

## AMOSTRAGEM PASSIVA DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS. APLICAÇÃO AO SO<sub>2</sub>

Lícia Passos dos Santos Cruz e Vânia Palmeira Campos\*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

Recebido em 24/1/01; aceito em 10/10/01

PASSIVE SAMPLING OF ATMOSPHERIC POLLUTANTES. APPLICATION TO SO<sub>2</sub>. The passive sampling technique has been widely used for many years in the measurement of personal exposure to pollutants in the workplace. In recent years the technique has been used too for measurements in ambient air. In the specific case of SO<sub>2</sub> a variety of passive samplers have been described in the literature. The great number are diffusive samplers and some few are permeation samplers. They are basically of two types: badge and tube-type. However there are more than 10 variations in relation to the sampler dimensions, diffusion barriers and pollutant sorption medium. The technique trend to be very used in the near future with samplers able to reach very low detection limits, proposing a viable option for monitoring specific species at urban, regional and global scales.

Keywords: air sampling; passive sampling; sulfur dioxide.

### INTRODUÇÃO

O monitoramento de compostos gasosos do ar tradicionalmente envolve a aplicação de técnicas de amostragens ativas, na maioria das vezes, sofisticadas e caras. A aplicação de tais técnicas muitas vezes é pouco efetiva, devido principalmente à natureza dos equipamentos envolvidos, à necessidade de suprimento contínuo de energia elétrica, pessoal capacitado para a operação dos equipamentos, etc. Desta forma, torna-se importante o desenvolvimento de métodos de amostragens que não dependam desses fatores e que possibilitem a coleta de amostras em regiões onde tais requisitos não estejam disponíveis.

Amostradores passivos, também conhecidos como monitores ou dosímetros passivos, são dispositivos capazes de fixar compostos 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, ou seja, não necessitando de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado<sup>1-3</sup>. Estes dispositivos são bastante utilizados no monitoramento da exposição pessoal em ambientes de trabalho, datando de 1927 o surgimento da primeira patente de um dosímetro passivo para CO, por Gordon & Lowe<sup>4</sup>. No entanto, o uso deste tipo de dispositivo só foi difundido a partir de 1973, quando Palmes & Gunnison<sup>5</sup> estabeleceram suas bases teóricas e desenvolveram um amostrador difusivo em forma de tubo, para SO<sub>2</sub>. Desde então, uma grande variedade de amostradores têm sido descritos e comercializados, restringindo-se porém a medidas de exposição profissional<sup>5-13</sup> e, só recentemente começou-se a estudar a sua aplicabilidade para o monitoramento ambiental externo<sup>14-19</sup>, o qual engloba concentrações geralmente 30 vezes menores do que aquelas em ambientes de trabalho e, em casos específicos, de poluentes como SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>, duas ou três ordens de magnitude mais baixas.

A utilização dos amostradores passivos para o monitoramento de SO<sub>2</sub> e outros compostos (gases ou vapores) tem se tornado uma alternativa bastante promissora devido às vantagens que estes apresentam quando comparados com as técnicas ativas convencionais:

são mais simples, de custo bem mais reduzido (por não necessitarem de bateria ou bombeamento externo), exigem pouca manutenção, não dependem de calibração de fluxos de ar, são de fácil operação e bem aceitos pelos seus usuários em ambientes de trabalho, por serem leves e de tamanho reduzido. Os resultados das medidas passivas são fornecidos na forma de concentração média ponderada por tempo, sendo desnecessário o conhecimento do volume de ar amostrado. Estas características tornam este tipo de amostrador adequado não apenas para o monitoramento da exposição pessoal, mas também para aplicações no ar ambiente, inclusive em áreas remotas onde não há disponibilidade de energia elétrica e portanto outras técnicas não podem ser usadas<sup>20-24</sup>. Por outro lado, estes amostradores apresentam algumas desvantagens, tais como: não fornecem concentrações instantâneas, não estão disponíveis comercialmente para um grande número de componentes atmosféricos, não permitem alteração na taxa de amostragem, o que impossibilita concentrar ou diluir o gás ou vapor durante a amostragem e não possuem adequada sensibilidade quando expostos por curto tempo. De forma semelhante às amostragens ativas descontínuas, que integram longo tempo (por exemplo 24 horas), a amostragem passiva não distingue episódios transitórios de altas e baixas concentrações em um dado período<sup>23,24</sup>.

