

JOÃO FLÁVIO DA SILVEIRA PETRUCI

Sensores ópticos para quantificação de sulfeto de hidrogênio em matrizes gasosas por Espectrometria de Fluorescência no UV-visível e Espectroscopia de absorção no Infravermelho

Tese apresentada no Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Araraquara
2014

JOÃO FLÁVIO DA SILVEIRA PETRUCI

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 24 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas



Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucélio
Departamento de Química – PUC, Rio de Janeiro – RJ



Prof. Dr. Mauro Korn
Universidade do Estado da Bahia – UNEB, Salvador – BA

DADOS CURRICULARES

João Flávio da Silveira Petruc

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 11/02/1984

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: São Paulo - SP

1.4 Estado Civil: Solteiro

1.5 Filiação: Pai: Flávio Petruc

Mãe: Vanira Aparecida da Silveira

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP

Programa de Pós Graduação em Química – Conceito CAPES 6

Instituto de Química – Araraquara

Título: Determinação de conservantes e contaminantes em alimentos e bebidas por Eletroforese Capilar

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

Co-orientadora: Prof. Dr. Elisabete Alves Pereira

Período: 2007-2009

2.2. Graduação

Bacharelado em Química Tecnológica (BQT)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Período: 2003 a 2006

2.3. Ensino Médio

Instituto São Pio X

Rua Madre Joana Zonca – Quitauna – Osasco – SP

Período: 1999 – 2001

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

3.1 Bolsista de Doutorado

Agência: CAPES

Período: Mar 2010 – Fev 2014

3.2 Bolsista de Mestrado

Agência: CAPES

Período: Ago 2007 – Jul 2009

3.3 Bolsista PET

Agência: MEC

Período: Mar 2004 – Dez 2005

3.4 Doutorado Sanduíche no Exterior

Agência: CAPES / PDSE

Orientador no exterior: Prof. Dr. Boris Mizaikoff

Universidade do exterior: Universidade de Ulm, Alemanha

Período: Fev – Jul 2013

3.5 Bolsista didático

Disciplina: Química Analítica Qualitativa

Curso: Bacharelado em Química – 1º ano

Período: Ago – Dez / 2012

3.6 Bolsista didático

Disciplina: Química Analítica Quantitativa

Curso: Farmácia-Bioquímica – 2º ano

Período: Mar – Jun / 2012

3.7 Estágio docência

Disciplina: Química Analítica Quantitativa

Curso: Bacharelado em Química – 2º ano

Prof. Responsável: Arnaldo Alves Cardoso

Período: Mar – Jul / 2011

3.8 Membro do Conselho do Programa de PG em Química

Cargo: Representante discente titular

Período: Out 2011 - Fev 2013

3.9 Membro do Conselho do Programa de PG em Química

Cargo: Representante discente suplente

Período: Out 2010 - Set 2011

3.10 Associação dos Pós Graduandos (APG)

Cargo: Presidente

Período: Out 2008 – Out 2010

3.11 Vínculo Empregatício

Cargo: Analista Pesquisador

Empresa: Galeno Research Unit

Local: Campinas – SP

Período: Set 2006 – Mai 2007

3.12 Estágio Supervisionado

Empresa: Alcoeste Usina S/A

Local: Fernandópolis – SP

Período: Jul – Ago 2006

4. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

4.1 **PETRUCI, J.F.S.**; FORTES, P.R.; KOKORIC, V.; WILK, A.; RAIMUNDO JR., I.M.; CARDOSO, A.A.; MIZAIKOFF, B. Monitoring hydrogen sulfide via substrate integrated hollow waveguides MID-infrared sensors in real time. *Analyst*, in press, 2013.

4.2 **PETRUCI, J.F.S.**; FORTES, P.R.; KOKORIC, V.; WILK, A.; RAIMUNDO JR., I.M.; CARDOSO, A.A.; MIZAIKOFF, B. Real-time monitoring of ozone in air using substrate-integrated hollow waveguide MID-infrared sensors. *Nature Scientific Reports* 3; 3174, 2013

4.3. **PETRUCI J.F.S.**; PEREIRA, E.A.; CARDOSO, A.A. Determination of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in caramel colours by Capillary Electrophoresis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 2263-2267, 2013.

4.4 **PETRUCI, J.F.S.**; CARDOSO, A.A. A new palladium quelate compound for determination of sulfide. *Microchemical Journal*, 106, 368-372, 2013.

