

## CONSTRUÇÃO DE CRIAMOSTRADOR PARA AMOSTRAGEM DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA ATMOSFERA.

Ivano G.R. Gutz<sup>a</sup>, Paulo C. Isolani<sup>a</sup> e Sandra M.A. Segundo<sup>b</sup><sup>a</sup> Instituto de Química da USP; C. Postal 20780; 01498 – São Paulo (SP)<sup>b</sup> Universidade Federal do Paraná-LAC-COPEL, C. Postal 318; Curitiba (PR)

Recebido em 09/02/89

## ABSTRACT

A cheap and reliable cryosampler was developed for collecting atmospheric hydrogen peroxide. The construction details are presented, as well as an evaluation of the prototype performance. This equipment is based upon a commercial sealed refrigeration unit and a specially designed sampling chamber operating at  $-20^{\circ}\text{C}$  at the walls of the sampling tube through which atmospheric air is aspirated.

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos assuntos mais estudados ultimamente em Química Ambiental tem sido a chuva ácida. Este fenômeno resulta, principalmente, da emissão de dióxido de enxofre produzido na queima de combustíveis fósseis e posterior oxidação do S(IV) a S(VI) em fase homogênea (gasosa) e em fase heterogênea, quando houver fase líquida presente. A contribuição relativa destes processos depende das condições atmosféricas. Os principais oxidantes do processo em fase heterogênea são o peróxido de hidrogênio, o ozônio ou mesmo o oxigênio (na presença de catalisadores) e outros peróxidos existentes na atmosfera, havendo polêmica sobre a importância de cada uma dessas contribuições<sup>1-4</sup>. O S(VI) posteriormente é precipitado predominantemente sob forma de ácido sulfúrico.

A importância da determinação dos peróxidos não está somente ligada ao seu alto potencial de oxidação na fase líquida (nuvens, neblina e chuva) mas também pela sua participação na química de radicais livres na atmosfera.

Acredita-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o principal responsável pela oxidação do sulfito a sulfato na fase condensada, devido não apenas à sua alta solubilidade em água, mas também à cinética favorável dessa reação, particularmente em meio ácido<sup>5,6</sup>.

Dada a importância dos processos citados na química atmosférica e a insuficiência de informações experimentais a respeito da variação da concentração de peróxidos na fase gasosa e líquida em função dos demais fatores atuantes no processo, torna-se fundamental o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis e simples para a determinação de peróxidos a nível de traços. Para a determinação de peróxido de hidrogênio em fase líquida existem na literatura vários métodos satisfatórios. Nosso laboratório, em particular, vem se dedicando a essas medidas pelos métodos amperométrico<sup>7</sup> e de quimiluminescência<sup>8</sup>.

Com relação à coleta de peróxido de hidrogênio na fase gasosa e em concentrações da ordem de partes por trilhão em volume (pptv) há sérios problemas de interferência ocasionados especialmente pelo ozônio, presente em concentrações mais elevadas nessa fase. Entre os diversos métodos descritos na literatura<sup>9</sup> tem-se mostrado como o mais satisfatório o da crioamostragem. Utilizam-se temperaturas suficientemente baixas para assegurar a inexistência de filmes líquidos de água no gelo condensado a partir da umidade do ar (que traz consigo o  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), minimizando deste modo as reações indesejáveis na interfase gás-líquido. A faixa de  $-10$  a  $-40^{\circ}\text{C}$  é apropriada. Temperaturas mais baixas têm sido utilizadas para coletar outras espécies condensáveis da atmosfera<sup>10</sup>.

Ainda não existem crioamostradores comerciais disponíveis para esse propósito no mercado internacional e o melhor equipamento é de difícil duplicação porque aproveita a unidade de refrigeração de um sistema de resfriamento de tubo de fotomultiplicadora, o qual é substituído por uma pipeta, através da qual se aspira ar com o auxílio de uma bomba de diafragma.

Justifica-se, portanto, o desenvolvimento de uma unidade crioamostradora de baixo custo e passível de ser construída com um mínimo de recursos de oficina mecânica e com componentes facilmente encontráveis no mercado nacional.

## 2. DESCRIÇÃO

O crioamostrador foi construído utilizando-se uma unidade condensadora Elgin, composta de compressor selado de 1/4 HP de potência, ventilador e radiador condensador.

Essa unidade é projetada para trabalhar com Freon 12 (Frigen 12), o que limita a  $-35^{\circ}\text{C}$  a temperatura mínima que se pode atingir, contudo ainda adequada para esta aplicação.

A esse sistema adicionou-se uma válvula de expansão e a célula crioamostradora. O trocador de calor desta última foi feito com tubo de cobre de 1/2" de diâmetro, e com aproximadamente 150 cm de comprimento, enrolado em hélice sobre um tubo de latão de 1 1/2" de diâmetro interno. Para melhorar a condução térmica, esta serpentina foi soldada ao tubo de latão com estanho. Todo este conjunto foi isolado termicamente com uma manta de isopor, e montado dentro de um tubo de PVC rígido. As tampas deste último tubo são vazadas, permitindo o acesso ao interior do tubo de latão, que constitui a câmara de amostragem.