Este artigo se propõe a apresentar o uso deste tipo de técnica de amostragem, adequada para o monitoramento atmosférico, a custos muito reduzidos. O princípio de funcionamento dos amostradores passivos é discutido, assim como os parâmetros que afetam o seu desempenho, sendo finalmente apresentadas algumas aplicações, voltadas para as medidas de SO<sub>2</sub> no ar ambiente.

### PRINCÍPIO DO FUNCIONAMENTO DOS AMOSTRADORES PASSIVOS

Existem basicamente dois tipos de amostradores passivos. O primeiro tipo e mais utilizado, baseia-se no princípio da difusão das moléculas através de uma camada estática de gás. Normalmente são colocadas uma ou mais barreiras de difusão, que não oferecem resistência ao transporte das moléculas, entre a superfície de coleta e a entrada do ar, para controlar a difusão e a velocidade de amostragem, e para impedir a penetração do material particulado no espaço de difusão<sup>21</sup>.

\*e-mail: vaniaroc@ufba.br

Os amostradores difusivos baseiam-se no movimento das moléculas através de um gradiente de concentração que, em equilíbrio dinâmico pode ser definido pela primeira lei de difusão de Fick<sup>25</sup>.

$$J = -D.A. \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

onde:

J = taxa de transferência de massa (µg/h)

A = área da seção transversal do percurso de difusão (m<sup>2</sup>)

D = coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/h)

dC/dX = coeficiente instantâneo de mudança na concentração ao longo do percurso (µg/m<sup>3</sup>)

O sinal negativo indica que a concentração do analito decresce na direção de difusão. Se a lei de Fick for escrita em função da massa amostrada e do tempo de amostragem, e considerando a mudança da concentração (C - C<sub>0</sub>) ao longo do comprimento total do percurso de difusão (X - X<sub>0</sub> = L), a equação 1 transforma-se em:

$$\frac{m}{t} = D.A. \frac{(C - C_0)}{L} \quad (2)$$

onde:

m = massa total coletada (µg)

t = tempo de amostragem (h)

C = concentração externa (ambiente) do poluente (µg/m<sup>3</sup>)

C<sub>0</sub> = concentração do poluente na superfície de coleta (µg/m<sup>3</sup>)

L = comprimento do percurso de difusão (m)

Se um meio de coleta efetivo for utilizado, a concentração do poluente na superfície do coletor (C<sub>0</sub>) pode ser assumida como zero e a equação 2 se reduz a:

$$m = \frac{D.A}{L} . C.t \quad (3)$$

Na prática, a suposição acima nunca é verdadeira; contudo o erro resultante dessa aproximação será muito pequeno e pode ser ignorado em aplicações dos amostradores passivos para a determinação de baixas concentrações de gases ou vapores em ambientes interno e externo<sup>20</sup>. Na equação 3, a expressão DA/L, que tem a mesma unidade (m<sup>3</sup>/h) do fluxo de ar em amostradores convencionais que utilizam bombas de sucção, é definida como a taxa de amostragem, que pode ser calculada teoricamente a partir do coeficiente de difusão e da geometria do amostrador. Rearranjando a equação 3, temos:

$$C = \frac{m.L}{D.A.t} \quad (4)$$

Assim, cinco fatores afetam a medida da concentração (C) do gás ou vapor no ar. Dois desses fatores (A e L) são parâmetros físicos relacionados com a geometria do amostrador e são independentes do analito, enquanto que D é uma propriedade específica de cada gás ou vapor e é independente da forma do amostrador. O coeficiente de difusão é diretamente proporcional à temperatura absoluta (T) elevado à potência três meios e inversamente proporcional à pressão atmosférica<sup>21</sup>. Um esquema de um amostrador que opera por difusão pode ser visto na Figura 1.

O segundo tipo de amostrador passivo envolve a absorção e subsequente permeação das moléculas do gás ou vapor através de uma membrana. A determinação das concentrações ambientais de um gás usando um dispositivo baseado em permeação pode ser estabelecida por<sup>21</sup>:

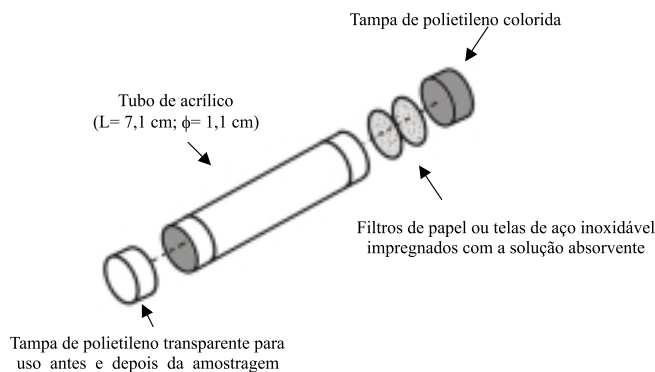


Figura 1. Diagrama de um tubo de difusão (Fonte: Shooter et al., 1995<sup>23</sup>)

$$C = \frac{wk}{t} \quad (5)$$

onde:

C = concentração do gás (µg/m<sup>3</sup>)

w = massa do gás coletado (µg)

k = constante de permeação (h/m<sup>3</sup>)

t = tempo de exposição (h)

A constante de permeação (k) é determinada experimentalmente e é uma função específica do material da membrana e do poluente de interesse<sup>26</sup>. A seleção do tipo de membrana, que seja altamente permeável ao analito e impermeável à maioria dos outros componentes atmosféricos, constitui uma etapa importante no desenvolvimento de um amostrador deste tipo<sup>27</sup>. O material da membrana deve ser hidrofóbico, uma vez que a água geralmente desativa os adsorventes sólidos mais usados em amostradores passivos. Um critério básico para avaliação do material de uma membrana é a velocidade de amostragem para um dado poluente, pois quando baixa, resultará em baixa sensibilidade para o amostrador, a qual exigirá tempos de exposição maiores.

Quanto à forma de construção, os amostradores passivos podem ser de vários tipos. Os mais comumente utilizados são os tipo emblema e os tipo tubo. 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, o que impossibilita seu uso para monitoramento em áreas estáticas, mas certamente podem ser utilizados no monitoramento pessoal, em ambientes de trabalho<sup>22</sup>. A Figura 2 apresenta um modelo comercial de amostrador passivo tipo emblema. Para ambientes externos, são frequentemente usados os amostradores tipo tubo, pois a baixa taxa de amostragem destes é compensada por longos períodos de exposição. Estes amostradores possuem uma baixa razão entre a área da seção transversal e o percurso de difusão, não sendo geralmente afetados por baixas velocidades de ar<sup>19,20,28</sup>.

## PARÂMETROS QUE AFETAM O DESEMPENHO DE UM AMOSTRADOR PASSIVO

### Velocidade facial

A velocidade facial e a orientação do ar podem afetar o desempenho de um amostrador difusivo porque influenciam o comprimento efetivo do caminho de difusão. A taxa de amostragem é função do comprimento do percurso de difusão (termo L nas equações 2-4) e

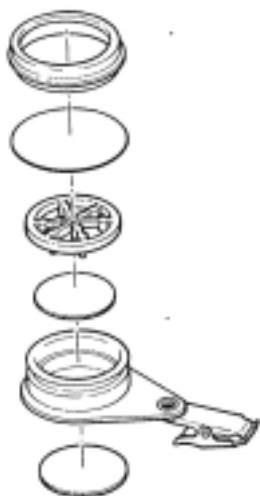


Figura 2. Amostrador passivo tipo emblema 3M Modelo 3500 (Fonte: Feigley et al., 1994<sup>29</sup>)

da área da seção transversal (termo A nas equações 1-4) do amostrador.

Sob condições de estagnação do ar na face externa do amostrador, o comprimento do percurso de difusão efetivo pode aumentar, diminuindo conseqüentemente a velocidade de amostragem e gerando erros negativos. Esse efeito, também chamado de efeito de “inanição”, ocorre devido a existência de uma resistência adicional à transferência de massa criada por uma “camada limite” que se forma entre a atmosfera externa e aquela próxima à superfície de entrada do ar no amostrador<sup>29-31</sup>.

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<sup>32</sup>. Segundo Brown<sup>1</sup>, se a velocidade do ar na face do amostrador for mantida acima de 0,1 m/s, os efeitos de “inanição” são muito pequenos.

Quando o amostrador passivo é utilizado com a finalidade de determinar o nível de contaminação ao qual trabalhadores estão expostos, geralmente o movimento da pessoa que o carrega é suficiente para evitar esse efeito. 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<sup>33</sup>. Por outro lado, se o ar é muito turbulento na face externa do amostrador, o comprimento do percurso de difusão efetivo pode ser diminuído e os resultados podem ser maiores 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 velocidade de amostragem. Palmes et al.<sup>6</sup> concluíram que a turbulência do ar não exerce efeito significativo sobre o desempenho de amostradores passivos tipo tubo. No entanto, Gair & Penkett<sup>34</sup> afirmaram a partir de resultados experimentais que sob condições turbulentas em ambientes externos, o comprimento do caminho de difusão

efetivo de um tubo de comprimento padrão (7,1 cm) sofre uma redução entre 7 e 38 %, resultando em uma superestimação na concentração do composto gasoso determinado. A incorporação de uma proteção (telas, membranas, etc.) na entrada de ar do amostrador pode reduzir grandemente este efeito. Frenzel et al.<sup>35</sup> recomendaram o uso de uma proteção de membrana de teflon na entrada de ar de amostradores tipo tubo na amostragem de amônia.