4.5 PEREIRA, E.A.; **PETRUCI, J.F.S.**; CARDOSO, A.A. Determination of nitrite and nitrate in brazilian meats using high shear homogenization. *Food Analytical Methods*, 5, 637-642, 2012.

4.6. **PETRUCI, J.F.S.**; PEREIRA, E.A., CARDOSO, A.A. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de benzoato, sorbato, metil e propilparabeno em produtos alimentícios utilizando a Eletroforese Capilar. *Química Nova*, 34, 1177-1181, 2011.

5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

5.1 PETRUCI, J.F.S.; KOKORIC, V.; FORTES, P.R.; CARDOSO, A.A.; MIZAIKOFF, B. Substrate-integrated hollow waveguide gas sensors for online monitoring via UV-assisted infrared spectroscopy. 17º ENCONTRO NACIONAL DE QUIMICA ANALITICA (ENQA) – Formato: APRESENTAÇÃO ORAL – Belo Horizonte/MG – 2013

5.2 PETRUCI, J.F.S.; KOKORIC, V.; FORTES, P.R.; CARDOSO, A.A.; MIZAIKOFF, B. Substrate-integrated hollow waveguide gas sensors for online monitoring via UV-assisted infrared spectroscopy. 17º ENCONTRO NACIONAL DE QUIMICA ANALITICA (ENQA) – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Belo Horizonte/MG – 2013

5.3. PETRUCI, J.F.S.; PIVATTO, M.; BOLZANI, V.S.; CARDOSO, A.A. Quantificação dos alcaloides (-) cassina e (-) espectralina nos extratos das flores de *Senna spectabilis* utilizando a Eletroforese Capilar. 5º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUIMICA ANALITICA – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Montevideu/Uruguai – 2012.

5.4 PETRUCI, J.F.S.; CARDOSO, A.A. Otimização de um novo método para determinação de compostos reduzidos de enxofre em ar utilizando composto de paládio fluorescente. 35º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUIMICA (RASBQ) – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Águas de Lindóia/SP – 2012.

5.5 PETRUCI, J.F.S.; CARDOSO, A.A. Separação e quantificação de 2 e 4-metilimidazol em corante caramelo por Eletroforese Capilar. 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA - Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Campos do Jordão/SP – 2011.

5.6 **PETRUCI, J.F.S.**; CARDOSO, A.A. A new palladium chelate for determination of reduced sulfur compounds in water by fluorescence spectroscopy. EUROANALYSIS - Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Belgrado/Servia – 2011.

5.7 SEVERI, J.A.; **PETRUCI, J.F.S.**; CARDOSO, A.A.; SANTOS, L.C.; WESSJOHAN, L.; VILLEGAS, W. Caracterização qualitativa de metabólitos secundários presentes em espécies de Guapira (Nyctaginaceae) por HPLC-UV-CAE. 34º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUIMICA (RASBQ) – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Florianópolis/SC – 2011.

5.8 **PETRUCI, J.F.S.**; CARDOSO, A.A. Busca de um novo composto organometálico de paládio para determinação de compostos reduzidos de enxofre em águas por espectrometria de fluorescência. 34º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUIMICA (RASBQ) – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Florianópolis/SC – 2011.

5.9 **PETRUCI, J.F.S.**; CARDOSO, A.A. Busca de um novo composto organometálico de paládio para determinação de compostos reduzidos de enxofre em águas por espectrometria de fluorescência. 34º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUIMICA (RASBQ) – Formato: APRESENTAÇÃO ORAL – Florianópolis/SC – 2011.

5.10 **PETRUCI, J.F.S.**; PEREIRA, E.A.; CARDOSO, A.A. Determination of carbonyl compounds in Brazilian spirits by Capillary Electrophoresis. LATIN AMERICAN CAPILLARY ELECTROPHORESIS MEETING (LACE) – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Florianópolis/SC – 2010.

5.11 **PETRUCI, J.F.S.**; SEVERI, J.A.; VILLEGAS, W.; CARDOSO, A.A. . Determination of rutin in Guapira species by Capillary Electrophoresis. LATIN AMERICAN CAPILLARY ELECTROPHORESIS MEETING (LACE) – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Florianópolis/SC – 2010.

5.12 **PETRUCI, J.F.S.**; PEREIRA, E.A.; CARDOSO, A.A. Determinação de benzoato, sorbato, metil e propilparabeno em bebidas por Eletroforese Capilar. 15º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA (ENQA) - Formato: APRESENTAÇÃO POSTER - Salvador/BA - 2009.

5.13 **PETRUCI, J.F.S.**; PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A. Determination of nitrite and nitrate in meats using Capillary Electrophoresis. XV EUROANALYSIS – Formato: APRESENTAÇÃO POSTER - Innsbruck/Áustria, 2009.

