO <sub>2</sub>						
	Concentração <sup>a</sup> (µg m <sup>-3</sup> )	Massa <sup>b</sup> (µg)	Tempo de Exposição (h)	Taxa de amostragem (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	UR (%)	Velocidade (m s <sup>-1</sup> )
<b>Lamarão do Passe – BA</b>							
19-26/07/1999	8,0	1,6	163,4	1,22.10 <sup>-3</sup>	24,1	91,7	2,7
26/07-02/08/1999	4,4	1,0	167,8	1,29.10 <sup>-3</sup>	22,7	94,2	2,4
02-09/08/1999	3,0	0,8	167,7	1,59.10 <sup>-3</sup>	22,5	96,0	2,8
12-26/07/1999	4,5	1,8	333,9	1,20.10 <sup>-3</sup>	23,6	94,3	2,4
26/07-09/08/1999	3,7	1,7	334,5	1,37.10 <sup>-3</sup>	22,6	94,8	2,6
27/03-03/04/2003	19,5	4,7	167,7	1,44.10 <sup>-3</sup>	26,2	94,3	1,0
03-10/04/2003	18,1	3,9	168,3	1,27.10 <sup>-3</sup>	27,2	85,9	1,3
10-16/04/2003	15,8	3,2	142,7	1,41.10 <sup>-3</sup>	26,9	89,9	1,9
27/03-10/04/2003	18,9	7,8	336,3	1,22.10 <sup>-3</sup>	26,7	90,1	1,1
03-16/04/2003	17,2	6,1	311,3	1,15.10 <sup>-3</sup>	27,1	87,8	1,6
27/03-16/04/2003	18,1	11,6	479,5	1,34.10 <sup>-3</sup>	26,8	90,1	1,4
<b>Escola – Dias D'Ávila- BA</b>							
5-12/03/2002	13,4	2,6	166,2	1,17.10 <sup>-3</sup>	30,6	78,1	1,5
12-19/03/2002	15,5	2,9	167,5	1,12.10 <sup>-3</sup>	30,8	78,7	1,6
19-26/03/2002	13,1	2,6	167,0	1,19.10 <sup>-3</sup>	30,9	80,4	1,5
05-19/03/2002	14,8	5,6	330,0	1,15.10 <sup>-3</sup>	30,8	78,6	1,5
12-26/03/2002	14,2	5,4	331,8	1,15.10 <sup>-3</sup>	30,8	79,5	1,5
<b>Hospital - Camaçari- BA</b>							
27/03-03/04/2003	11,2	3,1	169,3	1,64.10 <sup>-3</sup>	26,6	94,4	1,7
03-10/04/2003	13,3	2,6	170,8	1,15.10 <sup>-3</sup>	27,4	92,3	1,7
24-30/04/2003	17,4	3,9	144,0	1,54.10 <sup>-3</sup>	26,3	96,0	1,4
27/03-10/04/2003	12,2	5,9	339,5	1,42.10 <sup>-3</sup>	27,4	94,9	1,7
<b>Média</b>				<b>1,30. 10<sup>-3</sup> ± 1,60.10<sup>-4</sup></b>			

continua

Local/Área/ Período de Amostragem	SO <sub>2</sub>						
	Concentração <sup>a</sup> (µg m <sup>-3</sup> )	Massa <sup>b</sup> (µg)	Tempo de Exposição (h)	Taxa de amostragem (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	UR (%)	Velocidade (m s <sup>-1</sup> )
<b>Lamarão do Passe – BA/ Área de Influência Industrial</b>							
12-19/07/1999	7,8	1,3	170,3	9,79.10 <sup>-4</sup>	23,4	95,4	2,3
19-26/07/1999	17,5	2,6	163,5	9,07.10 <sup>-4</sup>	24,1	91,7	2,7
26/07-02/08/1999	7,8	1,5	167,9	1,14.10 <sup>-3</sup>	22,7	94,2	2,4
02-09/08/1999	12,0	1,7	167,4	8,85.10 <sup>-4</sup>	22,5	96,0	2,8
12-26/07/1999	11,2	3,8	334,0	1,02.10 <sup>-3</sup>	23,6	94,3	2,4
26/07-09/08/1999	9,1	3,4	335,3	1,11.10 <sup>-3</sup>	22,6	94,8	2,6
12/07-02/08/1999	10,3	5,4	501,9	1,13.10 <sup>-3</sup>	23,3	94,1	2,4
12/07-09/08/1999	10,5	7,0	669,8	1,04.10 <sup>-3</sup>	23,1	94,6	2,5
03-10/04/2003	6,3	1,0	164,5	9,65. 10 <sup>-4</sup>	27,2	85,9	1,3
10-16/04/2003	2,5	0,5	142,7	1,40.10 <sup>-3</sup>	26,9	89,9	1,9
16-24/04/2003	6,1	1,3	191,3	1,11.10 <sup>-3</sup>	25,4	93,4	1,5
03-16/04/2003	3,7	1,7	311,3	1,48.10 <sup>-3</sup>	27,1	87,8	1,6
10-24/04/2003	4,5	1,6	334,7	1,06.10 <sup>-3</sup>	26,0	92,0	1,7
16-30/04/2003	7,6	3,6	335,2	1,41.10 <sup>-3</sup>	25,6	93,4	1,6
03-30/04/2003	6,7	4,5	648,2	1,04.10 <sup>-3</sup>	27,0	94,9	1,4
<b>Cobre – Pólo Industrial de Camaçari- BA</b>							
5-12/03/2002	23	4,3	171,5	1,09.10 <sup>-3</sup>	30,6	78,1	1,5
12-19/03/2002	17,5	4,4	169,6	1,48.10 <sup>-3</sup>	30,8	78,7	1,6
05-19/03/2002	20,7	7,6	336,3	1,09.10 <sup>-3</sup>	30,8	78,6	1,5
<b>Média</b>				<b>1,13.10<sup>-3</sup> ± 1,87.10<sup>-4</sup></b>			

conclusão

Local/ Período de Amostragem	H <sub>2</sub> S						
	Concentração <sup>a</sup> (µg m <sup>-3</sup> )	Massa <sup>b</sup> (µg)	Tempo de Exposição (h)	Taxa de amostragem (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	UR (%)	Velocidade (m s <sup>-1</sup> )
<b>Cobre – Pólo Industrial de Camaçari- BA</b>							
5-12/03/2002	1,7	0,48	171,5	1,65.10 <sup>-3</sup>	30,6	78,1	1,5
12-19/03/2002	3,3	0,71	169,0	1,27.10 <sup>-3</sup>	30,8	78,7	1,6
05-19/03/2002	2,5	1,0	336,1	1,21.10 <sup>-3</sup>	30,8	78,6	1,5
<b>Gravatá - Camaçari- BA</b>							
10-16/04/2003	1,8	0,32	149,7	1,19.10 <sup>-3</sup>	27,1	95,1	1,0
16-24/04/2003	0,7	0,24	186,5	1,83.10 <sup>-3</sup>	25,9	97,0	1,3
24-30/04/2003	0,6	0,12	143,5	1,44.10 <sup>-3</sup>	26,3	96,0	1,0
10-24/04/2003	1,3	0,49	336,7	1,12.10 <sup>-3</sup>	26,4	96,2	1,1
<b>Média</b>				<b>1,39.10<sup>-3</sup> ± 2,65.10<sup>-4</sup></b>			

- a- Concentração média do monitor contínuo  
b- Massa acumulada no amostrador passivo

## 6. CONCLUSÕES

- Os amostradores passivos desenvolvidos e validados neste trabalho mostraram adequado desempenho quando expostos durante diferentes períodos em áreas com influência industrial, urbana, de floresta transformada em pasto e em campo de exploração de petróleo.
- A exatidão média das medidas com os amostradores passivos determinada por comparação com medidas simultâneas paralelas realizadas com monitores contínuos e tubos de difusão (denuder) está dentro do limite recomendado pela União Européia de  $\pm 25\%$  para este tipo de dispositivo de amostragem e variou de 10 a 19%.
- A precisão das medidas realizadas com conjuntos de 3 ou 4 amostradores passivos encontra-se abaixo do valor máximo de 20% citado na literatura, e variou de 2,4 a 12% na faixa de concentração de  $0,58 - 20 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{SO}_2$ , de 2,0 a 15% na faixa de concentração de  $1,1 - 21 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{NO}_2$ , de 2,5 a 16% na faixa de concentração de  $14 - 51 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{O}_3$ , e 5,2 – 15% na faixa de concentração de  $0,40 - 3,0 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{H}_2\text{S}$ .
- O limite de detecção dos amostradores passivos é mais baixo para períodos de amostragem mais longos:  $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$   $\text{SO}_2$ ,  $0,06 \mu\text{g m}^{-3}$   $\text{NO}_2$  e  $0,29 \mu\text{g m}^{-3}$   $\text{O}_3$  para um mês de exposição. Para  $\text{H}_2\text{S}$  o limite de detecção é  $0,29 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$ , considerando-se respectivamente períodos de 1 e 2 semanas.
- O amostrador passivo desenvolvido para  $\text{SO}_2$  mostrou-se capaz de medir concentrações muito baixas como as encontradas na região Amazônica ( $0,58 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e bem mais altas como as determinadas na Estação do Cobre no Pólo Industrial de Camaçari ( $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ). O mesmo pode-se concluir para o amostrador passivo de  $\text{NO}_2$  ( $1,1 \mu\text{g m}^{-3}$  na região Amazônica e  $\approx 21 \mu\text{g m}^{-3}$  na Estação Lamarão no Pólo Industrial de Camaçari e em área urbana de tráfego intenso).

- A taxa de amostragem experimental é muito próxima à teórica, diferindo em média de 5 a 9%, o que indica pequena interferência de parâmetros meteorológicos sobre o modelo do amostrador passivo usado para os diferentes gases traços atmosféricos.

## REFERÊNCIAS

1. ALLEGRINI, I.; DE SANTIS, F.; DI PALO, V.; FEBO, A.; PERRINO, C.; POSSANZINI, M. Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. **Science of the Total Environment**, v. 67, p. 1-16, 1987.
2. ALONSO, R.; BYTNEROWICZ, A.; BOARMAN, W. I. Atmospheric dry deposition in the vicinity of the Salton Sea, California—I: Air pollution and deposition in a desert. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4671–4679, 2005.
3. ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; ANDREAE, T. W.; HARRISS, R. C. Formic and acetic acid over the central Amazon region. **Journal of Geophysical Research**, v. 93, p. 1616-1624, 1988.
4. ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. **Science**, v. 76, p. 1052-1058, 1997.
5. ANDREAE, M. O.; JAESCHKE, W. A. Exchange of sulphur between biosphere and atmosphere over temperate and tropical regions. *Sulphur Cycling on the Continents*, p. 27-60, 1992.
6. ANKERSMIT, A. H.; TENNENT, N. H.; WATTS, S. F. Hydrogen sulfide and carbonyl sulfide in the museum environment – Part 1. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 695-707, 2005.
7. ARTAXO P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; PROCÓPIO, A. S. RIZZO, L. C. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 185-196. 2005.
8. ASTM D 1605-60 - Standard Recommended Practices for Sampling Atmospheres for Analysis of Gases and Vapours. American National Standards Institute, 1973.
9. ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2063-2101, 2000.

