

9

CAPÍTULO

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE SENSORES QUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE SO₂

Lima, Francielle Campos¹ *;
Santos, Rafaela Souza¹;
Romualdo, Lincoln Lucílio¹;
Serafim, Mariana de Fátima²
De Matos, Stephane Cristina Naves²;
Bueno, Ivana Cristina Goulart²

¹ Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química. Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão. Av. Dr Lamartine P. de Avelar, 1120. Setor Universitário, 75704-020. Catalão-GO

² Colégio Estadual Anice Cecílio Pedreiro. Rua Santa Terezinha, 285. Bairro Santa Terezinha, 75709530. Catalão-GO

* email: franci_l@hotmail.com.br

Resumo: A questão da poluição atmosférica tem sido uma problemática recorrente pelo fato de existir cada vez mais problemas de saúde relacionados com a má qualidade do ar, o que têm impulsionado estudos que objetivam o monitoramento da qualidade do mesmo. O monitoramento de compostos poluentes presentes na atmosfera vem se tornando uma prática comum, ao mesmo tempo que sofisticada, uma vez que conta com metodologias de amostragem bem desenvolvidas. Partindo desse pressuposto, e de metodologias já validadas, tais como amostragens passiva e ativa, e a existência de sensores que convertem informações em sinais analíticos, foi proposto no trabalho a junção de técnicas sensíveis e simples do ponto de vista metodológico. Dessa forma foi proposto o desenvolvimento de um procedimento de identificação de dióxido de enxofre de baixo custo em comparação as técnicas já consolidadas. A partir dessa problemática e pensando na questão socioambiental, a metodologia foi desenvolvida em parceria com alunas de uma escola da rede estadual da cidade de Catalão-GO objetivando a inserção da escola no ambiente acadêmico e possibilitando uma aproximação direta dos alunos com o meio científico de forma a contribuir para o conhecimento dos mesmos. Como resultado preliminar desse trabalho, além do desenvolvimento dos kits de amostragem, as alunas foram inseridas no meio acadêmico de forma mais ativa, onde participaram na prática do desenvolvimento do trabalho agregando conhecimento teórico e com relação às práticas desenvolvidas.

Palavras-chave: Sensores; Poluição Atmosférica; Dióxido de Enxofre

1. Introdução

1.1 Uma abordagem da poluição atmosférica

A questão da poluição nos grandes centros urbanos gerando agravos ambientais e de saúde preocupa autoridades há algum tempo. Já no século XIII (1273) foram assinadas na Inglaterra as primeiras leis de qualidade do ar que proibiam o uso de carvão com alto teor de enxofre. Mortes em massa decorrentes de eventos críticos de poluição atmosférica ocorreram entre os anos 1911 e 1952 em Londres (BRAGA et al., 2005). Desde então, programas de monitoramento e controle da poluição do ar têm surgido em todo o mundo. A Organização

Mundial da Saúde (OMS), em seu Guia da Qualidade do Ar (WHO, 2005) determina padrões de qualidade do ar para material particulado, ozônio, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre, bem como descreve os possíveis agravos a saúde causados por tais poluentes. Este guia é utilizado por países do mundo todo na elaboração de suas legislações.

No Brasil, o órgão que regulamentava os padrões de qualidade do ar é o CONAMA, pela Resolução 03/1990, que contempla partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (MP_{10}), fumaça (FMC), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3). Além destes, outros tipos de poluentes geram preocupação, dentre os quais estão os compostos orgânicos voláteis (COVs). Estes poluentes tem ganhado atenção principalmente por seus potenciais riscos a saúde humana, porém, para esta classe de poluentes, não há legislação específica no território brasileiro.

Uma das evidências perceptíveis mais comuns da poluição atmosférica é a ocorrência do mau odor. Diante disso, e sabendo do potencial de disseminação do próprio ambiente, têm-se diagnosticado como principais grupos odorantes responsáveis e, conseqüentemente potenciais poluidores, os compostos orgânicos voláteis (COVs) e compostos orgânicos voláteis de enxofre (BUNDY, 1992).

As principais fontes antropogênicas de lançamento desses poluentes na atmosfera são a queima de combustíveis que geram compostos principalmente derivados de hidrocarbonetos e com funções oxigenadas. Além desta, destacam-se o uso de solventes, combustão em fontes móveis e estacionárias, emissões fugitivas e descargas em processos industriais, refino de óleo, aterro de resíduos, agricultura, entre outros (SOUSA, 2002).

1.2 Poluentes derivados de enxofre

Existem diversos compostos de enxofre, em estados de oxidação que variam de -2 a +6, compondo a atmosfera. Os principais compostos voláteis na forma reduzida do enxofre são: dióxido de enxofre (SO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), sulfeto de carbonila (COS), dissulfeto de carbono (CS_2), sulfeto de metila (CH_3SH), dentre outros conhecidos por compostos reduzidos de enxofre (CRE).