5.14 **PETRUCI, J.F.S.**; PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A. Determinação de nitrito e nitrato em alimentos por eletroforese capilar. 35º SEMANA DA QUÍMICA - Formato: APRESENTAÇÃO POSTER – Araraquara/SP, 2008.

5.15 **PETRUCI, J.F.S.**; PEREIRA, E. A.; CARDOSO, A. A. Determinação de nitrito e nitrato em alimentos por eletroforese capilar. 31º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (RASBQ) - Formato: APRESENTAÇÃO POSTER - Águas de Lindóia/SP, 2008.

6. DEMAIS PRODUÇÕES

6.1 **PETRUCI, J.F.S.**; GARCIA, G.; DA SILVA, L.C.; CARDOSO, A.A. Química da Atmosfera. Curso de curta duração – ENEQUI – Curitiba/Pr – 2011

6.2 **PETRUCI, J.F.S.**; SILVA, D.H.S; PULCINELLI, S.H. Milésimo trabalho de conclusão de curso do programa de pós-graduação em Química – Comissão de organização – 2012.

6.3 **PETRUCI, J.F.S.**; GARCIA, G.; PULCINELLI, S.H. 1º Encontro dos Programas de Pós Graduação em Química do Interior Paulista. Comissão de organização - 2011.

6.4 Participação em bancas avaliadoras para distribuição de bolsas do programa doutorado sanduiche no exterior – CAPES/PDSE.

6.5 Atuação como supervisor científico da monografista Caroline Oliveira da Rocha. Título: Determinação de nitrito em alimentos curados, vegetais e águas por Espectrofotometria UV-Vis e tratamento de imagens digitais – 2012.

6.6 **PETRUCI, J.F.S.** Greenpeace. Refluxo PET, Instituto de Química - AQA, p. 27 - 28, 01 dez. 2005.

Dedico essa tese aos meu pais Flávio Petrucio e Vanira Aparecida da Silveira (in memoriam), a namorada Juliana Severi, ao Prof. Arnaldo e a todos aqueles que acompanharam e contribuíram nessa tão importante e especial etapa

A coragem:
Sem temer o que estaria por vir, embarquei, apontei para o horizonte e fui...
(JFP)

“Pra nós, todo o amor do mundo” (Marcelo Camêlo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Ao meu pai FLÁVIO, pelo apoio incondicional

A minha mãe VANIRA, que estará sempre presente em espírito

A JULIANA, pelo companheirismo, incentivo e amor

Ao Prof. ARNALDO, um exemplo de orientador, professor e profissional

A Tia NEUZA, pela constante presença e apoio

Aos primos PRISCILA e TIAGO PIZZOLIO, que são quase os irmãos que nunca tive

Ao Prof. BORIS MIZAIKOFF e ao INSTITUTE OF ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY, pela receptividade na Universidade de Ulm, apoio e amizade

Aos novos “primos” PAULA FORTES e MATHIAS SCHELP, pela amizade, convivência e ajuda em Ulm

Aos amigos RODRIGO SEQUINEL, MURILO NAGLIATI, LETICIA CAETANO, TATHIÊ PAIVA, RAFAEL PIÁ, JULIANA TOMÉ, LUIS DUNGA, MARCOS MARÇAL, PAULA BUENO, EDUARDO LENTILHA, GUSTAVO MINHOCA, MARCOS VINICIUS MARTINS e THIAGO GEROTTO, pela amizade, companheirismo, risadas e tudo que fizeram esses 4 anos inesquecíveis

Aos amigos de Ulm, CHRISTIAN MUELLER, ERHAN, VJEKO, FELICIA, CHARLY, XIAOFENG, STEFFAN, CORINNA, DANIEL, CONNIE, FLORIA MEIER, FLORIAN RAUH, DENISE, TANJA e BARBEL, pela convivência e momentos inesquecíveis e saudosos em Ulm

Ao pessoal do laboratório, MICHELE, LETICIA, OALAS, JULIANO, GABRIEL, VINICIUS, ADEMIR, PROF. JULIO e VANESSA, por deixar a rotina mais leve e fácil

Ao pessoal do laboratório de química de coordenação, PROF. ADELINO, RODRIGO, HOMER, SILMAR, SAHRA, FILIPE e CAROL, pela grande e valiosa ajuda na discussão da síntese e identificação dos complexos de paládio

A Profa. SANDRA PULCINELLI, pelo trabalho e confiança durante minha permanência como representante discente no programa de pós graduação