10. AXELROD, H. D.; CARY, J. H.; BONELLI, J. E.; LODGE JR., J. P. Fluorescence determination of sub-parts per billion hydrogen sulfide in the atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 13, p. 1856-1858, 1969.
11. AYERS, G. P.; GRAS, J. L. Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air. **Nature**, v. 353, p. 834-835, 1991.
12. AYERS, G. P.; KEYWOOD, M. D.; GILLETT, R.; MANINS, P. C.; MALFROY, H.; BARDSLEY, T. Validation of passive diffusion samplers for SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 12, p. 3587-3592, 1998.
13. BAIRD, C. **Química ambiental**. 2<sup>a</sup> ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
14. BALASUBRAMANIAN, N.; KUMAR, B. S. M. Extraction - Spectrophotometric determination of hydrogen sulphide. **Analyst**, v. 115, p. 859-863, 1990.
15. BALDOCCHI, D.; GUENTHER, A.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; ZIMMERMAN, P.; LAMB, B.; WESTBERGH, H. The fluxes and air chemistry of isoprene above a deciduous hardwood forest. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 350, p. 279-296, 1995.
16. BALLESTA, P. P.; FERRADÁS, E. G.; AZNAR, A. M. Simultaneous passive sampling of volatile organic compounds. **Chemosphere**, v. 25, n. 12, p. 1797-1809, 1992.
17. BATTERMAN, S.; HATZIVASILIS, G.; JIA, C. Concentrations and emissions of gasoline and other vapors from residential vehicle garages. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 1828 - 1844, 2006.
18. BEGEROW, J.; JERMANN, E.; KELES, T.; RANFT, U.; DUNEMANN, L. Passive sampling for volatile organic compounds (VOCs) in air at environmentally relevant concentration levels. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, n. 6, p. 549-554, 1995.
19. BEILKE, S.; GRAVENHORST, G. Heterogeneous SO<sub>2</sub>-oxidation in the droplet phase. **Atmospheric Environment**, v. 12, n. 231-239, 1978.
20. BELL, S.; ASHENDEN, T. W. Spatial and temporal variation in nitrogen dioxide pollution adjacent to rural roads. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 95, p. 87-98, 1997.

21. BERETTA, M. **Adequação de protocolo analítico para hidrocarbonetos petrogênicos na atmosfera do Recôncavo Baiano**. 2000. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
22. BEREZKIN, V. G.; DRUGOV, Y. S. Gas chromatography in air pollution analysis. **Journal of Chromatography Library**, 49, Germany: Elsevier, 1991.
23. BERNARD, N. L.; GERBER, M. J.; ASTRE, C. M.; SAINTOT, M. J. Ozone measurement with passive samplers: Validation and use for ozone pollution assessment in Montpellier, France. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 217-222, 1999.
24. BERTONI, G.; CANEPARI, S.; ROTATORI, M.; FRATARCANGELI, R.; LIBERTI, A. Evaluation tests and applications of a double-layer tube-type passive sampler. **Journal of Chromatography**, v. 522, n. 285-294, 1990.
25. BEVERIDGE, J. L., DUNCAN, H. J. Quantitative sampling of trace organic vapours by gas syringe and porous polymer adsorbent methods. A comparative study using naphthalene as a reference substance. **Analytical Letters**, v. 14, n. A9, p. 689 - 705, 1981.
26. BLEHM, K. D.; MCCAMMOM JR., C. S.; TESSARI, J. D.; AARONSON, M. J. Investigation of solid-phase ozonolysis reactions for use in a personal sampling method for ozone. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 47, n. 6, p. 331-338, 1986.
27. BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. **Fundamentals of air pollution**. 3<sup>rd</sup> ed. USA: Academic Press, 1994.
28. BOWER, J. S; LAMPERT, J. E; STEVENSON, K. J.; ATKINS, D. H. F.; LAW, D. V. A diffusion tube survey of NO<sub>2</sub> levels in urban areas of the U.K. **Atmospheric Environment**, v. 25B, n. 2, p. 255-265, 1991.
29. BOYCE, S. D.; HOFFMANN, M. R., Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 4740, 1984.
30. BRANDT, C.; VAN ELDIK, R. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 119-190, 1995.

31. BRASIL. Norma Regulamentadora nº 15. Atividades e operações insalubres. Aprovada pela Portaria 3214, 08 jun. 1978. Disponível em: [http://www.mte.gov.br/legislacao/normas\\_regulamentadoras/nr\\_15.pdf](http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf). Acesso em: 10 dez. 2006.
32. BRASIL. Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 02 set. 1981. Acesso em: 10 dez. 2006.
33. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 005, de 15 de junho de 1989. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1989. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 10 dez. 2006.
34. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 10 dez. 2006.
35. BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmospheric chemistry and global change**. New York: Oxford University Press, 1999.
36. BRAUER, M.; BROOK, J. R. Personal and fixed-site ozone measurements with a passive sampler. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 45, p. 529-537, 1995.
37. BROWN, R. H.; HARVEY, R. P.; PURNELL, C. J.; SAUNDERS, K. J. A diffusive sampler evaluation protocol. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 2, p. 67-75, 1984.
38. BROWN, R. H. The use of diffusive samplers to assess local air pollution problems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 1423-1425, 1995.
39. BROWN, R. H. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, p. 1-9, 2000.
40. BUDD, M. S.; BEWICK, H. A. Photometric determination of sulfide and reducible sulfur in alkalies. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 1536-1540, 1952.

41. BUSH, T.; SMITH, S.; STEVENSON, K.; MOORCROFT, S. Validation of nitrogen dioxide diffusion tube methodology in the UK. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 289-296, 2001.
42. BYTNEROWICZ, A.; GODZIK, B.; FRACZEK, W.; GRODZINSKA, K.; KRYWULT, M.; BADEA, O.; BARANCOK, P.; BLUM, O.; CERNY, M.; GODZIK, S.; MANKOVSKA, B.; MANNING, W.; MORAVCIK, P.; MUSSELMAN, R.; OSZLANYI, J.; POSTELNICU, D.; SZDZUJ, J.; VARSAVOVA, M.; ZOTA, M. Distribution of ozone and other air pollutants in forests of the Carpathian Mountains in central Europe. **Environmental Pollution**, v. 116, p. 3-25, 2002a.
43. BYTNEROWICZ, A.; TAUSZ, M.; ALONSO, R.; JONES, D.; JOHNSON, R.; GRULKE, N. Summer-time distribution of air pollutants in Sequoia National Park, California. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 187-203, 2002b.
44. CADOFF, B. C.; HODGESON, J. Passive sampler for ambient levels of nitrogen dioxide. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 2083-2085, 1983.
45. CALVERT, G. J.; SU, F.; BOTTENHEIM, J. W.; STRAUSZ, O. P. Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 197-226, 1978.
46. CAMEL, V.; CAUDE, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. **Journal of Chromatography, A**, v. 710, p. 3-19, 1995.
47. CAMPBELL, G. W.; STEDMAN, J. R.; STEVENSON, K. A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes, July-December 1991. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 3, p. 477-486, 1994.
48. CAMPOS, V. P. **Especiação inorgânica de enxofre, nitrogênio e cloro na precipitação seca e úmida no Recôncavo Baiano**. 1995. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
49. CAO, X.-L.; HEWITT, C. N. Application of passive samplers to the monitoring of low concentration organic vapours in indoor and ambient air: a review. **Environmental Technology**, v. 12, p. 1055-1062, 1991.
50. CAO, X.-L.; HEWITT, C. N. Evaluation of Tenax-GR adsorbent for the passive sampling of volatile organic compounds at low concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 27A, p. 1865-1872, 1993.

51. CAO, X.-L.; HEWITT, C. N. Build-up of artifacts on adsorbents during storage and its effect on passive sampling and gas chromatography-flame ionization detection of low concentrations of volatile organic compounds in air. **Journal of Chromatography, A**, v. 688, p. 368-374, 1994a.
52. CAO, X.-L., HEWITT, C. N. Study of the degradation by ozone of adsorbents and of hydrocarbons adsorbed during the passive sampling of air. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 757-762, 1994b.
53. CARMICHAEL, G. R.; FERM, M.; THONGBOONCHOO, N.; WOO, J.-H.; CHAN, L. Y.; MURANO, K.; VIET, P. H.; MOSSBERG, C.; BALA, R.; BOONJAWAT, J.; UPATUM, P.; MOHAN, M.; ADHIKARY, S. P.; SHRESTHA, A. B.; PIENAAR, J. J.; BRUNKE, E. B.; CHEN, T.; JIE, T.; GUOAN, D.; PENG, L. C.; DHIHARTO, S.; HARJANTO, H.; JOSE, A. M.; KIMANI, W.; KIROUANE, A.; LACAUX, J.-P.; RICHARD, S.; BARTUREN, O.; CERDA, J. C.; ATHAYDE, A.; TAVARES, T.; COTRINA, J. S.; BILICI, E. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa and South America using passive samplers. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 1293-1308, 2003.
54. CEN TC264/WG11 - Comité Européen de Normalisation. **Ambient air quality - Diffusive samplers for the determination of gases or vapours - Requirements and test methods**. Brussels, 1998.
55. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Estudo do comportamento do ozônio na região metropolitana de São Paulo**, São Paulo, 2000. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>. Acesso em: 20 dez. 2006
56. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2004. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>. Acesso em: 20 dez. 2006.
57. CETREL – Empresa de Proteção Ambiental. **Relatório Anual da Rede de Monitoramento do Ar**, Salvador, 2002.
58. CHARLSON, R. J.; LOVELOCK, J. E.; ANDREAE, M. O.; WARREN, S. G. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. **Nature**, v. 326, p. 655-661, 1987.

59. COHEN, M. A.; RYAN, P. B.; YANAGISAWA, Y. The validation of a passive sampler for indoor and outdoor concentrations of volatile organic compounds. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 40, p. 993-997, 1990.
60. COOPER, D. J.; SALTZMAN, E. S. Measurements of atmospheric dimethylsulfide, hydrogen sulfide, and carbon disulfide during GTE/CITE 3. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. D12, p. 23397-23409, 1993.
61. COSTA, A. M. **Ácidos fortes, amônia e seus sais na atmosfera da Amazônia**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
62. COX, R. M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>: a review and some case studies. **Environmental Pollution**, v. 126, p. 301-311, 2003.
63. COX, R. M.; MALCOLM, J. W. Passive ozone monitoring for forest health assessment. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 116, p. 339-344, 1999.
64. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.
65. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P.; SILVA, A. M. C.; TAVARES, T. M. A field evaluation of a SO<sub>2</sub> passive sampler in tropical industrial and urban air. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6425 - 6429, 2004.
66. CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P.; NOVAES, J. A. P.; TAVARES, T. M. Laboratory validation of a passive sampler for SO<sub>2</sub> atmospheric monitoring, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 1, p. 50-57, 2005.
67. CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. Atmospheric sulphur: natural and man-made sources. **Atmospheric Environment**, v. 14, p. 1263-1278, 1980.
68. DASGUPTA, P. K.; DECESARE, K. B.; ULLREY, J. C. Determination of atmospheric sulfur dioxide without tetrachloromercurate(II) and the mechanism of the Schiff reaction. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 1912-1922, 1980.
69. DE SANTIS, F.; DOGEROGLU, T.; FINO, A.; MENICHELLI, S.; VAZZANA, C.; ALLEGRINI, I. Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 901-907, 2002.