### Tempo de exposição e concentração do poluente

A amostragem deve ser realizada por um tempo que seja longo o suficiente para capturar uma quantidade de amostra que seja mensurável no processo analítico, sem entretanto, ultrapassar a capacidade do meio de coleta. Como os amostradores passivos não podem ser “desligados” no final do período de coleta, deve-se ter o cuidado de mantê-los hermeticamente fechados e protegidos antes e depois da exposição para assegurar a exatidão do tempo de amostragem<sup>31</sup>.

O efeito da concentração do gás ou vapor na atmosfera sobre a velocidade de amostragem depende do meio de coleta. Quando a coleta é feita por absorção do composto em um líquido ou em reagente suportado a velocidade de amostragem não se modifica com a variação da concentração, uma vez que o gradiente de concentração ( $C - C_0$ ) é mantido constante e a concentração do analito na superfície é negligenciável ( $C_0 = 0$ ).

Quando a coleta é feita por adsorção em um meio sólido (carvão, tenax, zeólitas), verifica-se uma diminuição da velocidade de amostragem com o aumento da concentração do contaminante na atmosfera. Isso ocorre provavelmente devido à reversibilidade do processo de adsorção<sup>29</sup>.

### Temperatura

A temperatura pode influenciar o desempenho dos amostradores passivos de várias maneiras. O coeficiente de difusão para um gás ideal é teoricamente proporcional a  $T^{3/2}$ . Assim a taxa de amostragem aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento do coeficiente de difusão<sup>36</sup>. Para amostradores difusivos observou-se uma variação menor do que 0,2 % na taxa de amostragem por grau Celsius, portanto, uma mudança de temperatura de 25 para 30 °C, se não for corrigida, gerará um erro em torno de 1 %<sup>21,31</sup>. Amostradores passivos que operam por permeação através de membranas podem ser seriamente afetados pela temperatura pois o gás ou vapor pode ser retido pela membrana a baixas temperaturas ou a membrana pode se tornar não seletiva a altas temperaturas.

### Umidade relativa

Os efeitos da umidade vão diferir entre amostradores contendo adsorventes hidrofílicos e hidrofóbicos. A alta umidade 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<sup>37</sup>. Adsorventes hidrofóbicos não apresentam diminuição do desempenho com a presença de umidade. Os amostradores com membrana são favorecidos pela hidrofobicidade da mesma<sup>35</sup>.

### Transporte e tempo de armazenagem

A maioria dos amostradores passivos requer transporte entre o local de amostragem e o laboratório. As seguintes precauções são

recomendadas para que a integridade da amostra seja mantida durante este processo: 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 se for possível manter os amostradores a baixa temperatura para evitar a perda do poluente por decomposição ou evaporação; c) manter os amostradores longe de fontes de contaminação durante o transporte<sup>37</sup>.

O conhecimento do efeito do tempo de armazenagem do amostrador sobre o resultado final da coleta é importante, pois nem sempre é possível analisá-lo imediatamente após a coleta. Da mesma forma também é relevante a determinação da estabilidade do amostrador antes de ser exposto, especialmente daqueles que utilizam reagentes químicos para coleta de analito em fase gasosa ou vapor<sup>2</sup>.

## APLICAÇÕES DA AMOSTRAGEM PASSIVA AO SO<sub>2</sub>

Palmer & Gunnison<sup>5</sup> originalmente desenvolveram um amostrador difusivo para SO<sub>2</sub> consistindo de um cilindro de vidro com 1 cm de diâmetro e 3 cm de comprimento, usando como barreira de difusão um tubo inserido na entrada de ar. O SO<sub>2</sub> difundido era fixado e estabilizado em uma solução de tetracloromercurato (TCM) 1 mol.L<sup>-1</sup> e era determinado posteriormente por análise colorimétrica utilizando o procedimento de West-Gaeke<sup>38</sup>. Esses pesquisadores também desenvolveram amostradores similares contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. ou sílica gel para monitoramento de vapor d'água. O dispositivo comumente designado de "tubo de Palmes" foi desenvolvido posteriormente e consistia de um tubo de acrílico simples, com cerca de 7,1 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro interno, contendo três telas de aço inoxidável impregnadas com trietanolamina para coletar NO<sub>2</sub><sup>6</sup>.