Ao amigo-irmão BRUNO DOMINGUES, pela sempre conveniente onisciência

Ao pessoal do futebol, JATAI, LIMA, MINHOCA, PIVATTO

Aos funcionários do IQ-UNESP/Araraquara, pela ajuda constante

A CAPES, pelo apoio financeiro

RESUMO

Dentre os poluentes gasosos, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e seus derivados - conhecidos como Compostos Reduzidos de Enxofre (CRE) - possuem grande destaque devido a sua alta toxicidade, propriedade corrosiva e participação em problemas ambientais diversos. Diferentes órgãos de controle de emissão ao redor do mundo estabelecem limites para a presença de H_2S em diversos ambientes, variando de ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) até baixo ppb (ng g^{-1}). Para que estes limites sejam de fato cumpridos, é necessário que existam métodos analíticos que produzam resultados confiáveis para quantificar e, conseqüentemente, monitorar H_2S em ambiente gasoso. Sensores ópticos apresentam vantagens como custo acessível, facilidade de operação, potencialidade para miniaturização e facilidade de aplicação em campo. Diversos compostos químicos com propriedades luminescentes tem sido utilizados como reagente para detecção de H_2S , entretanto, a maioria é baseado em metais tóxicos (p.e. mercúrio), além de síntese complexa envolvendo várias etapas. Dentro desse contexto, a primeira parte desse trabalho envolve a síntese e caracterização de um composto inédito de paládio denominado bis (2-aminobenzóico) paládio (II), que possui comprimento de onda máximo de emissão em 410 nm quando excitado em 245 nm. Esse composto reage rapidamente com sulfetos aquosos e gasosos, liberando para o meio o ligante ácido 2-aminobenzóico, responsável pelo aumento da intensidade de fluorescência, proporcional a quantidade de sulfeto. O método desenvolvido possui limite de detecção de $0,075 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 6,8 ppbv para sulfeto e H_2S , respectivamente.

A segunda etapa do trabalho envolveu a utilização da espectroscopia de absorção no infravermelho acoplada a uma nova geração de células gasosas, denominadas *substrate-integrated hollow waveguides (i-HWG)*, para determinação em tempo real de H_2S em matrizes gasosas. A determinação envolve a conversão imediata e em fluxo do H_2S em SO_2 acelerada por radiação ultravioleta. O dióxido de enxofre formado possui máximo de absorção em 1245 cm^{-1} . O método possui limite de detecção de 3 ppm.

Palavras chave: Sulfeto de hidrogênio, Luminescência, Sensores gasosos

ABSTRACT

Among the gaseous pollutants, hydrogen sulfide and its derivatives – also known as Reduced Sulfur Compounds (RSC) – have been attracting attention due to their high toxicity, corrosive properties and involvement in several environmental issues. For this reason, there are many agencies worldwide that establish limits for the presence of H_2S and RSC in several environmental compartments ranging from ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) to low ppb (ng g^{-1}). In order to enable the monitoring of these compounds in air, analytical methods must provide reliable and accurate results. Optical sensors appear particularly advantageous in terms of equipment cost, simplicity, easiness of operation, and potential for miniaturization. Several chemical compounds with luminescent properties have been used as reagent for sulfide detection. However, most of them are based on toxic metals and, furthermore, their synthesis contains many steps and generates toxic residues. In light of this context, a new palladium chelate compound – denominated bis (2-aminobenzoic) palladium (II) – was used to determine sulfides in aqueous and gaseous samples as described in the first part of this thesis. The compound reacts with sulfides leading to the increase of the fluorescence intensity at 410 nm, when excited at 245 nm. The method was validated and enabled the determination of $0.075 \mu\text{mol L}^{-1}$ and 6.8 ppbv for aqueous sulfide and gaseous H_2S , respectively.

The second part of this thesis involves the use of infrared spectroscopy coupled to a new generation of hollow waveguides, so-called substrate-integrated hollow waveguides, for the real-time monitoring of H_2S in gaseous samples. The determination is based on the instantly and UV-based conversion of H_2S to SO_2 , a very strong IR absorber at 1245 cm^{-1} . The method enables the determination of 3 ppm of H_2S .