70. DETRAN-BA - Departamento Estadual de Trânsito da Bahia. Disponível em: <http://www.detran.ba.gov.br/estatística>. Acesso em: 05 nov. 2006.
71. DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Editora Signus, 2000.
72. DESAUZIERS, V. Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 252-260, 2004.
73. EBDON, L.; HILL, S. J.; JAMEEL, M.; CORNS, W. T.; STOCKWELL P. B. Automated determination of sulfide as hydrogen sulfide in waste streams by gas-phase molecular. **Analyst**, v. 122, p. 689, 1997.
74. EGGLETON, A. E. J.; COX, R. A. Homogeneous oxidation of sulphur compounds in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 227-230, 1978.
75. FEIGLEY, C. E.; RILEY, T. D.; UNDERHILL, D. W., VADEN, K. I. Correlation of mass transfer rates for a diffusive sampler with air speed and incidence angle. **Talanta**, v. 41, n. 11, p. 2003-2010, 1994.
76. FEIGLEY, C. E.; RILEY, T. D.; UNDERHILL, D. W.; LUNGU, C. T. The sampling Rates of Diffusive Samplers Measured in the Laboratory and in Simulated Use as Personal Samplers. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 57, p. 551-556, 1996.
77. FERM, M. **A sensitive diffusional sampler**. IVL Report L91-172. Göteborg, Sweden: Swedish Environmental Research Institute, 1991.
78. FERM, M.; RODHE, H. Measurements of air concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> at rural and remote sites in Asia. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 27, p. 17-29, 1997.
79. FERM, M.; SVANBERG, P. A. Cost-efficient techniques for urban and background measurements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 8, p. 1377-1381, 1998.
80. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. **Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

81. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles. **Science**, v. 276, p. 1045-1050, 1997.
82. FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere – theory, experiments and applications**. San Diego: Academic Press, 2000.
83. FLAMM, D. L.; JAMES, R. E. Absorption efficiencies for source sampling of hydrogen sulfide. **Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 159 – 162, 1976.
84. GAIR, A. J.; PENKETT, S. A.; OYOLA, P. Development of a simple passive technique for the determination of nitrogen dioxide in remote continental locations. **Atmospheric Environment**, v. 25A, n. 9, p. 1927-1939, 1991.
85. GAIR, A. J.; PENKETT, S. A. The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 18, p. 2529-2533, 1995.
86. GHOLSON, A. R.; JAYANTY, R. K. M.; STORM, J. F. Evaluation of aluminum canisters for the collection and storage of air toxics. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 17, p. 1899-1902, 1990.
87. GLASIUS, M.; CARLSEN, M. F.; HANSEN, T. S.; LOHSE, C. Measurements of nitrogen dioxide on Funen using diffusion tubes. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1177-1185, 1999.
88. GODZIK, B. Ground level ozone concentrations in the Kraków region, southern Poland. **Environmental Pollution**, v. 98, p. 273 - 280, 1997.
89. GOLDAN, P. D.; KUSTER, W. C.; ALBRITTON, D. L.; FEHSENFELD, F. C. The measurement of natural sulfur emissions from soils and vegetation: three sites in the eastern United States revisited. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 5, p. 439-467, 1987.
90. GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Passive sampling. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 276-291, 2002.

91. GROSJEAN, D.; HISHAM, M. W. M. A passive sampler for atmospheric ozone. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 42, p. 169-173, 1992.
92. GROSJEAN, D.; WILLIAMS II, E. L. Field tests of a passive sampler for atmospheric ozone at California Mountain Forest locations. **Atmospheric Environment**, v. 26A, p. 1407-1411, 1992.
93. GROSJEAN, D.; WILLIAMS II, E. L.; GROSJEAN, E. Monitoring ambient ozone with a network of passive samplers: a feasibility study. **Environmental Pollution**, v. 88, p. 267-273, 1995.
94. HARDY, J. K.; STRECKER, D. T.; SAVARIAR, C. P.; WEST, P. W. A method for the personal monitoring of hydrogen sulfide utilizing permeation sampling. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 42, p. 283-286, 1981.
95. HARPER, M.; PURNELL, C. J. Diffusive sampling - a review. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 48, n. 3, p. 214-218, 1987.
96. HAUNOLD, W.; GEORGII, H.-W.; OCKELMANN, G. Gas chromatographic analysis of atmospheric sulfur dioxide and reduced sulfur compounds. **LC•GC International**, v. 5, n. 10, p. 28-35, 1992.
97. HAUSER, T. R.; BRADLEY, D. W. Specific spectrophotometric determination of ozone in the atmosphere using 1,2-di-(4-pyridyl)ethylene. **Analytical Chemistry**, v. 38, n. 11, p. 1529-1532, 1966.
98. HEAL, M. R.; CAPE, J. N. A numerical evaluation of chemical interferences in the measurement of ambient nitrogen dioxide by passive diffusion samplers. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 13, p. 1911-1923, 1997.
99. HEAL, M. R.; O'DONOGHUE, M. A.; CAPE, J. N. Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes: a comparative exposure and model study. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 513-524, 1999.
100. HEAL, M. R.; KIRBY, C.; CAPE, J. N. Systematic biases in measurement of urban nitrogen dioxide using passive diffusion samplers. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 62, p. 39-54, 2000.

101. HELALEH, M. I. H.; NGUDI WALUYO, S.; KORENAGA, T.; TANAKA, K. Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration. **Talanta**, v. 58, p. 649-659, 2002.
102. HEWITT, C. N. Spatial variations in nitrogen dioxide concentrations in an urban area. **Atmospheric Environment**, v. 25B, p. 429-434, 1991.
103. HISHAM, M. W. M.; GROSJEAN, D. Sampling of atmospheric nitrogen dioxide using triethanolamine: interference from peroxyacetyl nitrate. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 9, p. 2523-2525, 1990.
104. HORIBA. **The Environmental Commitment**. [ca 1998]. 1 transparência: color.
105. HORI, H.; TANAKA, I. Effect of face velocity on performance of diffusive samplers. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 40, n. 4, p. 467-476, 1996.
106. HORWELL, C. J.; PATTERSON, J. E.; GAMBLE, J. A.; ALLEN, A. G. Monitoring and mapping of hydrogen sulphide emissions across an active geothermal field: Rotorua, New Zealand. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 139, p. 259– 269, 2005.
107. IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis – II. data interpretation analytical chemistry division. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 33. n. 6, p. 241 – 245, 1978.
108. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of Chemical Terminology**. Compiled by McNaught, A. D. and Wilkinson, A. 2<sup>nd</sup> ed., UK: Blackwell Science, 1997. Disponível em: <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>. Acesso em: 15 dez. 2006.
109. JACOBS, M. B.; BRAVERMAN, M. M.; HOCHHEISER, S. Ultramicrodetermination of sulfides in air. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1349-1351, 1957.
110. JACOBSSON, S.; FALK, O. Determination of hydrogen sulphide by porous-layer open-tubular column gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 479, p. 194-199, 1989.

111. JAESCHKE, W. Problems and methods of trace gas measurement in the troposphere. In: GEOGII, H. W.; JAESCHKE, W. (Ed.). **Chemistry of unpolluted and polluted troposphere**. D. Reidel Publishing Company, p. 3-38, 1982.
112. JAESCHKE, W.; DIPPELL, J.; SITALS, R.; HAUNOLD, W. Measurements of reduced sulphur compounds in an industrialized tropical region-Cubatao (Brazil). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 54, p. 315-337, 1994.
113. JAESCHKE, W.; SCHUNN, H.; HAUNOLD, W. A continuous flow instrument with flow regulation and automatic sensitivity range adaptation for the determination of atmospheric H<sub>2</sub>S. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, p. 27-32, 1995.
114. JAYANTY, R. K. M. Evaluation of sampling and analytical methods for monitoring toxic organics in air. **Atmospheric Environment**, v. 23, n. 4, p. 777-782, 1989.
115. KALYVA, M. **Monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. In: Seminário nacional sobre monitoramento da qualidade do ar no Brasil. Brasília, 2002, 4 f (não publicado).
116. KANNO, S.; YANAGISAWA, Y. Passive ozone/oxidant sampler with coulometric determination using I<sub>2</sub>/Nylon-6 charge-transfer complex. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 744-749, 1992.
117. KIM K.-H.; JEON, E. C.; CHOI, Y. J.; KOO, Y. S. The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds (RSC) in a large industrial complex. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 4478 - 4490, 2006.
118. KIRBY, C.; FOX, M.; WATERHOUSE, J., DRYE, T. Influence of environmental parameters on the accuracy of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, p. 150-158, 2001.
119. KOUTRAKIS, P.; WOLFSON, J. M.; BUNYAVIROCH, A.; FROEHLICH, S. E.; HIRANO, K.; MULIK, J. D. Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 209-214, 1993.

120. KRING, E. V.; LAUTENBERGER, W. J.; BAKER, W. B.; DOUGLAS, J. J.; HOFFMAN, R. A. A new passive colorimetric air monitoring badge system for ammonia, sulfur dioxide and nitrogen dioxide. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 42, n. 5, p. 373-381, 1981.
121. KRING, E. V.; DAMRELL, D. J.; HENRY, T. J.; DEMOOR, H. M.; BASILIO, JR. A. N.; SIMON, C. E. Laboratory validation and field verification of a new passive colorimetric air monitoring badge for sampling hydrogen sulfide in air. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 1, p. 1-9, 1984.
122. KROCHMAL, D.; GÓRSKI, L. Determination of nitrogen in ambient air by use of a passive sampling technique and triethanolamine as absorbent. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 531-535, 1991.
123. KROCHMAL, D.; KALINA, A. A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 20, p. 3473-3479, 1997a.
124. KROCHMAL, D.; KALINA, A. Measurements of nitrogen dioxide and sulphur dioxide concentrations in urban and rural areas of Poland using a passive sampling method. **Environmental Pollution**, v. 96, n. 3, p. 401-407, 1997b.
125. KRUPA, S. V.; MANNING, W. J. Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation. **Environmental Pollution**, v. 50, p. 101-137, 1988.
126. KRUPA, S. V.; LEGGE, A. H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 31-45, 2000.
127. KRUPA, S.; NOSAL, M.; FERDINAND, J. A.; STEVENSON, R. E.; SKELLY, J. M. A multi-variate statistical model integrating passive sampler and meteorology data to predict the frequency distributions of hourly ambient ozone (O<sub>3</sub>) concentrations. **Environmental Pollution**, v. 124, p. 173-178, 2003.
128. KRZYZANOWSKI, J. Ozone variation with height in a forest canopy – results from a passive sampling field campaign. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5957-5962, 2004.
129. KUBAN, V.; DASGUPTA, P. K.; MARX, J. N. Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of

sulfide in water and wastewater. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 36-43, 1992.