Reiszner & West<sup>39</sup> descreveram um amostrador passivo para SO<sub>2</sub> similar ao de Palmer & Gunnison<sup>5</sup> usando o mesmo líquido de coleta, porém baseado no princípio da permeação incorporando uma membrana de dimetil silicone como barreira de permeação no fundo do tubo de vidro. O método foi apresentado pelos autores como sendo confiável sob influência de mudanças de umidade relativa, pois a permeabilidade do SO<sub>2</sub> nesta membrana era constante sob a faixa de 0-80 %, e de mudanças de temperatura, uma vez que a membrana exibiu um decréscimo na permeabilidade de apenas 5 % para um aumento de 10 °C. Além disso, possíveis interferências de H<sub>2</sub>S, O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub> não foram significativas.

Killick<sup>40</sup> utilizou o amostrador de Reiszner & West<sup>39</sup> para medições de SO<sub>2</sub> em testes de laboratório, amostrando por períodos de 1 hora a 19 dias. Ele encontrou geralmente boa concordância em 75 % dos testes usando paralelamente um instrumento contínuo condutimétrico.

Orr *et al.*<sup>41</sup> testaram também este amostrador em campo, e concluíram que o mesmo era inadequado devido à falta de sensibilidade em zonas rurais e possibilidades de congelamento da solução absorvente durante estações frias. Estes autores desenvolveram então um outro amostrador alternativo, incorporando um filtro de policarbonato de 8,0 µm como membrana permeável e um filtro de celulose impregnado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25 % (m/v) / glicerol 10 % (v/v) como agente fixador do poluente. Neste caso o dispositivo apresentou uma taxa de coleta significativamente maior, além da vantagem de operar bem em estações frias.

Kring *et al.*<sup>42</sup> testaram um dosímetro passivo para SO<sub>2</sub> tipo emblema utilizando também solução de TCM como meio de coleta. A novidade desse sistema é que o próprio dosímetro já contém os reagentes para a análise dentro de cápsulas que são quebradas misturando os reagentes com o meio de coleta. A intensidade da coloração

produzida na solução era lida em um instrumento portátil depois do período de exposição. Isto foi apresentado como uma vantagem pois não há consumo de tempo em laboratório com análises por via úmida. Semelhantes versões deste dosímetro foram também utilizadas para NH<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>.

Um amostrador difusivo para SO<sub>2</sub> utilizando uma solução absorvente de formaldeído tamponado foi desenvolvido por Naus *et al.*<sup>43</sup>. O uso desta solução absorvente foi reportada por Dasgupta *et al.*<sup>44</sup> como sendo bastante adequado uma vez que o reagente não tinha a alta toxicidade do TCM e não apresentava interferências de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Fe(III), Cu(II) e V (V). O desempenho destes amostradores foi avaliado em câmara de exposição e, segundo os autores os mesmos respondiam linearmente com o tempo, não eram influenciados por variações de temperatura entre 25 e 38 °C, além de não serem sensíveis a variações na velocidade facial entre 0 a 3 m/s.

Hangartner & Burri<sup>45</sup> desenvolveram um amostrador passivo baseado no tubo de Palmes, consistindo de um tubo de polipropileno contendo 3 telas de aço inoxidável tratadas com uma mistura de trietanolamina / glicol (3:1) para fixação de SO<sub>2</sub>. Os autores verificaram um forte decréscimo na concentração do SO<sub>2</sub> fixado nos amostradores quando estes eram estocados à temperatura ambiente (22 °C). Além disso foram verificadas perdas por difusão reversa em torno de 6 % por dia de estocagem. Os amostradores também eram sensíveis à umidade relativa.