Keywords: Hydrogen sulfide, Luminescence, Gaseous sensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Simulação do espectro de absorção de solução gasosa de H_2S de concentração 1000 ppm e caminho ótico de 10 cm (adaptado de ROTHMAN et al, 2009).	34
Figura 2. Esquema de um corte de uma hollow-waveguide (adaptado de Frey et al., 2011).	37
Figura 3. Esquema geral do acoplamento da fibra HWG em um sistema óptico. ...	38
Figura 4. a) Substratos que compõem uma substrate-integrated hollow waveguide; b) possibilidades de geometria de caminho ótico; c) integração dos dois substratos e utilização como célula gasosa (Wilk et al., 2013).	40
Figura 5. Esquema do substrato contendo um guia de ondas de longo caminho óptico (i-HWG) produzida em alumínio polido.	45
Figura 6. Tipos de coordenação do metal pelo grupo carboxílico. I) Monodentado, II) Quelato e III) Ponte. (Deacon e Phillips, 1980).	47
Figura 7. Proposta estrutural do reagente bis (2-aminobenzóico) paládio (II) (PdA_2)	48
Figura 8. Espectro de excitação do PdA_2 em meio metanólico. ($\lambda_{EM}=900$ nm)	49
Figura 9. Espectro de emissão do complexo em meio metanólico. Comprimento de onda de excitação: $\lambda_{ex} = 245$ nm.	49
Figura 10. Espectro de excitação e de emissão do complexo PdA_2	50
Figura 11. Variação da intensidade de fluorescência de solução de PdA_2 ao em função do tempo e posterior adição de sulfeto de sódio após 15 minutos. Quantidade de sulfeto adicionada: $1,1 \cdot 10^{-8}$ mol.	51
Figura 12. Representação da reação entre o complexo de paládio e sulfeto.	52
Figura 13. Espectro de emissão em 410 nm com diferentes concentrações de sulfeto adicionadas.	53
Figura 14. Relação entre o volume de sulfeto adicionado com a intensidade de fluorescência.	54
Figura 15. Espectros de excitação do complexo, reação com sulfeto e ácido 2-aminobenzóico.	55
Figura 16. Relação entre a intensidade do sinal analítico da reação entre reagente e sulfeto e do ácido 2-aminobenzóico livre.	56
Figura 17. Variação da intensidade de fluorescência em função do tempo após o contato entre o PdA_2 e CRE.	62
Figura 18. Relação linear entre intensidade de fluorescência e concentração de butil-mercaptana e sulfeto.	63

Figura 19. Sistema de geração de atmosfera padrão com diferentes concentrações de H_2S . 1 – Entrada de ar comprimido, 2 e 3 – Colunas de purificação de ar, 4 – Vazão de diluição, 5 – Vazão de permeação, S – Serpentina, TP – Tubo de permeação, 6 – Banho termostatzado, 7 – Vazão de descarte, 8 – Vazão de amostragem, CF – Controladores de vazão.....	68
Figura 20. Arranjo do amostrador com superfície reacional (S) impregnado com complexo de paládio.....	69
Figura 21. Variação de intensidade de fluorescência em função do.....	71
Figura 22. Arranjo do amostrador contendo algodão de vidro compactado.....	71
Figura 23. Variação da Intensidade de fluorescência em função do tempo de amostragem.....	73
Figura 24. Efeito da vazão de amostragem no sinal analítico para papel de filtro como superfície reacional.....	75
Figura 25. Efeito da vazão de amostragem no sinal analítico para algodão de vidro como superfície reacional.....	75
Figura 26. Comparação do sinal analítico dos leitos sorbentes em função do tempo.....	76
Figura 27. Curva de calibração representada como variação de intensidade de fluorescência em função da concentração de H_2S . Tempo e vazão de amostragem: 60 minutos e $0,6\text{ L min}^{-1}$	78
Figura 28. Simulação de espectro de absorção de SO_2 na região do infravermelho. Concentração de 100 ppm e caminho ótico de 10 cm (Adaptado de ROTHMAN et al, 2009).....	83
Figura 29. Arranjo instrumental on-line para preparo de misturas gasosas, conversão assistida por radiação UV e detecção por espectroscopia de infravermelho.....	85
Figura 30. Espectro de infravermelho obtido após contato de H_2S com radiação UV. Concentração de H_2S de 100 ppm em ar sintético.	86
Figura 31. Variação da área da banda referente ao SO_2 em função da vazão do gás.....	86
Figura 32. Efeito da composição de ar sintético na produção de SO_2	88
Figura 33. Variação do sinal analítico após períodos de funcionamento da lâmpada UV.....	89
Figura 34. Curva analítica para determinação de H_2S por espectroscopia de Infravermelho.....	90