A carga de gás refrigerante introduzida foi cerca de 3/4 da capacidade do reservatório de líquido.

No interior da câmara de amostragem ajusta-se, sob pressão, um tubo de polietileno com paredes muito finas, através do qual passa o fluxo de ar de amostragem e em cuja superfície interna ocorre a condensação. A figura 1 apresenta um esquema da câmara de amostragem.

Após certo período de amostragem o tubo de polietileno é retirado da câmara fria, vedado em ambas as extremidades com tampas do mesmo material, transferido para

uma caixa de isopor que se amolda às suas dimensões externas e armazenado num congelador até o momento da determinação analítica. Em seguida, outro tubo de polietileno, limpo e seco, é instalado na célula e nova amostragem é iniciada.

Um ponto importante levado em consideração foi a montagem da célula de amostragem em posição vertical, minimizando a deposição de material particulado da atmosfera e subseqüentes reações do mesmo com a amostra condensada.

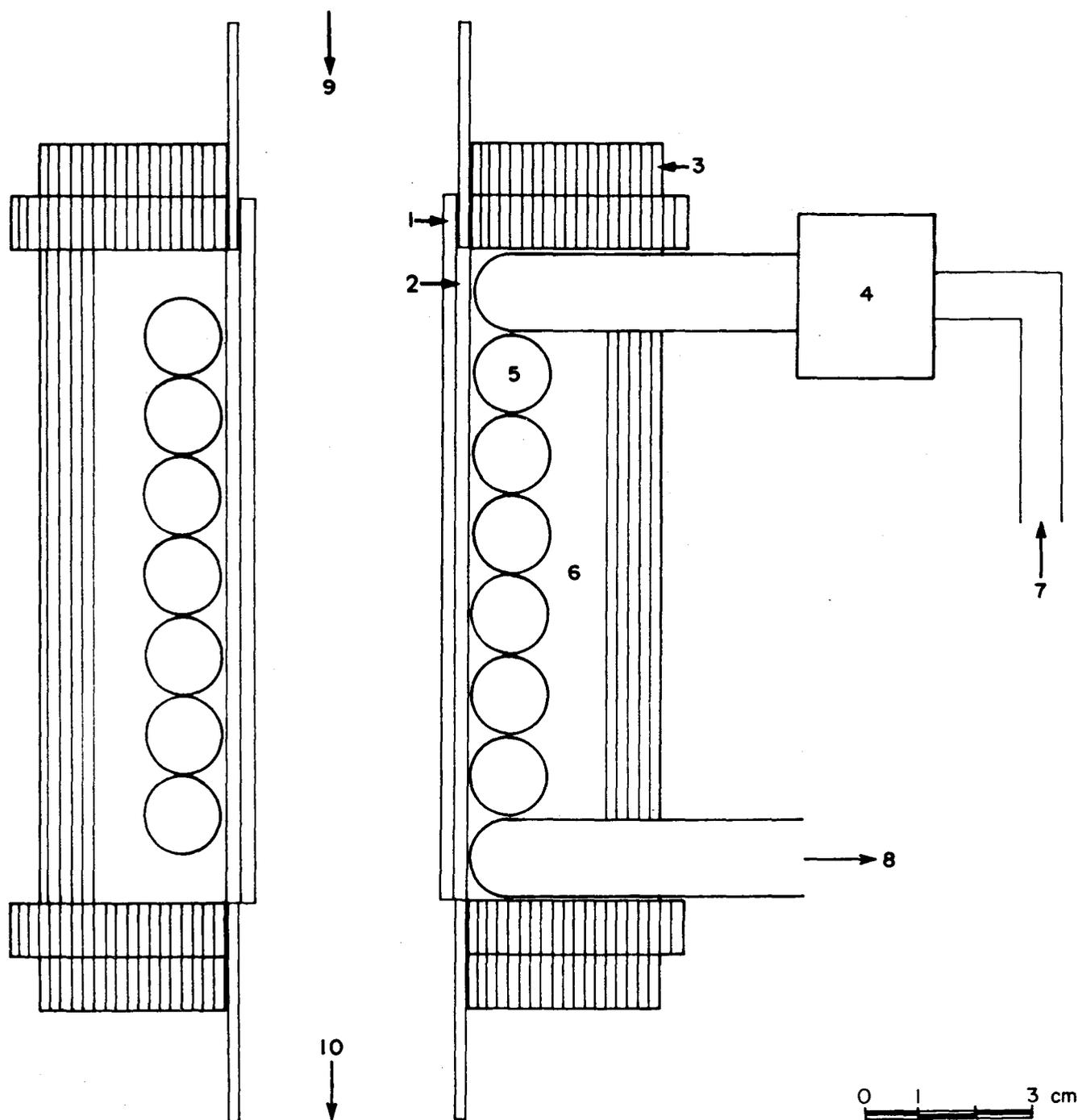


Figura 1. Câmara de amostragem do criamostrador. 1 - tubo de polietileno para amostragem; 2 - tubo de latão; 3 - tubo de PVC; 4 - válvula de expansão; 5 - serpentina de cobre; 6 - isolante térmico; 7 - entrada de FREON líquido proveniente do condensador; 8 - retorno de gás para o compressor; 9 - entrada de ar para amostragem; 10 - sucção de ar.