Scheeren *et al.*<sup>46</sup> desenvolveram e avaliaram o desempenho de dois amostradores passivos para SO<sub>2</sub>: um tipo tubo e outro tipo emblema. Ambos utilizavam filtros de quartzo impregnados com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,2 % (m/v), porém apenas o amostrador tipo emblema usava um filtro de Teflon na entrada do ar para prevenir problemas de turbulência do ar e evitar a interferência de partículas de sulfato. O SO<sub>2</sub> fixado como sulfito após ser extraído do filtro impregnado, era oxidado e determinado como sulfato por cromatografia iônica. Considerando um período de exposição de uma semana, o limite de detecção para o amostrador tipo emblema foi de cerca de 4 µg/m<sup>3</sup> e para o tipo tubo 34 µg/m<sup>3</sup>. A precisão calculada para os dois amostradores estava na faixa de 5 a 10 %. De acordo com os resultados obtidos, a eficiência de coleta sofria influência da velocidade do vento. O amostrador tipo emblema só apresentava bom desempenho quando a velocidade do vento era maior que 1 m/s, enquanto que com o tipo tubo foram obtidos resultados confiáveis e exatos somente quando a velocidade do vento era menor do que 1 m/s.

De Santis *et al.*<sup>19</sup> sugeriram o uso simultâneo de dois amostradores tipo emblema com filtro de fibra de vidro revestido com solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 % (m/v) + glicerol 1 % (v/v) em água / metanol para coleta de SO<sub>2</sub>, com a mesma geometria externa, mas com diferentes percursos de difusão. O objetivo era corrigir os erros devido à resistência da camada de ar estacionária e à resistência do filtro de membrana, tornando o método independente de calibrações em laboratório contra misturas gasosas ou calibrações em campo contra um método ativo. Apenas a correção da eficiência de coleta seria necessária caso o meio não fosse 100 % eficiente.

Krochmal & Kalina<sup>16</sup> descreveram um método de amostragem passiva para a determinação simultânea de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> na atmosfera. O amostrador, tipo emblema, possuía um corpo de polietileno pintado de preto para proteger o enchimento absorvente da luz solar. SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> eram coletados em filtro de papel Whatman impregnado com solução de trietanolamina 20 % (v/v). Alternativamente, duas telas de aço inoxidável poderiam ser usadas em lugar do filtro de papel. Períodos de amostragem variaram entre 24 h e 1 mês. O limite de detecção para a exposição mensal foi determinado como 0,5 e 0,7 µg/m<sup>3</sup> para NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, respectivamente. Os autores publicaram posteriormente um trabalho<sup>17</sup> usando este amostrador para exposições mensais em 147 pontos em centros de cidades, áreas residenciais,

industriais e rurais durante um ano. Os dados permitiram comparação dos níveis de poluição do ar em diferentes cidades e a produção de mapas de distribuição espacial de  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  em áreas rurais da Polônia.

Mais recentemente alguns pesquisadores<sup>47-49</sup> têm sugerido o uso de uma solução de  $\text{NaOH}$  1 % (m/v) em metanol na impregnação de filtros de celulose para a amostragem passiva de  $\text{SO}_2$ . Ferm & Svanberg<sup>47</sup> utilizaram dois amostradores passivos tipo tubo para medidas mensais de concentrações de  $\text{SO}_2$  em áreas urbanas e remotas na Suécia. O primeiro era um cilindro longo e estreito (10 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento) com limite de detecção relativamente alto, o qual foi usado em áreas urbanas. Este amostrador tinha proteção contra a turbulência do ar usando uma fina tela de aço inoxidável colocada na entrada do mesmo. O segundo amostrador, curto e largo (20 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento) com baixo limite de detecção ( $0,1 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ ) foi utilizado não apenas em áreas remotas, mas também em áreas urbanas. Este, mais sensível à turbulência do ar, era protegido por uma membrana porosa além da tela de aço inoxidável. Comparações feitas entre a técnica passiva com técnicas ativas indicaram concordância em torno de 15 %. A repetibilidade das medidas (expressa como desvio padrão relativo) foi reportada como 11 % e 8 % por aqueles autores e por Ferm & Rodhe<sup>50</sup>, respectivamente, em amostragens realizadas em vários países de clima tropical e subtropical da Ásia.

Makkonen & Juntto<sup>48</sup> utilizaram o amostrador curto e largo, anteriormente citado, para realizar medidas de  $\text{SO}_2$  no ar por períodos quinzenais e mensais, durante um ano, em áreas remotas no sudeste da Finlândia. Esta técnica foi comparada com três técnicas ativas: monitor contínuo, filtro empacotado com dois e três estágios e um sistema de absorção em solução. Foi obtida boa concordância entre estas técnicas (desvio padrão médio entre todos os métodos foi 6 %) para amostragens mensais.