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Principais sorbentes sólidos utilizados para pré-concentração de compostos reduzidos de enxofre em matrizes gasosas.....	28
Tabela 2. Compostos sensores utilizados para determinação de H ₂ S.	32
Tabela 3. Utilização de sensores ópticos diretos na quantificação de H ₂ S.....	35
Tabela 4. Dados espectrais do ligante livre e do composto de paládio (II)	46
Tabela 5. Variação de intensidade de fluorescência pelo tempo	51
Tabela 6 Intensidade de fluorescência após reação com diferentes quantidades de sulfeto.	54
Tabela 7. Variação da intensidade de fluorescência nas diferentes transições de $\lambda_{EX} - \lambda_{EM}$ avaliadas.	57
Tabela 8. Parâmetros da curva analítica para diferentes pares de comprimentos de onda de excitação/emissão.	57
Tabela 9. Avaliação da importância do meio reacional na reação.	59
Tabela 10. Avaliação dos interferentes na determinação de sulfeto.....	59
Tabela 11. Parâmetros analíticos do método desenvolvido.....	61
Tabela 12. Variação de intensidade de fluorescência pelo tempo	61
Tabela 13. Figuras de mérito para método de determinação de butil-mercaptana.	63
Tabela 14. Determinação de sulfetos em amostras de água sintética.....	64
Tabela 15. Determinação de sulfeto em água de rio.....	65
Tabela 16. Variação da intensidade de fluorescência em função do tempo de amostragem.....	70
Tabela 17. Variação da intensidade de fluorescência em função do tempo	73
Tabela 19. Variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de H ₂ S	78
Tabela 20. Parâmetros analíticos do método de quantificação de H ₂ S	79
Tabela 21. Parâmetros analíticos do método desenvolvido.....	91

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

HWG – Hollow Waveguides
i-HWG – Substrate-integrated Hollow Waveguides
CG – Cromatografia Gasosa
FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DMS – Dimetilsulfeto
TD – Thermal Desorption
CRE – Compostos Reduzidos de Enxofre
MCT – Mercury-Cadmium-Telluric
TP – Tubo de Permeação
OSHA – Occupational Safety and Health Administration
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
PROCONVE – Programa de Combate a Poluição do Ar por Veículos Automotores
AOAC – Association of Analytical Communities
THF – Tetraidrofurano
QCL – Quantum Cascade Laser
DFB – Distributed Feedback Laser
DP – Desvio Padrão
AM – Azul de Metileno

SUMÁRIO

DADOS CURRICULARES.....	3
AGRADECIMENTOS	13
RESUMO	15
ABSTRACT	16
LISTA DE FIGURAS.....	17
LISTA DE TABELA	19
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS.....	20
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Compostos Reduzidos de Enxofre na Atmosfera	23
1.2 Métodos analíticos	26
1.2.1 Sensores.....	29
1.2.2. Sensores ópticos indiretos.....	30
1.2.3. Sensores ópticos diretos.....	33
1.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	34
1.2.3.2. Guias ócos de radiação (HWG).....	36
2. OBJETIVOS.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Parte I – Quantificação de H₂S por espectrometria de fluorescência	42
3.1.1 Materiais.....	42
3.1.2 Soluções	42
3.1.3 Preparo do reagente na forma de complexo de paládio.....	43
3.1.4 Coletas de amostras de águas	43
3.2 Parte II – Quantificação de H₂S por espectroscopia de infravermelho	44
3.2.1 Materiais.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Parte I - Quantificação de CRE em águas por espectrometria de fluorescência	46
4.1.1 Busca por um novo reagente luminescente de paládio	46
4.1.2 Características espectrais do PdA ₂	48
4.1.3 Comportamento do reagente com adição de sulfeto.....	50
4.1.4 Estequiometria da reação	54
4.1.5 Escolha do comprimento de onda de excitação/emissão	56
4.1.6 Avaliação do meio reacional	58
4.1.7 Avaliação de interferentes	59
4.1.8 Parâmetros analíticos.....	60
4.1.9 Avaliação de outros compostos reduzidos de enxofre.....	61
4.1.10 Aplicação em amostras reais	64
4.2 Parte II – Quantificação de Sulfeto de Hidrogênio por Espectrometria de Fluorescência.....	65
4.2.1 Construção de sistema de padrão gasoso	65
4.2.2 Reação gasosa – Avaliação do tempo de amostragem.....	68
4.2.2.1 Papel de filtro como superfície reacional.....	68