Nas últimas décadas a demanda referente à determinação de compostos de enxofre no ambiente tem sido crescente devido a vários fatores, os quais incluem desde a preocupação com a qualidade ambiental à problemas com mau odor. Os compostos voláteis de enxofre constituem uma fonte significativa de poluição atmosférica de origem biogênica e antrópica, transformação natural de espécies na troposfera dando origem a novos poluentes (PITTS e PITTS JR, 2000).

Um dos principais poluentes atmosféricos derivados de enxofre é o dióxido de enxofre (SO_2), que pode ser introduzido no ambiente em grandes quantidades e por diferentes fontes, dentre as quais destacam-se a queima de combustíveis fósseis para aquecimento e produção de energia, fontes industriais como fundição de minérios não-ferrosos, além de outros processos, tais como produção de ácido sulfúrico e de papel. Além disso, existem também fontes naturais, como erupções vulcânicas e oxidação de gases de enxofre produzidos por decomposição de plantas (CULLIS e HIRSCHLER, 1980).

O SO_2 é um gás irritante, fortemente hidrofílico, muito solúvel na mucosa nasal e no trato respiratório superior. Os principais efeitos sobre a saúde, associados com a exposição a altas concentrações deste gás, incluem doenças respiratórias, alterações nas defesas

pulmonares causando bronquite e enfisema, e o agravamento de doenças cardiovasculares. Algumas plantas são muito sensíveis ao SO_2 , tendo suas folhas amareladas ou mesmo morrendo, quando expostas a concentrações mais baixas que as que afetam a saúde humana (WHO, 1979).

1.3 Amostragem

Um dos principais problemas relacionados ao monitoramento da qualidade do ar está relacionado à amostragem dos componentes do mesmo, que além de serem encontrados em quantidades traços devido, em parte, aos processos de dispersão e diluição que esses poluentes estão sujeitos no meio, o sistema tem características heterogênea e multifásica, constituída de gases, material líquido e particulado, os quais são dispostos no meio de forma variável espacialmente e temporalmente, o que dificulta qualquer amostragem representativa (CAMEL e CAUDE, 1995).

A exigência por técnicas confiáveis e sensíveis para o monitoramento de componentes atmosféricos tem proporcionado o surgimento de várias técnicas de amostragem. Um sistema ideal de amostragem de ar deve apresentar um procedimento de amostragem simples, que possa ser expansível e utilizável em locais remotos. Deve ser o mais representativo possível da matriz, compatível com o tamanho da amostra obtida e com a sensibilidade do método analítico. Não pode permitir a ocorrência de quaisquer que sejam as perdas e/ou degradação da amostra durante o período de amostragem ou durante o tempo entre a amostragem e a análise. A escolha inadequada dos métodos pode levar à obtenção de falsos positivos, perdendo a confiabilidade da utilização do seu método (CAMEL e CAUDE, 1995; NAMIESNIK, 1988).

Dentre os métodos de amostragem utilizados para compostos atmosféricos temos tradicionalmente e de forma mais difundida, a aplicação de técnicas de amostragens passiva e ativa. A amostragem passiva envolve dispositivos capazes de capturar amostras a uma taxa controlada por processos físicos não envolvendo o movimento ativo de ar pelos amostradores (BROWN et al, 1984). Na amostragem ativa o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba. Essa técnica tem a necessidade de determinação de alguns parâmetros referentes ao funcionamento da bomba, tais como fluxo e volume de ar succionado objetivando a melhor descrição, reprodutibilidade e confiabilidade do método.

A amostragem ativa tem sido uma técnica muito bem difundida no monitoramento de ar, no entanto é considerada sofisticada e requer um alto custo financeiro. A aplicação dessa técnica é dita como pouco efetiva quando comparada as exigências de uma boa amostragem, uma vez que necessita de um ambiente apropriado para as amostragens que demandam no mínimo, de energia para a alimentação do equipamento envolvido.

1.4 Sensores

Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm investigado o desenvolvimento de equipamentos e aplicações dos vários tipos de sensores e têm produzido sensores de todos os tipos, semelhantes aos órgãos dos sentidos como visão, audição e tato. Os pesquisadores estudam uma forma de melhorar e ajustar o sensor para que ele não perca a sensibilidade quando for exposto por muito tempo a algumas substâncias (SHEVADE, 2003; VALENTINI, 2000; RIUL JR, 2003).

O desenvolvimento desses sensores tem ganhado destaque em vários âmbitos da ciência, principalmente na química. A capacidade de determinar quase que instantaneamente a presença e muitas vezes a quantidade, de uma infinidade de substâncias, é a principal característica desses materiais.