Santos<sup>24</sup> desenvolveu um amostrador passivo para  $\text{SO}_2$  (Figura 3) baseado naquele descrito por Ferm & Svanberg<sup>47</sup>, cuja configuração minimiza problemas de turbulência do ar e outras interferências de amostragem: utilizou um cilindro de polietileno (21 mm de diâmetro e 12 mm de comprimento), fechado no fundo e tendo na outra extremidade (na entrada de ar) uma tela de aço inox (fio de 0,08 mm e malha de 0,125 mm) adaptada, seguida por um filtro de Teflon e outro de celulose impregnado com reagente apropriado ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 % m/v), para fixar o  $\text{SO}_2$  difundido após o caminho de difusão (12 mm). Após o período de exposição do amostrador passivo e seu transporte para o laboratório, o  $\text{SO}_2$  fixado no filtro impregnado era ex-

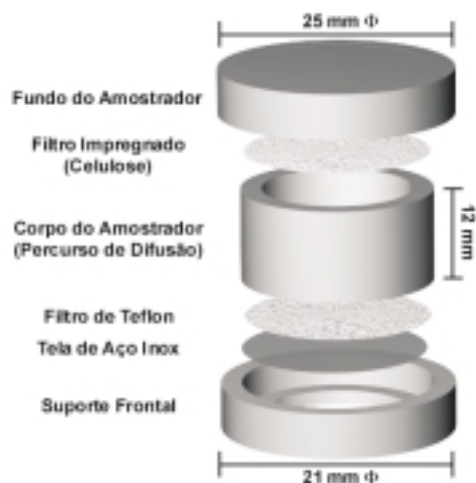


Figura 3. Esquema de amostrador passivo para  $\text{SO}_2$  (Fonte: Santos, 2000<sup>24</sup>)

traído com solução 0,03 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (para garantir oxidação completa) e o  $\text{SO}_4^{2-}$  correspondente era determinado por cromatografia iônica. O desempenho deste amostrador foi avaliado em câmara de Teflon e em campo para períodos de exposição de até um mês, em diferentes tipos de atmosferas: remota, urbana e industrial, onde a precisão das medidas variou de 2,4 a 10 % e a exatidão determinada contra monitores contínuos calibrados variou de 10 a 25 %. O limite de detecção determinado abrangeu a faixa de 0,20 a 0,94  $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ , a depender da temperatura ambiente e tempo de exposição.

## CONCLUSÕES

A técnica de amostragem passiva vem sendo usada por muitos anos em estudos sobre higiene ocupacional para medir concentrações de compostos potencialmente perigosos em ambientes de trabalho, e, somente recentemente, vem sendo aplicada para medidas atmosféricas. Embora o desenvolvimento desta técnica tenha suprido muitas desvantagens do monitoramento ativo convencional, ainda é pequeno o número de trabalhos publicados sobre o desenvolvimento e aplicação de monitores passivos para a determinação de gases ou vapores no ar ambiente, inclusive o  $\text{SO}_2$ . Os protocolos de validação encontrados na literatura<sup>2,51-53</sup> apenas estabelecem as linhas gerais do procedimento de validação, com ênfase na avaliação da influência de diversos fatores, não se aplicando diretamente, na maioria dos casos, a um gás específico e nem sempre são desenvolvidos para amostradores passivos a serem usados para medidas atmosféricas. Com as crescentes exigências de monitoramento ambiental estabelecidas atualmente, os amostradores passivos certamente ocuparão um lugar de destaque em um futuro próximo, representando uma excelente possibilidade de monitoramento a baixo custo, especialmente para amostragens múltiplas em grandes áreas, remotas ou não, e na determinação da resolução espacial de um gás ou vapor, o que tem grande importância no alcance de diferentes objetivos, inclusive na validação de modelos atmosféricos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa concedida, à FINEP, PETROBRAS e BACELL pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Brown, R. H.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1423.
- Brown, R. H.; Harvey, R. P.; Purnell, C. J.; Saunders, K. J.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1984**, *45*, 67.
- Brown, R. H.; Wright, M. D.; *Analyst* **1994**, *119*, 75.
- Gordon, C. S.; Lowe, J. T.; *US pat. 1, 644, 014*, **1927**.
- Palmer, E. D.; Gunnison, A. F.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1973**, *34*, 78.
- Palmer, E. D.; Gunnison, A. F.; DiMattio, J.; Tomczyk, C.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1976**, *37*, 570.
- Tompkins, F. C.; Goldsmith, R. L.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1977**, *38*, 371.
- Bailey, A.; Hollingdale-Smith, P. A.; *Ann. Occup. Hyg.* **1977**, *20*, 345.
- Palmer, E. D.; Tomczyk, C.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1979**, *40*, 588.
- Lautenberg, W. J.; Kring, E. V.; Morello, J. A.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1980**, *41*, 737.
- Coleman, S. R.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1983**, *44*, 631.
- Van der Wal, J. F.; Morekerken, A.; *Ann. Occup. Hyg.* **1984**, *28*, 39.
- Cassinelli, M. E.; Hull, R. D.; Cuendet, P. A.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1985**, *46*, 599.
- Shields, H. C.; Weschler, C. J.; *JAPCA* **1987**, *37*, 1039.
- Cohen, M. A.; Ryan, P. B.; Yanagisawa, Y.; Spengler, J. D.; Ozkaynak, H.; Epstein, P. S.; *JAPCA* **1989**, *39*, 1086.
- Krochmal, D.; Kalina, A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 3473.
- Krochmal, D.; Kalina, A.; *Environ. Pollut.* **1997**, *96*, 401.
- Royset, O.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1998**, *360*, 69.
- De Santis, F.; Allegrini, I.; Fazio, M. C.; Pasella, D.; Piredda, R.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *346*, 127.
- Cao, X.-L.; Hewitt, C. N.; *Environ. Technol.* **1991**, *12*, 1055.