4.2.2.2 Algodão de vidro como superfície reacional.....	71
4.2.3 Reação gasosa – Avaliação da vazão de amostragem	73
4.2.4 Comparação entre as superfícies reacionais	76
4.2.5 Efeito da variação da concentração e parâmetros analíticos	77
4.2.6 Avaliação de interferentes.....	79
4.2.7 Conclusão	80
4.3 Parte III - Quantificação de H₂S por espectroscopia de infravermelho	82
4.3.1 Estratégia para detecção de H ₂ S por Infravermelho: Conversão em SO ₂	82
4.3.2 Conversão de H ₂ S em SO ₂ : Aspectos instrumentais	84
4.3.3 Avaliação da vazão na conversão	85
4.3.4 Efeito da composição de ar sintético na eficiência da conversão	87
4.3.5 Avaliação de reprodutibilidade da conversão e monitoramento em tempo real	88
4.3.6 Parâmetros analíticos	89
4.3.7 Conclusão	91
5. CONCLUSÃO FINAL E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
REFERÊNCIAS.....	94
ANEXOS	102

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compostos Reduzidos de Enxofre na Atmosfera

A versatilidade do enxofre em formar ligações químicas em diferentes estados de oxidação o torna um elemento químico fascinante. A variação do número de oxidação, de -2 até +6, confere aos seus compostos, propriedades químicas totalmente diferentes. Como resultado, o enxofre forma diversos compostos que ao reagirem podem passar de um compartimento ambiental para outro, formando o que conhecemos como ciclo biogeoquímico do enxofre. Dentro do campo da química atmosférica, os compostos reduzidos de enxofre possuem um papel bastante importante. Um exemplo que ilustra a natureza da química desses compostos é o dimetilssulfeto (H_3CSCH_3 , DMS) emitido por algas marinhas. Uma vez emitido, o DMS sofre diversas modificações químicas por meio de reações com compostos oxidantes na atmosfera, até a geração de material particulado contendo sulfato (SO_4^{2-}). A presença de sais de sulfato nas nuvens provoca o efeito albedo, que é a reflexão de raios solares e o impedimento de sua entrada na troposfera. A menor incidência da radiação solar causa a diminuição da temperatura, que por sua vez provoca a menor reprodução e diminuição das algas. Com isso, menos DMS será emitido e o ciclo se inverterá, resultando em novo aumento da temperatura. Dessa forma, o DMS pode ser um importante regulador de temperatura global (Andreae, 1990).

O DMS pertence a classe dos compostos reduzidos de enxofre (CRE). Desse grupo fazem parte os compostos orgânicos contendo o grupo $\text{R}_1\text{-S-R}_2$, como a metilmercaptana (CH_3SH), etilmercaptana ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), butilmercaptana ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Os CRE são emitidos principalmente por fontes naturais, como atividades oceânicas, vulcânicas e geotérmicas. Em relação a atividades antrópicas, a produção de biogás, tratamento de resíduos e processos industriais são as principais fontes de liberação desses gases (Susaya *et al.*, 2011). O odor, ou mau odor, é uma característica marcante dos compostos reduzidos de enxofre. Essa propriedade é utilizada de maneira vantajosa, como no caso da adição de mercaptanas, que tem

objetivo de indicar vazamentos de gases e estão presentes em nosso dia-a-dia, como no gás liquefeito de petróleo (GLP).

Dentro do grupo dos CRE, é o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que possui o maior destaque. O H_2S é um gás altamente tóxico, corrosivo e que tem efeito prejudicial ao meio ambiente (Wang e Sharples, 2011). A detecção desse gás é necessária em diversos locais, tais como plataformas de extração de petróleo, atmosfera de grandes centros e de locais remotos, indústrias e no ar exalado por humanos e animais (Ciaffoni, Peverall e Ritchie, 2011; Saunders, Larson e Tatum, 2002).

A emissão por fontes naturais de H_2S para a atmosfera tem como grandes representantes as atividades vulcânicas e ação de bactérias redutoras na degradação da matéria orgânica (Saltzman e Cooper, 1989). A emissão anual de H_2S para a atmosfera por atividades naturais foi estimada na ordem de 10^{12} g ano⁻¹ (Watts, 2000). Em relação a emissão por fontes antrópicas, atividades relacionadas com extração e utilização de combustíveis fósseis (p.e. gás natural) tem destacada importância. Setores industriais como fabricação de papel, detergente e outros produtos, também contribuem consideravelmente para sua emissão (Pandey, Kim e Tang, 2012). Além dessas fontes, H_2S pode ser produzido endogenamente, via metabolismo da proteína L-cisteína e está envolvido em diversos processos biológicos, tais como cadeias enzimáticas e transporte intra-celular (Springfield *et al.*, 2001). A importância do sulfeto de hidrogênio como um mediador endógeno gasoso tem sido crescentemente reconhecida, particularmente em pacientes de doenças do trato respiratório e também relacionados com mal de Alzheimer (Liu *et al.*, 2013).