O sistema de sucção constou de um ventilador do tipo usado para computador (1/10 HP), ao qual foram adaptados uma coifa e um tubo flexível de 1 1/2" de diâmetro, do tipo usado em aspiradores de pó domésticos. Esse tubo flexível se encaixa na saída inferior da célula de amostragem. O fluxo de ar é ajustado com o auxílio de uma lâmina de plástico inserida transversalmente no tubo.

O ar é conduzido do exterior da estação de amostragem até o criamostrador por um tubo removível de PTFE de 1" de diâmetro, para possibilitar a troca do tubo de amostragem.

### 3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO

Inicialmente, procedeu-se ao ajuste da válvula de expansão para conseguir a menor temperatura possível na câmara de amostragem. As medições foram realizadas com um termopar calibrado. Com o fluxo de ar desligado, uma temperatura de  $-34,2^{\circ}\text{C}$  foi alcançada. Uma vez ligada a sucção, ajustou-se o fluxo de ar de forma que esta temperatura se mantivesse em torno de  $-20^{\circ}\text{C}$ . A operação mostrou-se estável e satisfatória por períodos prolongados.

A velocidade de condensação de amostra, obtida por pesagem do tubo de polietileno antes e depois de um período de amostragem, foi da ordem de 0,1 g/min, à temperatura ambiente de  $20^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de 70%.

A eficiência do coletor depende da área da câmara fria, da velocidade do fluxo de ar e da concentração de vapor de água na atmosfera. A resolução temporal típica, considerando suficiente um volume de amostra de 2 ml, é de aproximadamente 30 minutos. Usualmente, períodos de 1 hora são apropriados por oferecerem suficiente resolução para monitorar a variação diuturna de peróxido.

Um ponto importante do método é a não necessidade de uma eficiência de 100% na amostragem, uma vez que a razão entre as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na fase gasosa se mantém inalterada no processo de condensação<sup>10</sup>. Assim sendo, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  encontrada na fase condensada ( $\text{H}_2\text{O}_2$  1, em ppb) pode ser diretamente relacionada com o conteúdo de vapor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no ambiente ( $\text{H}_2\text{O}_2$  g,

em pptv) pela seguinte expressão<sup>11</sup>:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_g = [\text{H}_2\text{O}_2]_l \times [\text{H}_2\text{O}]_g (P_0/P) (V_M \cdot T/M \cdot T_0)$$

onde  $\text{H}_2\text{O}_g$  é a concentração de vapor de água na atmosfera ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $P_0$  é a pressão padrão,  $P$  é a pressão reinante durante a amostragem,  $T_0$  é a temperatura padrão,  $T$  é a temperatura termodinâmica ambiente,  $V_M$  é o volume molar padrão e  $M$  é a massa molar do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Com o auxílio deste criamostrador está sendo iniciado um estudo sistemático da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na atmosfera urbana de São Paulo. Dependendo das condições ambientais, concentrações da ordem de centenas de pptv têm sido encontradas. Os resultados serão correlacionados com outros parâmetros atmosféricos e oportunamente publicados.

### REFERÊNCIAS

- 1 Penkett, A.; Jones, B.M.R.; Brice, K.A.; Eggleton, A.E.J.; *Atm. Envir.* (1979), 13, 123.
- 2 Moeller, D.; *Atm. Envir.* (1980), 14, 1067.
- 3 Kunen, S.M.; Lazrus, A.L.; Kok, G.L.; Heikes, B.G.; *J. Geophys. Res.* (1983), 88, 3671.
- 4 McElroy, W.J.; *Atm. Envir.* (1986), 20, 427.
- 5 Kleindienst, T.E.; Shepson, P.B.; Hodges, D.N.; Nero, C.M.; Amts, R.R.; Dasgupta, P.K.; Hoonn, H.; Kok, G.L.; Lind, J.A.; Lazrus, A.L.; Mackay, G.I.; Mayne, L. K.; Schiff, H.I.; *Environ. Sci. Technol.* (1988), 22, 53.
- 6 Saxena, P.; Seigneur, C.; *Atm. Envir.* (1987), 21, 807.
- 7 Gutz, I.G.R.; Klockow, D.; 2nd Int. Environ. Chem. Congress in Brazil, Salvador, 1988, Abstracts, p. 14.
- 8 Klockow, D.; Jacob, P.; "Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems (W. Jaeschke, ed.), Nato Asi series, vol G 6, p. 117, Springer-Verlag, Berlim, 1986.
- 9 Sakugawa, H.; Kaplan, I.R.; *Atm. Envir.* (1987), 21, 1791.
- 10 Namiensnik, J.; *Talanta* (1988), 35, 567.
- 11 Jacob, P.; Tavares, T.M.; Klockow, D.; *Fres. Z. Anal. Chem.* (1986), 325, 359.