130. LAMB, B.; WESTBERG, H.; ALLWINE, G.; BAMESBERGER, L.; GUENTHER, A. Measurements of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation: application of dynamic enclosure methods with Natusch filter and GC/FPD analysis. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 5, p. 469-491, 1987.
131. LAU, Y. K. Measurement of sulphur gases in ambient air. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 13, p. 69-74, 1989.
132. LEE, K.; YANAGISAWA, Y.; SPENGLER, J. D.; DAVIS, R. Assessment of precision of a passive sampler by duplicate measurements. **Environment International**, v. 21, p. 407-412, 1995.
133. LEVIN, J.; LINDAHL, R. Diffusive air sampling of reactive compounds - a review. **Analyst**, v. 119, p. 79-83, 1994.
134. LEWIS, R. G.; MULIK, J. D.; COUTANT, R. W.; WOOTEN, G. W.; MCMILLIN, C. R. Thermally desorbable passive sampling device for volatile organic chemicals in ambient air. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 214-219, 1985.
135. LIN, T.-Y.; YOUNG, L.-H.; WANG, C.-S. Spatial variations of ground level ozone concentrations in areas of different scales. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 5799-5807, 2001.
136. LIPARI, F. New solid-sorbent method for ambient nitrogen dioxide monitoring. **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 1820-1826, 1984.
137. LIU, L.-J.S.; KOUTRAKIS, P.; LEECH, J.; BRODER, I. Assessment of ozone exposures in the greater metropolitan Toronto area. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 45, p. 223-234, 1995.
138. LIU, L.-J. S.; OLSON III, M. P.; ALLEN, G. A.; KOUTRAKIS, P.; MCDONNELL, W. F.; GERRITY, T. R. Evaluation of the Harvard ozone passive sampler on human subjects indoors. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 915-923, 1994.

139. MAKKONEN, U.; JUNTTO, S. Field comparison of measurement methods for sulphur dioxide and aerosol sulphate. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 7, p. 983-990, 1997.
140. MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 6<sup>th</sup> ed. USA: Lewis Publishers, 1994.
141. MANNING, W. J.; KRUPA, S. V.; BERGWEILER, C. J.; NELSON, K. I. Ambient ozone (O<sub>3</sub>) in three Class I wilderness areas in the north-eastern USA: measurements with Ogawa passive samplers. **Environmental Pollution**, v. 91, p. 399-404, 1996.
142. MARKERT, B. **Environmental sampling for trace analysis**. New York: VCH Publishers Inc., 1994.
143. MARTTILA, O.; JAAKKOLA, J. J. K.; PARTTI-PELLINEN, K.; VILKKA, V.; HAAHTELA, T. South Karelia air pollution study: daily symptom intensity in relation to exposure levels of malodorous sulfur compounds from pulp mills. **Environmental Research**, v. 71, p. 122-127, 1995.
144. MCCONNAUGHEY, P. W.; MCKEE, E. S.; PRITTS, I. M. Passive colorimetric dosimeter tubes for ammonia, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 46, n. 7, p. 357-362, 1985.
145. MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J. D., THOMAS, M. J. K., **Vogel – Análise química quantitativa**. 6<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.
146. MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235-242, 2001.
147. MIGUEL, A. H. Poluição atmosférica urbana no Brasil: uma visão geral. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 118-124, 1992.
148. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
149. MONN, C.; HANGARTNER, M. Passive sampling for ozone. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 40, n. 3, p. 357-358, 1990.

150. MOSCHANDREAS, D. J.; RELWANI, S. M.; TAYLOR, K. C. A laboratory evaluation of a nitrogen dioxide personal sampling device. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 11, p. 2807-2811, 1990.
151. MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Química Nova na Escola - Cadernos Temáticos de Química Ambiental**, v. 1, p. 41-49, 2001.
152. MULIK, J. D.; LEWIS, R. G.; MCCLENNY, W. A., WILLIAMS, D. D. Modification of a high-efficiency passive sampler to determine nitrogen dioxide or formaldehyde in air. **Analytical Chemistry**, v. 61, p. 187-189, 1989.
153. NAMIEŚNIK, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere. **Talanta**, v. 35, n. 7, p. 567-587, 1988.
154. NAMIEŚNIK, J.; GÓRECKI, T.; KOZDRON, B. Determination of selected organic pollutants in indoor air using permeation passive samplers. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 37, p. 139-147, 1989.
155. NATUSCH, D. F. S.; KLONIS, H. B.; AXELROD, H. D.; TECK, R. J.; LODGE JR., J. P. Sensitive method for measurement of atmospheric hydrogen sulfide. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 12, p. 2067-2070, 1972.
156. NAUS, C. J.; MCAVOY, D.; BRODER, I.; SMITH, J. W. A non-toxic diffusional dosimeter for sulfur dioxide. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 48, n. 12, p.1001-1003, 1987.
157. NEBEL, B. J.; WRIGHT, R. T. **Environmental science**. 6<sup>th</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
158. NELSON, G. O. **Gas mixtures: preparation and control**. USA: Lewis Publishers, 1992.
159. NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health. **Pocket guide to chemical hazards**, 2005. Disponível em: [cdc.gov/niosh/npg/pdfs/2005-149.pdf](http://cdc.gov/niosh/npg/pdfs/2005-149.pdf).

160. NISHIKAWA, Y.; TAGUCHI, K.; TSUJINO, Y.; KUWATA, K. Ion chromatographic determination of nitrogen dioxide in the atmosphere by using a triethanolamine-coated cartridge. **Journal of Chromatography**, v. 370, p. 121-129, 1986.
  
161. NISHIKAWA, Y.; TAGUCHI, K. Ion Chromatographic determination of nitrogen dioxide and sulphur dioxide in the atmosphere using triethanolamine-potassium hydroxide-coated cartridges. **Journal of Chromatography**, v. 396, p. 251-259, 1987.
  
162. NOGUEIRA, E. M. **Estudo e caracterização de espécies químicas na atmosfera da cidade de Feira de Santana, Bahia**. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
  
163. NSW Department of Health. **Comparison of personal exposures to air pollutants by commuting mode in Sydney BTEX and NO<sub>2</sub>**, 2004. Disponível em: [http://www.health.nsw.gov.au/pubs/2004/pdf/air\\_pollutants.pdf](http://www.health.nsw.gov.au/pubs/2004/pdf/air_pollutants.pdf). Acesso em: 05 jan. 2007.
  
164. NUNES, L. S. S.; TAVARES, T. M.; DIPPEL, J.; JAESCHKE, W. Measurements of atmospheric concentrations of reduced sulphur compounds in the All Saints Bay area in Bahia, Brazil. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 50, n. 10, p. 79-100, 2005.
  
165. OTSON, R.; CAO, X.-L. Evaluation of a small prototype passive sampler for airborne volatile organic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 802, p. 307 - 314, 1998.
  
166. PALMES, E. D.; GUNNISON, A. F. Personal monitoring device for gaseous contaminants. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 34, p. 78-81, 1973.
  
167. PALMES, E. D.; GUNNISON, A. F.; DIMATTIO, J.; TOMCZYK, C. Personal sampler for nitrogen dioxide. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 37, p. 570-577, 1976.
  
168. PALMES, E. D.; LINDENBOOM, R. H. Ohm's law, Fick's law and diffusion samplers for gases. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 14, p. 2400-2401, 1979.
  
169. PALMES, E. D. Development and application of a diffusional sampler for NO<sub>2</sub>. **Environment International**, v. 5, n. 2, p. 97-100, 1981.

170. PARMAR, S. S.; GROSJEAN, D. Laboratory test of KI and alkaline annular denuders. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 2695-2698, 1990.
171. PARRA, M. A.; GONZÁLEZ, L.; ELUSTONDO, D.; GARRIGÓ, J.; BERMEJO, R.; SANTAMARÍA, J. M. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. **Science of the Total Environment**, v. 370, p. 157 -167, 2006.
172. PENKETT, S. A.; JONES, B. M. R.; BRICE, K. A.; EGGLETON, A. E. J. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 13, p. 123-137, 1979.
173. PICELI, P. C. **Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
174. PIECHOCKI-MINGUY, A.; PLAISANCE, H.; SCHADKOWSKI, C.; SAGNIER, I.; SAISON, J. Y.; GALLOO, J. C.; GUILLERMO, R. A case study of personal exposure to nitrogen dioxide using a new high sensitive diffusive sampler. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 55– 64, 2006.
175. PLAISANCE, H.; SAGNIER, I.; SAISON, J. Y.; GALLOO, J. C.; GUILLERMO, R. Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 79, p. 301-315, 2002.
176. PLAISANCE, H.; PIECHOCKI-MINGUY, A.; GARCIA-FOUQUE, S.; GALLOO, J. C. Influence of meteorological factors on the NO<sub>2</sub> measurements by passive diffusion tube. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 573-580, 2004.
177. PLAISANCE, H.; GERBOLES, M.; PIECHOCKI, A.; DETIMMERMAN, F.; SAEGER, E. Radial diffusive sampler for the determination of 8-h ambient ozone concentrations. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 1- 9, 2007.
178. POSSANZINI, M.; FEBO, A.; CECCHINI, F. Development of a KI annular denuder for NO<sub>2</sub> collection. **Analytical Letters**, v. 17, n. A10, p. 887-896, 1984.
179. POSSANZINI, M.; DI PALO, V. Simultaneous measurements of formaldehyde and ozone in air by annular. **Chromatographia**, v. 25, n. 10, p. 895-898, 1988.

180. PRASAD, R.; KENNEDY, L. A.; RUCKENSTEIN, E. Catalytic Combustion. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 26, n. 1, p. 1-58, 1984.
181. RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B. **Environment**. International Edition, Saunders College Publishing, 1995.
182. REISZNER, K. D.; WEST, P. W. Collection and determination of sulfur dioxide incorporating permeation and West-Gaeke procedure. **Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 6, p. 526-532, 1973.
183. ROCHE, A.; THEVENET, R.; JACOB, V.; KALUZNY, P.; FERRARI, C.; BAUSSAND, P.; FOSTER, P. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1905-1912, 1999.
184. ROSE, V. E.; PERKINS, J. L. Passive dosimetry - state of the art review. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 43, n. 8, p. 605-621, 1982.
185. ROYSET, O. Comparison of passive and active sampling methods for the determination of nitrogen dioxide in urban air. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 69-73, 1998.
186. RUDOLPH, J.; MULLER, K. P.; KOPPMANN, R. Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels. **Analytica Chimica Acta**, v. 236, p. 197-211, 1990.
187. SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I. R.; SHEPARD, L. S. Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aldehydes, and organic acids in Los Angeles rainwater - Their sources and deposition rates. **Atmospheric Environment**, v. 27B, p. 203-219, 1993.
188. SALTZMAN, B. E. Colorimetric microdetermination of nitrogen dioxide in the atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 1949 - 1955, 1954.
189. SALTZMAN, B. E.; GILBERT, N. Iodometric microdetermination of organic oxidants and ozone. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 1914-1920, 1959.
190. SALTZMAN, E. S.; COOPER, D. J. **Biogenic Sulfur in the Environment**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989.

191. SAMET, J. M.; UTELL, M. J. The risk of nitrogen dioxide: what have we learned from epidemiological and clinical studies. **Toxicological Industrial Health**, v. 6, p. 247-262, 1990.
  
192. SANTOS, L. P. **Desenvolvimento de um amostrador passivo para o monitoramento ambiental de SO<sub>2</sub>**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
  
193. SANZ, M. J.; CALATAYUD, V.; SÁNCHEZ-PENA, G. Measures of ozone concentrations using passive sampling in forests of South Western Europe. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 620 - 628, 2007.
  