Um sensor é geralmente definido como um dispositivo que recebe e responde a um estímulo ou um sinal, é capaz de detectar variações físicas e/ou químicas de um sistema (ROSA et al., 2005; PETTY, 2007).

Os sensores químicos possuem características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de grande porte. Em geral são mais sensíveis e seletivos, mas, por vezes, não permitem a obtenção de informações in situ e em tempo real.

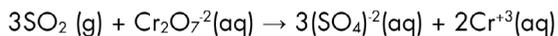
Algumas características vantajosas inerentes ao uso de sensores podem ser relacionadas à portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo operacional e aquisitivo.

2. Metodologia

Este trabalho é o resultado da interação Universidade – Escola, que conta com a participação de alunas do Ensino Médio do Colégio Estadual Anice Cecílio Pedreiro localizado na cidade de Catalão-GO, em colaboração com a equipe do Laboratório de Meio Ambiente da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, no desenvolvimento de uma metodologia de amostragem do SO₂ atmosférico por meio de sensores alternativos, objetivando a determinação desses poluentes, em áreas urbanas com influência industrial e fazendo um comparativo com supostas áreas de menor impacto ambiental, zonas rurais.

O sensor foi desenvolvido com base em conceitos básicos de química e de amostragem ativa. Foram utilizados materiais de baixo custo e de fácil aquisição, que pode até mesmo servir como forma de incentivo aos alunos do ensino médio, uma vez que é também objetivo do trabalho, a aproximação da comunidade escolar com realidade acadêmica.

A detecção de SO₂ pelo sensor utiliza a propriedade redutora deste gás, que ao entrar em contato com uma solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) provoca a redução do íon Cr⁺⁶ para Cr⁺³ enquanto o enxofre passa do estado de oxidação +4 para +6, conforme a reação a seguir:



A construção do sensor baseou-se na montagem de um kit composto com bombinhas de aquário e pipetas contendo algodão umedecido com o agente oxidante dicromato de potássio, conforme a Figura 1.

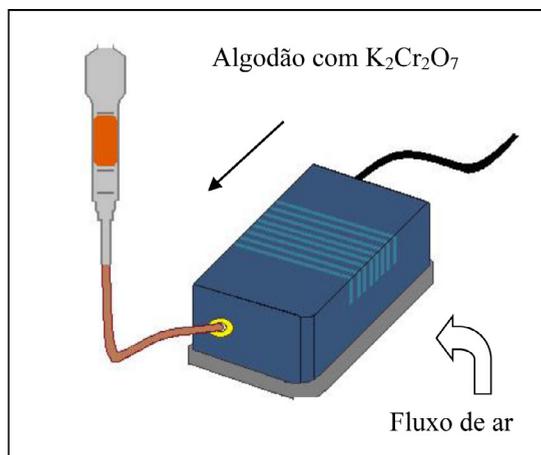


Figura 1 – Esquema do kit

A presença de dióxido de enxofre no ar que passa pelo algodão poderá ser evidenciada pela mudança de cor do algodão de alaranjado para azul negro (Figura 2) devido à redução do cromo presente na forma de dicromato de potássio.

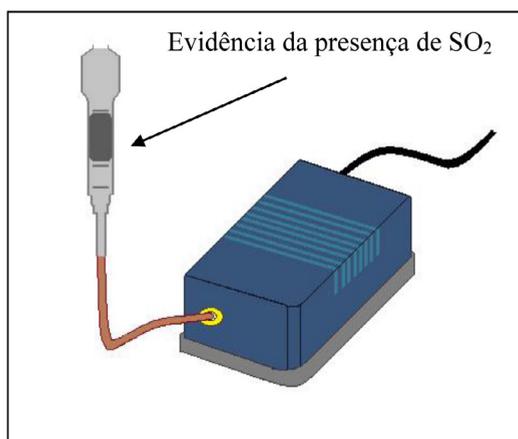


Figura 2 – Evidência da presença de SO_2

O sensor foi testado em laboratório onde o gás SO_2 foi gerado a partir da queima do enxofre e passado pelo sistema. Após a comprovação da eficiência do sensor os kits serão montados e entregues as alunas do Ensino Médio para que sejam feitos testes com amostras reais a fim de que se possa identificar a possível presença de SO_2 no ar da cidade de Catalão-GO.

3. Resultados

Além da comprovação visual da presença de SO_2 , foram realizadas análises do algodão embebido em dicromato de potássio antes e depois de se passar o fluxo deste gás. A técnica utilizada foi à espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, que dá a composição elementar de cada amostra e possibilita ainda uma análise semi-quantitativa. O equipamento utilizado foi um EDX-7000 (Shimadzu), localizado nas dependências da UFG – RC. Os resultados parciais foram dispostos nas Tabelas 1 e 2, a seguir.