21. Rose, V. E.; Perkins, J. L.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1982**, *43*, 605.
22. Harper, M.; Purnell, C. J.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1987**, *48*, 214.
23. Shooter, D.; Watts, S. F.; Hayes, A. J.; *Environ. Monit. Assn.* **1995**, *38*, 11.
24. Santos, L. P. dos; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2000.
25. Palmes, E. D.; Lindenboom, R. H.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 2400.
26. West, P. W.; Reiszner, K. D.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1978**, *39*, 645.
27. Namiesnik, J.; Górecki, T.; Kozdron, B.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, *37*, 139.
28. Levin, J.; Lindahl, R.; *Analyst* **1994**, *119*, 79.
29. Feigley, C. E.; Riley, T. D.; Underhill, D. W.; Vaden, K. I.; *Talanta* **1994**, *41*, 2003.
30. Underhill, D. W.; Feigley, C. E.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1011.
31. Lewis, R. G.; Mulik, J. D.; Coutant, R. W.; Wooten, G. W.; McMillin, C. R.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 214.
32. Feigley, C. E.; Riley, T. D.; Underhill, D. W.; Lungu, C. T.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1996**, *57*, 551.
33. Hori, H.; Tanaka, I.; *Ann. Occup. Hyg.* **1996**, *40*, 467.
34. Gair, A. J.; Penkett, S. A.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 2529.
35. Frenzel, W.; Grimm, E.; Gruetzmacher, G.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 19.
36. Lee, K.; Yanagisawa, Y.; Hishinuma, M.; Splengler, J. D.; Billick, I. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 697.
37. CEN/TC264/WG11, Comité Européen de Normalisation, Brussels, 1998.
38. West, P. W.; Gaeke, G. C.; *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1816.
39. Reiszner, K. D.; West, P. W.; *Environ. Sci. Technol.* **1973**, *7*, 526.
40. Killick, C. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1976**, *10*, 473.
41. Orr, D. B.; Hipfner, J. C.; Chan, W. H.; Lusic, M. A.; *Atmos. Environ.* **1987**, *21*, 1473.
42. Kring, E. V.; Lautenberger, W. J.; Baker, W. B.; Douglas, J. J.; Hoffman, R. A.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1981**, *42*, 373.
43. Naus, C. J.; McAvoy, D.; Broder, I.; Smith, J. W.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1987**, *48*, 1001.
44. Dasgupta, P. K.; DeCesare, K. B.; Ullrey, J. C.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1912.
45. Hangartner, M.; Burri, P.; CEC Publ. 10555 **1987**, 387.
46. Scheeren, B. A.; De Santis, F.; Allegrini, I.; Heeres, P.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1994**, *56*, 73.
47. Ferm, M.; Svanberg, P. A.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1377.
48. Makkonen, U.; Juntto, S.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 983.
49. Ayers, G. P.; Keywood, M. D.; Gillett, R.; Manins, P. C.; Malfroy, H.; Bardsley, T.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3587.
50. Ferm, M.; Rodhe, H.; *J. Atmos. Chem.* **1997**, *27*, 17.
51. CEN/TC137/WG2/3 N18 A, Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 1990.
52. Pengelly, M. I.; Groves, J. A.; Turnbull, G. B.; *Ann. Occup. Hyg.* **1994**, *38*, 161.
53. Harper, M.; Guild, L. V.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1996**, *57*, 1115.