194. SAXENA, P.; SEIGNEUR, C. On the oxidation of SO<sub>2</sub> to sulfate in atmospheric aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 21, p. 807-812, 1987.
  
195. SCARINGELLI, F. P.; SALTZMAN, B. E.; FREY, S. A. Spectrophotometric determination of atmospheric sulfur dioxide. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 14, p. 1709-1719, 1967.
  
196. SCHEEREN, B. A.; DE SANTIS, F.; ALLEGRINI, I.; HEERES, P. Monitoring SO<sub>2</sub> with passive samplers: A laboratory evaluation of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Triethanolamine as absorbing media. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 56, p. 73-85, 1994.
  
197. SCHEEREN, B. A.; ADEMA, E. H. Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique: method, field results and strategy. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 91, p. 335-350, 1996.
  
198. SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
  
199. SHANTHI, K.; BALASUBRAMANIAN, N. Method for sampling analysis of hydrogen sulfide. **Analyst**, v. 121, p. 647-650, 1996.
  
200. SHIELDS, H. C.; WESCHLER, C. J. Analysis of ambient concentrations of organic vapors with a passive sampler. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 37, p. 1039-1045, 1987.

201. SHOOTER, D. Nitrogen dioxide and its determination in the atmosphere. A simple method for surveying ambient pollution concentrations. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 5, p. A133-A140, 1993.
202. SHOOTER, D.; WATTS, S. F.; HAYNES, A. J. A passive sampler for hydrogen sulfide. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 38, p. 11-23, 1995.
203. SICKLES, J. E.; HODSON, L. L.; MCCLENNY, W. A.; PAUR, R. J.; ELLESTAD, T. G.; MULIK, J. D.; ANLAUF, K. G.; WIEBE, H. A.; MACKAY, G. I.; SCHIFF, H. J.; BUBACZ, D. K. Field comparison of methods for the measurement of gaseous and particulate contributors to acidic dry deposition. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 1, p. 155-165, 1990.
204. SINGER, B. C.; HODGSON, A. T.; HOTCHI, T.; KIM, J. J. Passive measurement of nitrogen oxides to assess traffic-related pollutant exposure for the East Bay Children's Respiratory Health Study. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 393-403, 2004.
205. SINGH, H. B. Reactive nitrogen in the troposphere. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 320-327, 1987.
206. SINGH, H. B.; KANAKIDOU, M.; CRUTZEN, P. J.; JACOB, D. J. High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. **Nature**, v. 378, p. 50-54, 1995.
207. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8ª ed., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
208. SNYDER, C. H. **The extraordinary chemistry of ordinary things**. 3<sup>rd</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
209. STEUDLER, P. A.; KIJOWSKI, W. Determination of reduced sulfur gases in air by solid adsorbent preconcentration and gas chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 1432-1436, 1984.
210. SUNESSON A.-L.; NILSSON C.-A.; ANDERSSON B. Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography. **Journal of Chromatography, A**, v. 699, p. 203-214, 1995.

211. SURGI, M. R.; HODGESON, J. A. 10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridylidene impregnated film badge dosimeters for passive ozone sampling. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 1737-1740, 1985.
212. SZE, N. D.; KO, M. K. W. Photochemistry of COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S: implications for the atmospheric sulfur cycle. **Atmospheric Environment**, v. 14, p. 1223-1239, 1980.
213. TANG, H.; BRASSARD, B.; BRASSARD, R.; PEAKE, E. A new passive sampling system for monitoring SO<sub>2</sub> in the atmosphere. **Field Analytical Chemistry and Technology**, v. 1, n. 5, p. 307-314, 1997.
214. TANG, H.; LAU, T. A new all season passive sampling system for monitoring ozone in air. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 65, p. 129-137, 2000.
215. TANGERMAN, A. Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by tenax trapping and gas chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 366, p. 205-216, 1986.
216. TAVARES, T. M.; ROCHA, V. C. Poluição Atmosférica na Baía de Todos os Santos, **Análise & Dados**, v. 1, n. 2, p. 51-57, 1991.
217. THAMMAKHET, C.; MUNEEAWANG, V.; THAVARUNGKUL, P.; KANATHARANA, P. Cost effective passive sampling device for volatile organic compounds monitoring. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 4589 - 4596, 2006.
218. TOMPKINS, F. C.; GOLDSMITH, R. L. A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 38, p. 371-377, 1977.
219. TOLNAI, B.; GELENCSÉR, A.; HLAVAY, J. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. **Talanta**, v. 54, p. 703-713, 2001.
220. TORVELA, H. **Measurement of atmospheric emissions**. London: Springer-Verlag, 1994.

221. TRIMM, D. L. Catalytic combustion (review). **Applied Catalysis**, v. 7, p. 249-282, 1983.
222. TYNDALL, G. S.; RAVISHANKARA, A. R. Atmospheric oxidation of reduced sulfur species. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 23, p. 483-527, 1991.
223. UCHIYAMA, S.; ASAI, M.; HASEGAWA, S. A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1913-1920, 1999.
224. UGUCIONE, C.; GOMES NETO, J. A.; CARDOSO, A. A. Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de C-18. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 353-357, 2002.
225. ULRICH, B. Effects of air pollution on forest ecosystems and waters – the principles demonstrated at a case study in Central Europe. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 3, p. 621-628, 1984.
226. UNDERHILL, D. W.; FEIGLEY, C. E. Boundary layer effect in diffusive monitoring. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1011-1013, 1991.
227. US EPA - United States Environmental Protection Agency. **NO<sub>x</sub> - How nitrogen oxides affect the way we live and breathe**, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/airnow>. Acesso em: 20 dez. 2006.
228. US EPA - United States Environmental Protection Agency. **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**, 1999. Disponível em: <http://www.epa.gov/airs/criteria.html>. Acesso em: 20 dez. 2006.
229. US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Air Quality Index – A Guide to Air Quality and your Health, 2003**. Disponível em: <http://www.epa.gov/airnow>. Acesso em: 20 dez. 2006.
230. VARNS, J. L.; MULIK, J. D.; SATHER, M. E.; GLEN, G.; SMITH, L.; STALLINGS, C. Passive ozone network of Dallas: A modeling opportunity with community involvement. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 845-855, 2001.

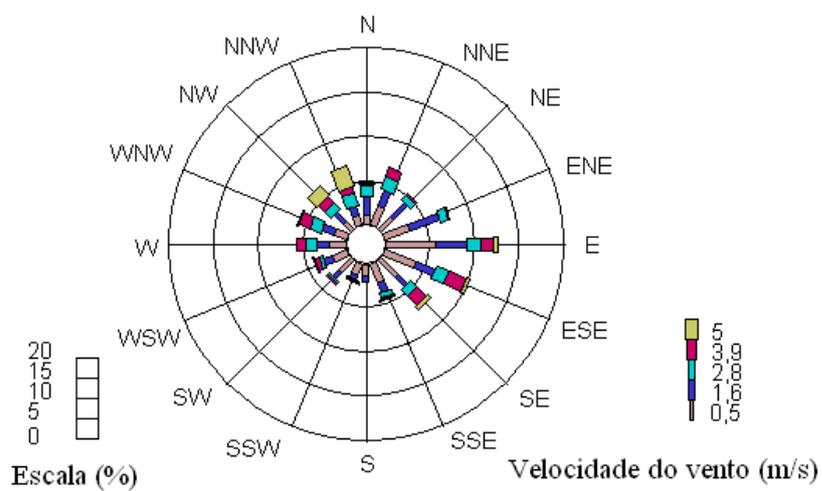
231. VARSHNEY, C. K.; SINGH, A. P. Passive samplers for NO<sub>x</sub> monitoring: a critical review. **Environmentalist**, v. 23, p. 127–36, 2003.
232. VINJAMOORI, D. V.; LING, C. Personal monitoring method for nitrogen dioxide and sulfur dioxide with solid sorbent sampling and Ion chromatographic determination. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 11, p. 1689-1691, 1981.
233. WANG, Y.; ALLEN, A.; MARK, D.; HARRISON, R. M. Development of a personal monitoring method for nitrogen dioxide and sulfur dioxide with Sep-Pak C<sub>18</sub> cartridge sampling and ion chromatographic determination. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 1, n. 5, p. 423-426, 1999.
234. WARNECK, P. **Chemistry of the natural atmosphere**. USA: Academic Press, 1988.
235. WEST, P. W.; GAEKE, G. C., Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate(II) and subsequent colorimetric estimation. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 1816-1819, 1956.
236. WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 7: Photochemical Oxidants**, Geneva, 1979a.
237. WHO – World Health Organization. **Environmental Health Criteria 8: Sulfur Oxides and Suspended Particulate Matter**, Geneva, 1979b.
238. WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 19: Hydrogen Sulfide**, Geneva, 1981.
239. WHO – World Health Organization. **Environmental Health Criteria 188: Nitrogen Oxides**, Geneva, 1997.
240. WHO – World Health Organization. **Guidelines for Air Quality**, Geneva, 1999. Disponível em: <http://aix.meng.auth.gr/AIR-EIA/METHODS/AQGuide/AQGuide.htm>. Acesso em: 20 dez. 2006.
241. WHO – World Health Organization. **Air Quality Guidelines for Europe**. 2<sup>nd</sup> ed. Copenhagen: WHO Regional Publications, European Series, No. 91, 2000. Disponível em: <http://www.who.dk>. Acesso em: 20 dez. 2006.

242. WIDEQVIST, U.; VESELY, V.; JOHANSSON, C.; POTTER, A.; BRORSTRÖM-LUNDÉN, E.; SJÖBERG, K.; JONSSON, T. Comparison of measurement methods for benzene and toluene. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 1963 - 1973, 2003.
243. WILLIAMS, E. L. II; GROSJEAN, D. Removal of atmospheric oxidants with annular denuders. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 811-814, 1990.
244. YAMADA, E.; KIMURA, M.; TOMOZAWA, K.; FUSE, Y. Simple analysis of atmospheric NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in mountains by using passive samplers. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 23, p. 4141-4145, 1999.
245. YUSKA, D. E.; SKELLY, J. M.; FERDINAND, J. A.; STEVENSON, R. E.; SAVAGE, J. E.; MULIK, J. D.; HINES, A. Use of bioindicators and passive sampling devices to evaluate ambient ozone concentrations in north central Pennsylvania. **Environmental Pollution**, v. 125, p. 71-80, 2003.
246. ZHOU, J.; SMITH, S. Measurement of ozone concentrations in ambient air using a badge-type passive monitor. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 47, p. 697-703, 1997.