Tabela 1 – Elementos identificados na amostra de algodão embebido em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

| Elemento | Porcentagem |
|----------|--------------|
| Cr | 56,859 |
| K | 39,379 |
| Ca | 3,356 |
| Hf | 0,127 |
| S | 0,121 |
| Cu | 0,083 |
| Fe | 0,075 |

Tabela 2 – Elementos identificados na amostra de algodão embebido em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com fluxo de SO_2

| Elemento | Porcentagem |
|----------|---------------|
| Cr | 49,352 |
| K | 29,064 |
| S | 18,162 |
| Ca | 3,157 |
| Cu | 0,076 |
| Fe | 0,072 |
| Br | 0,017 |

A presença de enxofre na amostra pela qual não foi passado o fluxo de SO_2 pode ser atribuída a possíveis impurezas do reagente $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizado para fazer a solução, ou mesmo da composição do algodão utilizado. Porém a maior quantidade identificada na amostra em que se passou o fluxo de SO_2 fornece a comprovação da eficiência do sistema.

Para eliminar possíveis interferentes, cada amostra será analisada por EDX antes de ser enviada a campo, assim qualquer quantidade a mais de enxofre identificada poderá ser atribuída a sua presença no ar atmosférico.

4. Conclusões

Este trabalho é apenas a parte inicial de um projeto maior de monitoramento da qualidade do ar na cidade de Catalão-GO. Os resultados obtidos são preliminares e indicam que a montagem do kit para utilização em campo pode ser uma ferramenta útil para rápida detecção de SO_2 no ar ambiente, bem como a inserção da escola no meio acadêmico está sendo realizada de forma efetiva, a aproximação desses ambientes têm contribuído para o maior interesse de jovens em relação à Universidade.

Redox reactions in the development of chemical sensors for detection of SO₂

Abstract: The issue of air pollution has been a recurring problem because there was a growing health problems related to poor air quality, which have driven studies that aim to assess the quality of it. The monitoring of polluting compounds present in the atmosphere has become a common practice, while sophisticated, whereas comprises sampling methodologies well developed. Based on this assumption, and methodologies already validated, such as active and passive sampling, and the existence of sensors that convert information into analytical signals was proposed in the joint work of sensitive and simple techniques from a methodological point of view. Thus it was proposed to develop a procedure for identification of sulfur dioxide at low cost compared to techniques already consolidated. From this issue and thinking about environmental issue, a methodology was developed in partnership with students in a state school in the city of Catalão-GO aiming at the inclusion of the school in the academic environment and enabling a direct approach students with the scientific way of to contribute to the knowledge of the same. As a preliminary result of this work, and the development of sampling kits, the students were placed in academia more actively, which participated in the development of practical and theoretical work adding to the practices developed knowledge.

Keywords: Sensors; Air Pollution; Sulfur Dioxide

Referências bibliográficas

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável.** São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BROWN, R. H.; HARVEY, R. P.; PURNELL, C. J.; SAUNDERS, K. J. **A diffusive sampler evaluation protocol.** American Industrial Hygiene Association Journal, v. 45, pp. 67, 1984.

BUNDY, D.S. Odor issues with wastes. In: **National Livestock Poultry and Aquaculture Waste Management.** American society of agricultural engineers (asae) publication, St. Joseph, Michigan, p. 288 e 292, 1992.

CAMEL, V.; CAUDE, M. **Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air.** Journal Chromatography A, v. 3-19, pp. 710, 1995.

CULLIS, C. F.; HIRSCHLER, M. M. **Atmospheric sulphur: Natural and man-made sources.** Atmospheric Environment, V. 14, pp. 1263-1278, 1980.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere– Theory, Experiments and Applications.** San Diego: Academic Press, 2000.

NAMIESNIK, J. **Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere.** Talanta, v. 35, pp. 567-587, 1988.

PETTY, M. C. **Molecular Electronics: From Principles to Practice.** s.l.: John Wiley & Sons, LTD, pp. 358-401, 2007.

RIUL JR, A. **A Ciência Imitando o Corpo Humano.** Physica E, n. 3, p.39-46, 2003.

ROSA, R. M. et al. **Conducting Polymer-Based Chemiresistive Sensor for Organic Vapours.** Macromolecular Symposia, v. 229, pp.138-142, 2005.

SHEVADE, A. V. et al. **Molecular modeling of polymer composite–analyte interactions in electronic nose sensors.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 93, p. 84–91, 2003.

SOUSA, K. R. P. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia.** 2002. 193 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

VALENTINI, L. et al. **Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues.** Sensors and Actuators B: Chemical, v.71, p.55-59, 2000.

WHO – World Health Organization. **Environmental Health Criteria.** Geneva, 1979.

WHO – World Health Organization. **Air Quality Guidelines.** 2005.