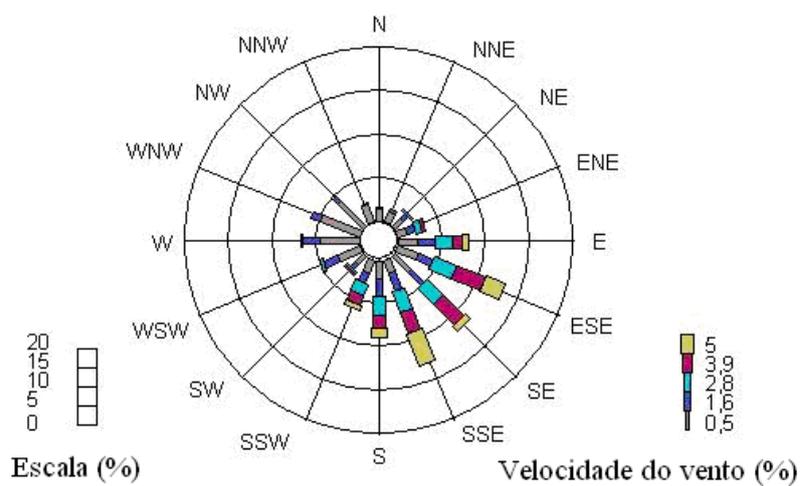
# ***APÊNDICE***

## APÊNDICE 1

### DADOS METEOROLÓGICOS

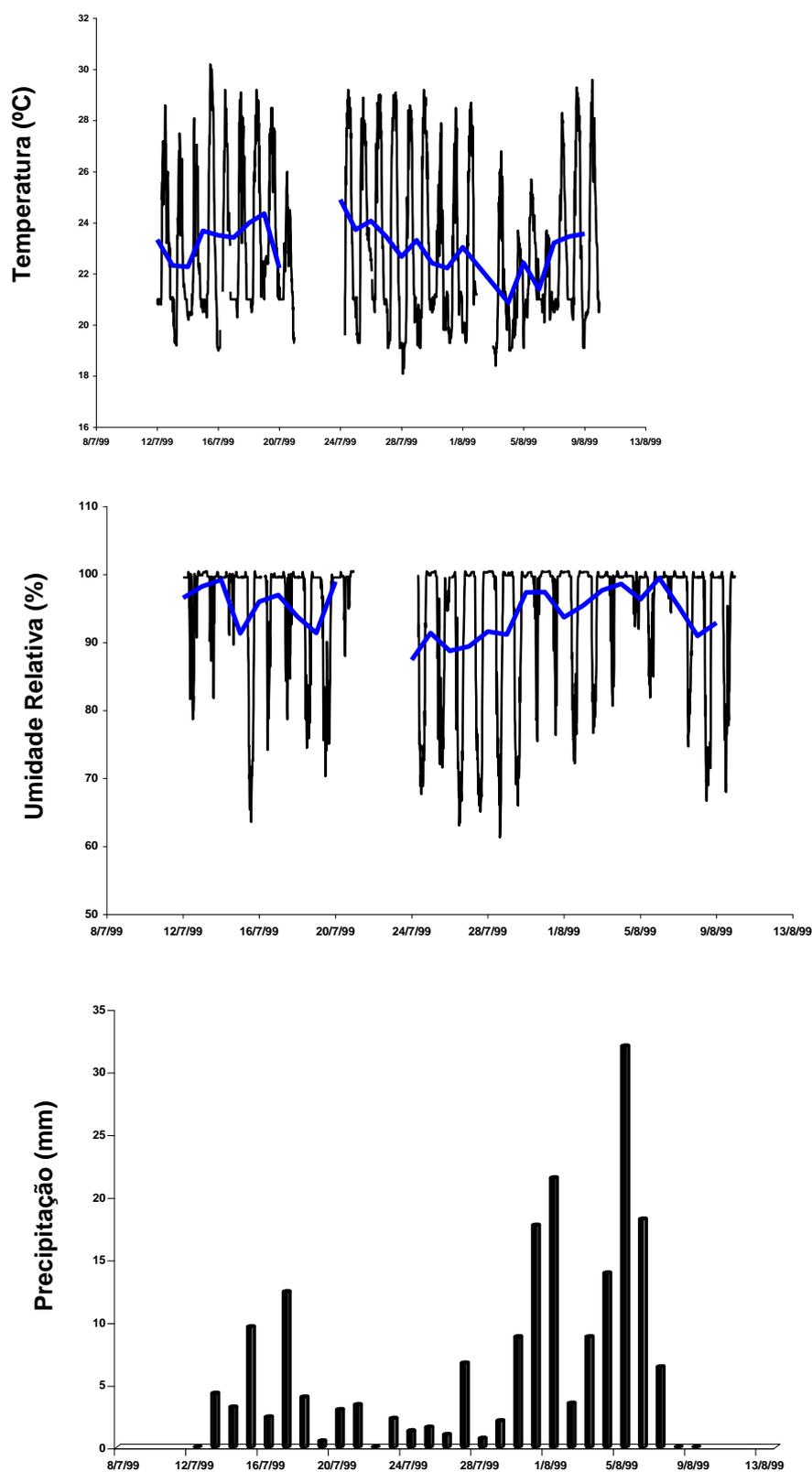


Julho

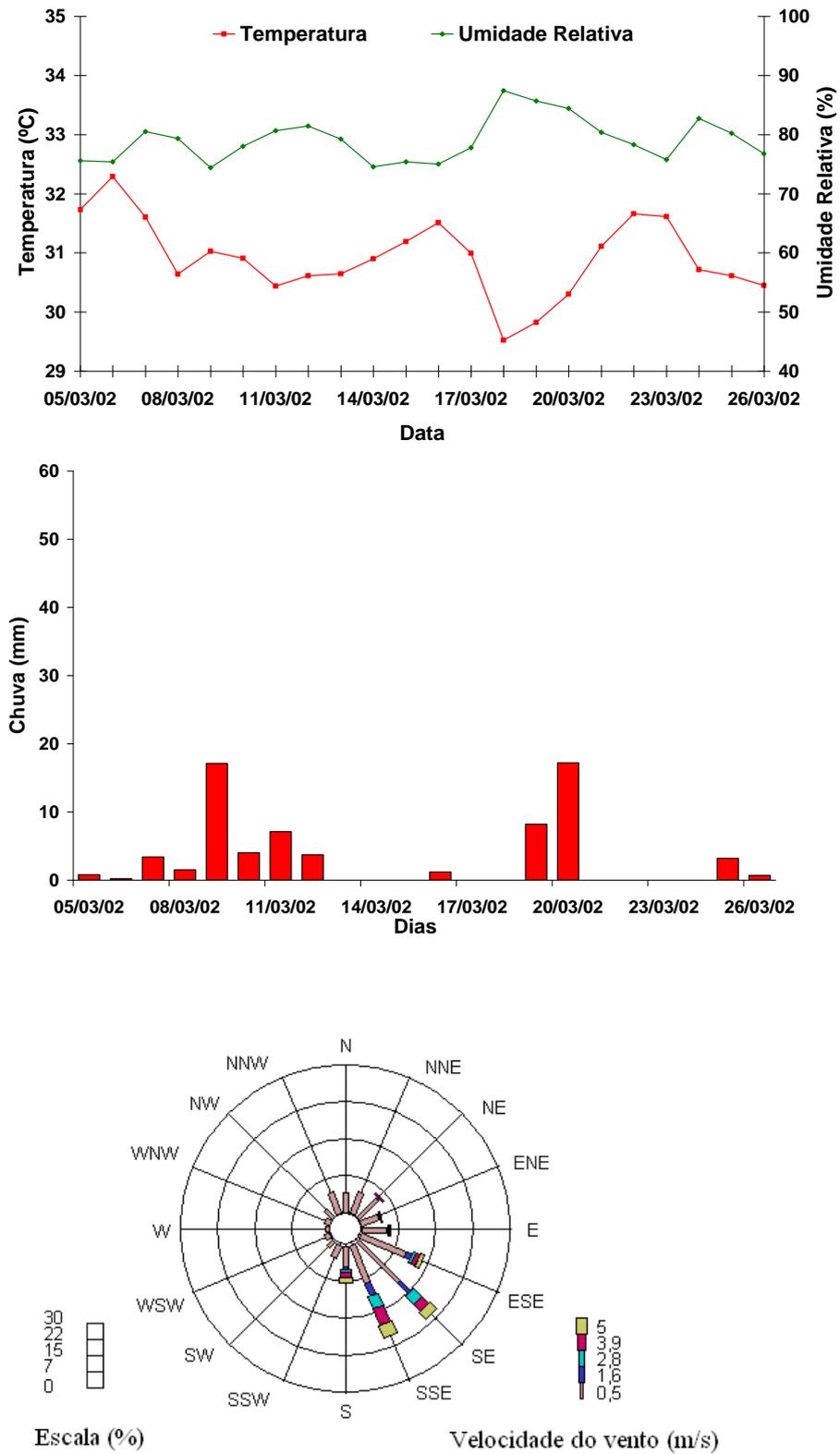


Agosto

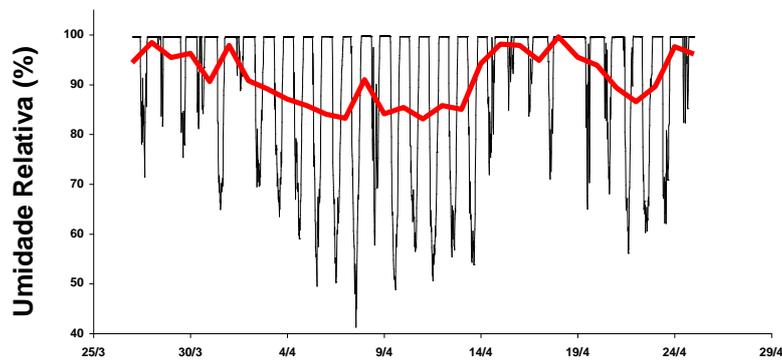
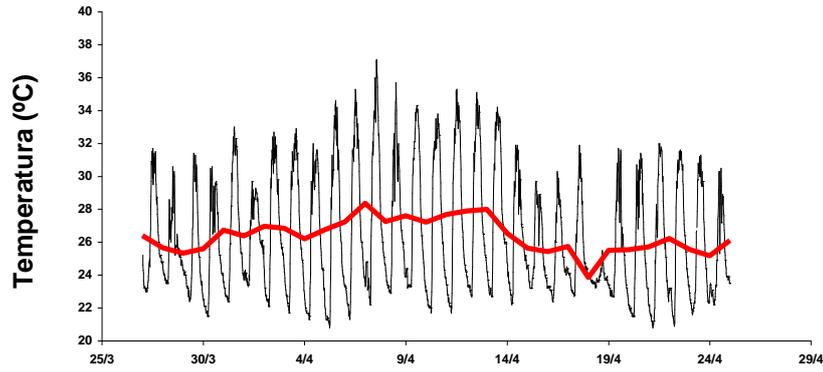
**Figura A.** Rosas de vento mensais - Lamarão do Passé (Julho-Agosto/1999)



**Figura B.** Temperatura, umidade relativa e precipitação em Lamarão do Passé durante o período de 12/07 a 09/08/1999

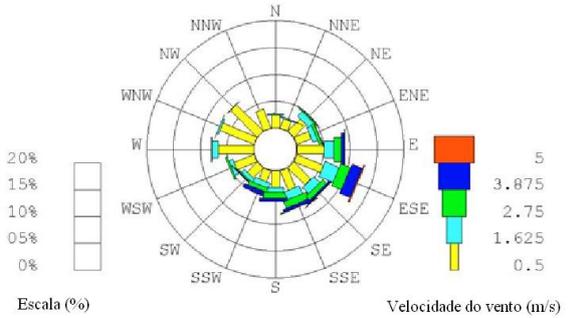
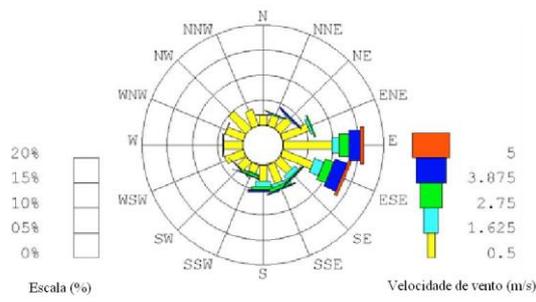


**Figura C.** Temperatura, umidade relativa, precipitação e frequência de distribuição da direção dos ventos durante o período de amostragem na estação Escola – Dias D'Ávila/BA (março, 2002)

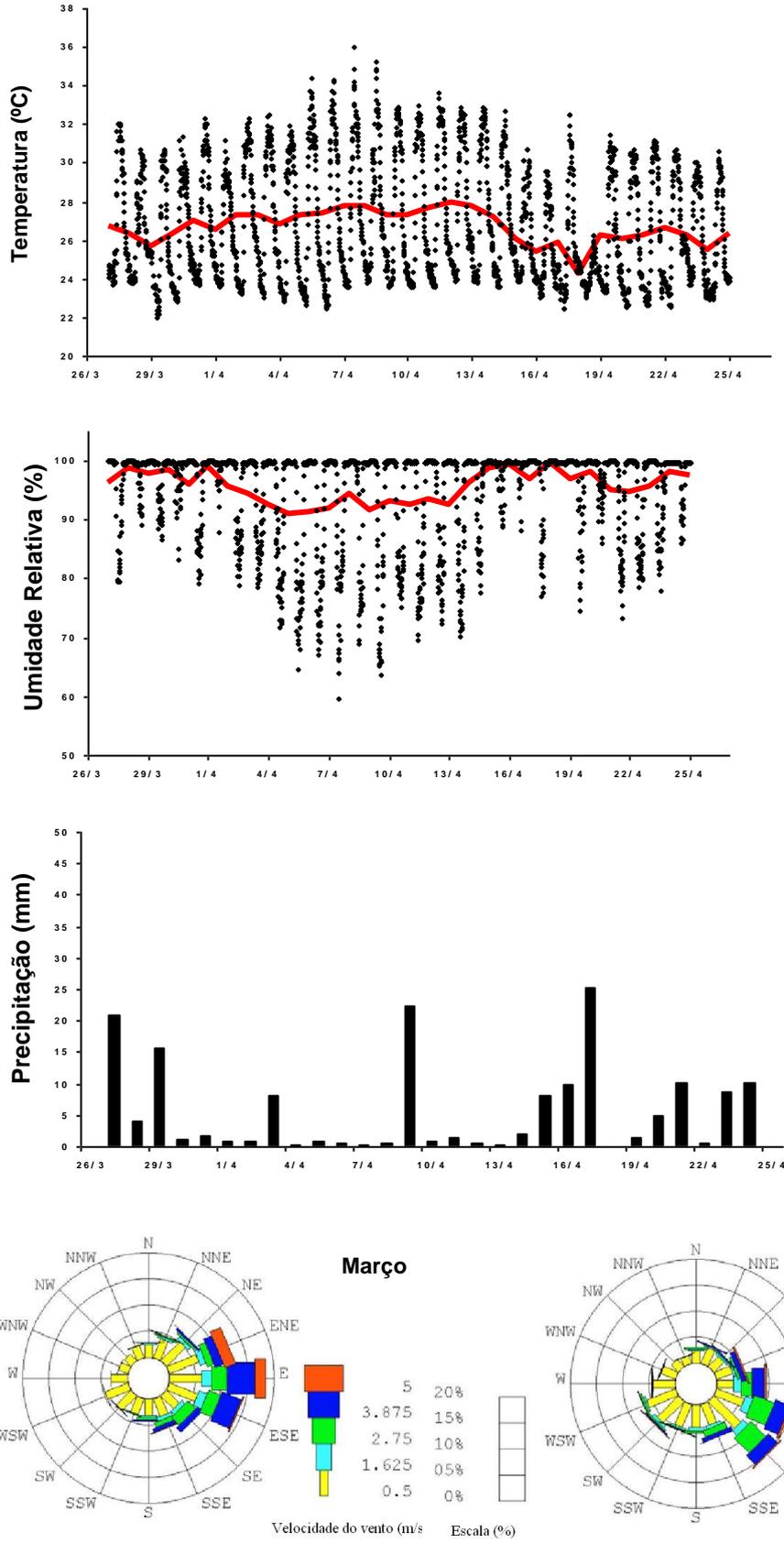


Março

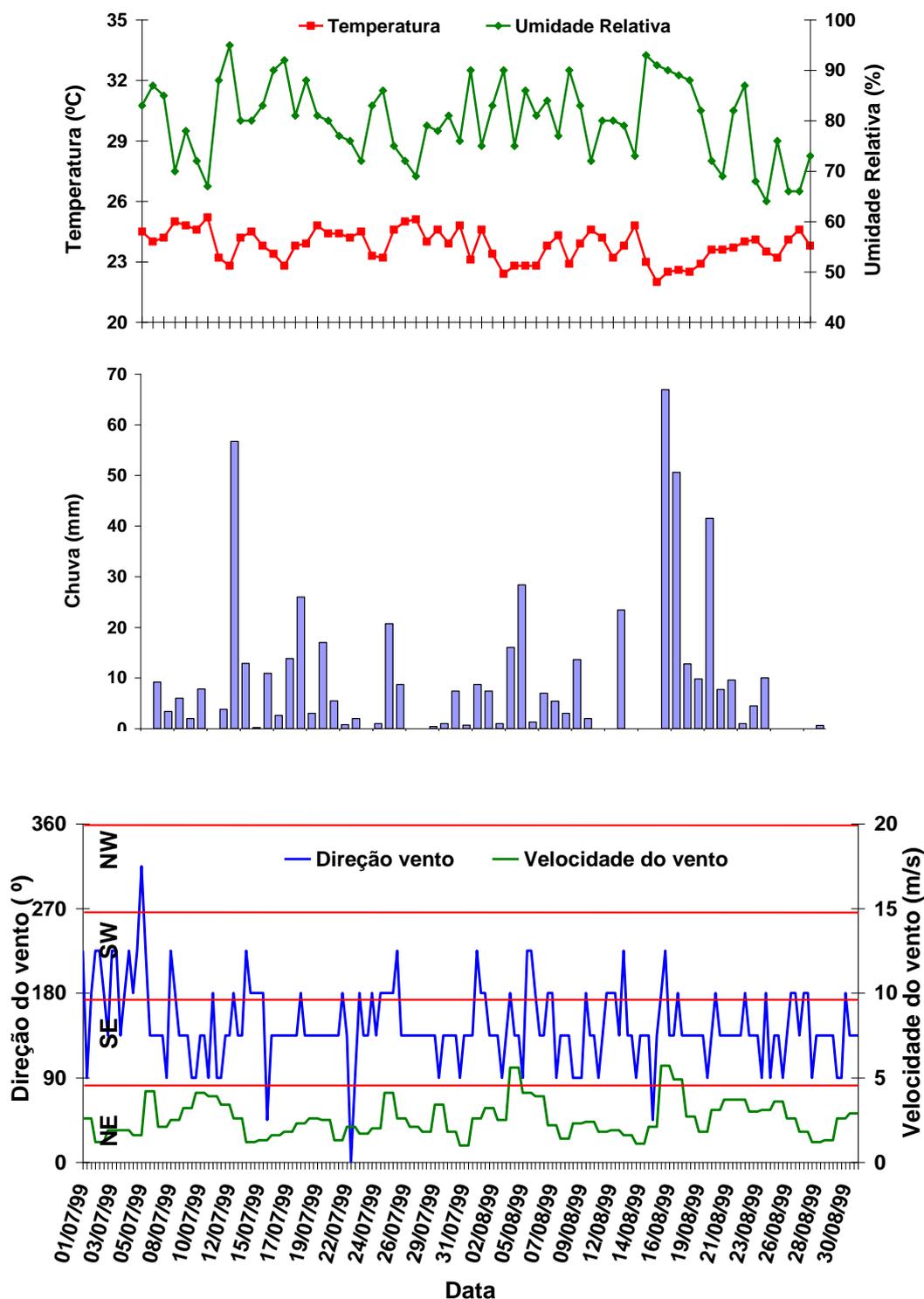
Abril



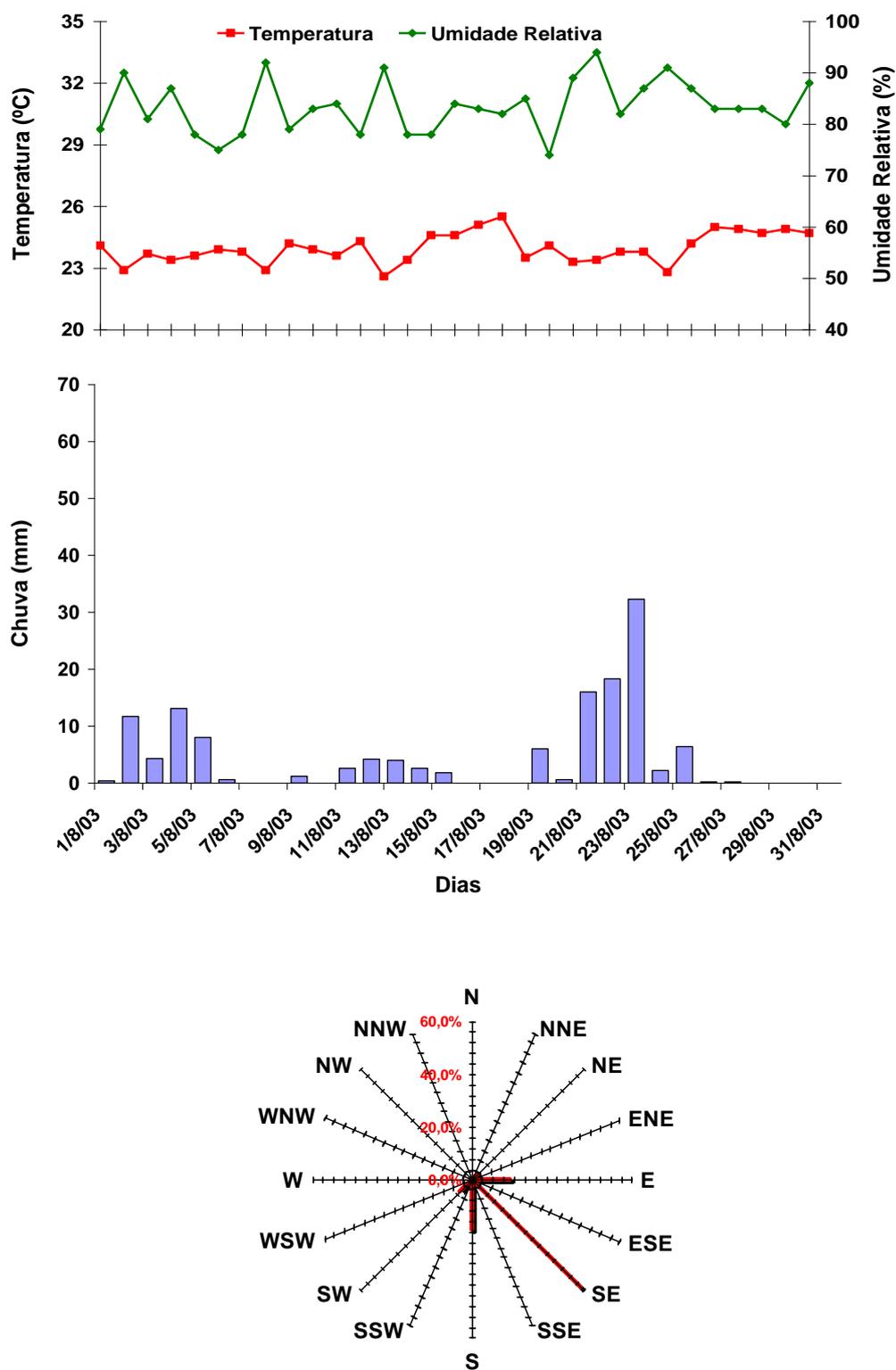
**Figura D.** Temperatura, umidade relativa e frequência de distribuição da direção dos ventos durante o período de amostragem em Lamarão do Passe (março/abril, 2003)



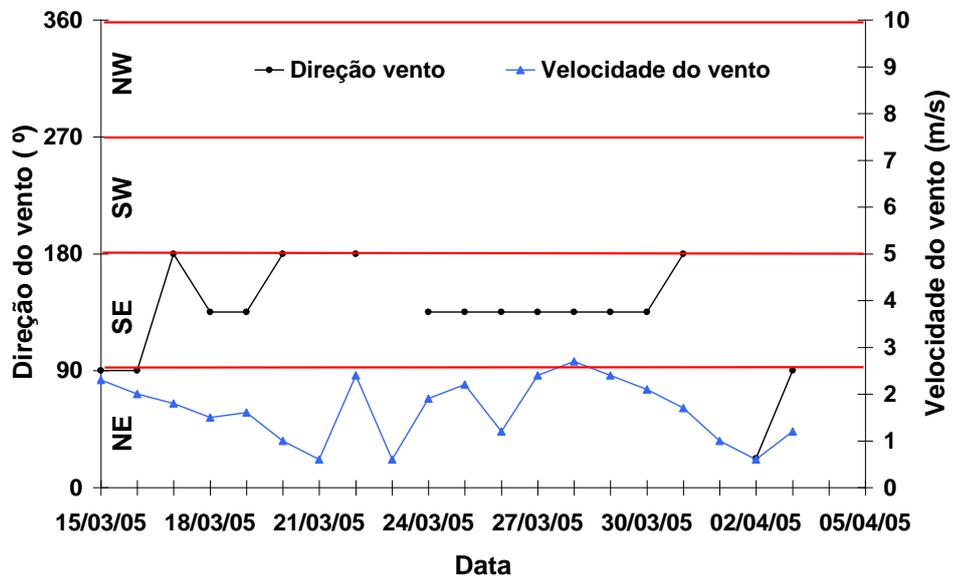
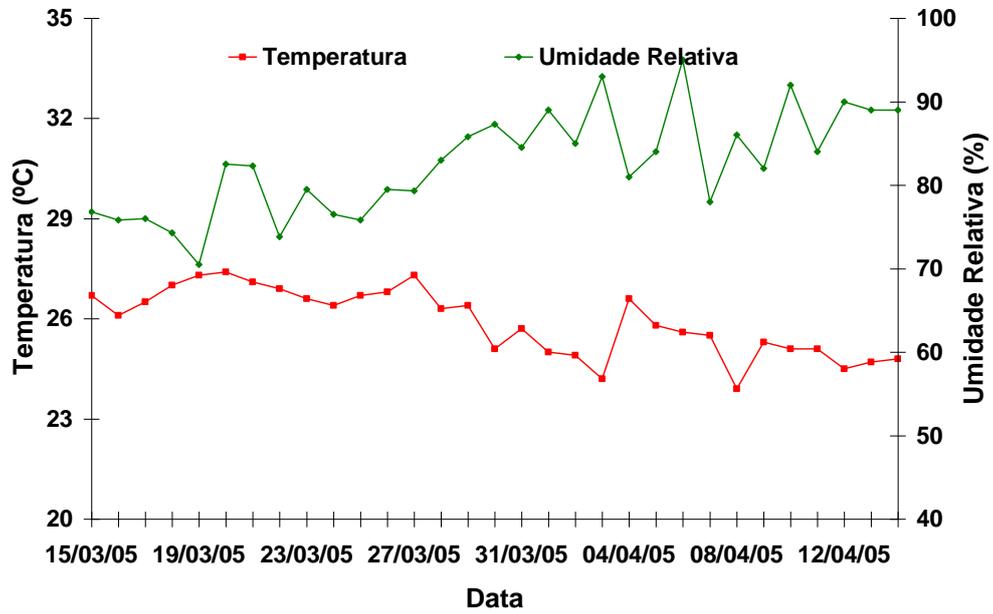
**Figura E.** Temperatura, umidade relativa, precipitação e frequência de distribuição da direção dos ventos durante o período de amostragem na estação Hospital em Camaçari (março/abril, 2003)



**Figura F.** Temperatura, umidade relativa, precipitação, velocidade e freqüência de distribuição da direção dos ventos durante o período de amostragem no Corredor da Vitória - Salvador (Julho/Agosto, 1999)



**Figura G.** Temperatura, umidade relativa, precipitação e freqüência de distribuição da direção dos ventos durante o período de amostragem em Salvador (Agosto, 2003)



**Figura H.** Temperatura, umidade relativa, velocidade e frequência de distribuição da direção dos ventos durante o período de amostragem em Buracica/Alagoinhas - BA (março/abril, 2005)

# ***ANEXO***

## ANEXO 1 - Inventário de emissões atmosféricas do Pólo Industrial de Camaçari - BA

**Tabela A. Cargas de poluentes atmosféricos emitidos no Pólo Industrial de Camaçari - 2001**

Empresas	CARGAS EMITIDAS (ton ano <sup>-1</sup> )													
	EMISSIONES PONTUAIS										EMISSIONES FUGITIVAS		EMISSIONES EVAPORAT.	
	MP		SO <sub>2</sub>		CO		NO <sub>x</sub>		Orgânicos Totais		PROCESSO (COV)		TANQUES (COV)	
	t/a	%	t/a	%	t/a	%	t/a	%	t/a	%	t/a	%	t/a	%
ABB LTDA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ACRINOR	0,00	0,00	9303,0	58,18	7332,0	33,32	382,0	3,07	6962,0	50,71	0,0	0,00	79,0	2,25
AIR PRODUCTS 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,01	0,00	28,66	0,21	18,64	0,38	14,39	0,41
AIR PRODUCTS 2 Hyco	5,78	0,34	4,03	0,03	46,25	0,21	115,63	0,93	67,81	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00
ANTARCTICA	0,44	0,03	0,04	0,00	2,47	0,01	9,87	0,08	0,41	0,00	0,27	0,01	0,00	0,00
BACELL	140,50	8,35	93,50	0,58	0,00	0,00	279,0	2,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BASF	0,00	0,00	0,02	0,00	1,03	0,00	0,38	0,00	0,06	0,00	35,39	0,71	0,51	0,01
BAYER	3,92	0,23	218,75	1,37	2,80	0,01	23,45	0,19	0,58	0,00	0,00	0,00	3,08	0,09
CARAIBA METAIS	679,10	40,37	3782,0	23,65	0,00	0,00	126,0	1,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CATA-NORDESTE	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CETREL ETE	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	95,30	1,92	0,00	0,00
CETREL INCINERAÇÃO	22,57	1,34	10,55	0,07	4,97	0,02	10,41	0,08	1,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
CHESF	61,02	3,63	324,51	2,03	76,83	0,35	1124,61	9,03	27,36	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
CIBA-QUÍMICA	2,51	0,15	0,43	0,00	0,00	0,00	8,29	0,07	31,15	0,23	0,00	0,00	2,36	0,07
CIBRAFÉRTIL	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CIQUINE	353,90	21,04	199,0	1,24	4175,0	18,97	65,00	0,52	100,00	0,73	316,84	6,39	2,40	0,07
COBAFI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COPENE	319,89	19,02	1396,1	8,73	2025,1	9,20	7665,60	61,54	341,70	2,49	3555,5	71,69	3114,6	88,65
COPENOR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	171,81	1,25	1,10	0,02	2,20	0,06
CQR	0,14	0,01	1,31	0,01	0,10	0,00	0,44	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CRBS-BAVARIA	8,91	0,53	24,30	0,15	2,05	0,01	22,54	0,18	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DETEN	7,85	0,47	7,25	0,05	8,52	0,04	75,38	0,61	76,75	0,56	2,98	0,06	5,93	0,17
EMCA	0,00	0,00	67,06	0,42	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,97	0,06	0,00	0,00
EDN	3,09	0,18	23,63	0,15	3,46	0,02	45,77	0,37	5,25	0,04	3,11	0,06	45,48	1,29
FORD	0,00	0,00	0,51	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	18,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
ISOPOL	1,88	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	16,75	0,13	598,36	4,36	0,00	0,00	0,50	0,01
LIQUID CARBONIC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METACRIL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METANOR	0,00	0,00	0,05	0,00	0,32	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	5,87	0,12	31,50	0,90
MILLENNIUM	0,00	0,00	397,0	2,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MONSANTO	0,00	0,00	0,01	0,00	2,64	0,01	8,75	0,07	0,13	0,00	5,68	0,11	0,00	0,00
NITROCARBONO	33,82	2,01	66,50	0,42	2487,5	11,30	24,26	0,19	155,10	1,13	0,00	0,00	15,60	0,44
OPP POLIOLEFINAS	0,17	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	19,40	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00
OXITENO	1,07	0,06	0,33	0,00	0,00	0,00	154,71	1,24	486,31	3,54	157,28	3,17	0,85	0,02
PETRO-FAFEN	0,00	0,00	44,80	0,28	357,0	1,62	2262,0	18,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
POLIALDEN	0,03	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,62	0,00	30,34	0,22	171,09	3,45	12,23	0,35
POLIBRASIL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1985,1	14,46	171,78	3,46	11,49	0,33
POLICARBONATOS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,97	1,17	5,02	0,14
POLITENO	1,64	0,10	0,11	0,00	7,62	0,03	30,40	0,24	339,76	2,47	246,74	4,98	6,68	0,19
GRIFFIN-N-P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	0,01	110,80	2,23	4,91	0,14
PROPPET S.A	31,80	1,89	4,86	0,03	3970,5	18,04	0,00	0,00	202,41	1,47	0,00	0,00	27,79	0,79
QGN	0,00	0,00	7,60	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SANSUY	1,90	0,11	11,52	0,07	0,36	0,00	4,24	0,03	3,15	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
ITF-CHEMICAL	0,16	0,01	2,42	0,02	0,04	0,00	0,42	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	5,71	0,16
SUDAMERICANA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,15	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TUBOS TIGRE	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TRIKEM	0,00	0,00	0,00	0,00	1498,5	6,81	0,00	0,00	2074,3	15,11	0,0	0,00	121,0	3,44
<b>TOTAL</b>	<b>1682,1</b>	<b>100</b>	<b>15991</b>	<b>100</b>	<b>22006</b>	<b>100</b>	<b>12456,7</b>	<b>100</b>	<b>13729</b>	<b>100</b>	<b>4959,3</b>	<b>100</b>	<b>3513,2</b>	<b>100</b>