Devido a sua alta toxicidade no ar atmosférico, diversos órgãos reguladores recomendam a exposição limitada de seres humanos a presença de H_2S . A OSHA (U.S. Occupational Safety and Health Administration) estabeleceu um limite de 10 ppm por um período de exposição de 8 h (Guidotti, 2010). Concentrações entre 15 a 100 ppm provocam efeitos imediatos na saúde, tais como perda de apetite, náusea, paralisação do olfato e irritações pulmonares (Simon *et al.*, 2008). De acordo com estudos recentes, 1000 ppm de H_2S pode ser fatal depois de 2 ciclos

respiratórios completos. Segundo levantamentos em ambientes de trabalho, onde trabalhadores estão expostos com frequência a poluentes gasosos, o sulfeto de hidrogênio ocupa o segundo lugar como causa de morte por inalação (Hendrickson, Chang e Hamilton, 2004). Na água potável, o H_2S confere odor desagradável e o seu limite estabelecido pela resolução CONAMA número 357 é de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

Em relação a presença de H_2S e outros CRE utilizados em setores industriais, a preocupação é igualmente elevada. A manutenção de dutos responsáveis por transportes de gases, devido a corrosão provocada por H_2S , ocupa destaque no que tange a prejuízos econômicos de grandes companhias (Tuan *et al.*, 1994). No cenário dos combustíveis, a legislação brasileira e internacional vem aumentando o rigor no controle e nos limites permitidos em diversas matrizes. Em 1993, a diretiva 93/12/CCE da Comunidade Europeia já estabelecia que o conteúdo de enxofre deveria ser de 500 e 2000 ppm para gasolina e diesel, respectivamente, até o início do ano de 1996 (Council Directive, 1993). A diretiva 2003/17/EC, de 2003, estabeleceu que o teor máximo de enxofre não deveria ultrapassar 10 ppm em combustíveis derivados do petróleo a partir de 1º de Janeiro de 2009 (Council Directive, 2003). No Brasil, a resolução CONAMA nº18 de 08 de Junho de 1986 instaurou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) que tinha objetivos principais o de reduzir a emissão de poluentes por veículos automotores e também instigar o desenvolvimento tecnológico nacional (CONAMA, 1986). Para que os objetivos fossem alcançados, esse programa foi separado em diversas etapas e os veículos vistoriados divididos em duas classes: leves (L) e pesados (P). Em relação ao teor de enxofre, a entrada no mercado brasileiro do diesel S-50 foi motivo de forte propaganda na mídia, sendo isso resultado do desenvolvimento do programa PROCONVE na etapa P6, que estava previsto para entrar em vigor a partir de 1º de Janeiro de 2009, porém esse prazo não foi respeitado (PETROBRAS, 2009). A próxima etapa do programa (P7) estava prevista para entrar em vigor em 1º de janeiro de 2012 e trata da diminuição do teor de enxofre no diesel para 10 ppm,

entretanto novos problemas ocorreram, causando atraso no desenvolvimento do diesel S-10 (CONAMA, 2008).

A partir de década de 1970, o Brasil passou a buscar novas alternativas relacionadas a área de produção e utilização de combustíveis. Além do etanol, composto isento de enxofre, o uso do gás natural veicular (GNV) também já é bem difundido e com perspectiva de uso crescente (CTGAS, 2013). Em relação a presença de compostos de enxofre, as especificações atuais do gás natural estabelecem o limite máximo de 70 ppb de enxofre total e 10 – 13 ppb de H₂S (ANP, 2008).

Como demonstrado,, os compostos reduzidos de enxofre e, especialmente, o sulfeto de hidrogênio são contaminantes comuns em diversas matrizes. A concentração detectada desse poluente pode variar dentro de uma faixa bem ampla, de ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) até baixo-ppb (ng g^{-1}). Devido as suas propriedades tóxicas, corrosivas e poluentes, o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam sua quantificação é essencial e tem sido objeto de estudo por muitas décadas.

1.2 Métodos analíticos

Nos últimos cinquenta anos, o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de compostos reduzidos de enxofre – com absoluto destaque para o H₂S – tem recebido grande atenção da química analítica. Praticamente todas as técnicas analíticas-instrumentais já foram utilizadas, individualmente ou acopladas entre si (Lawrence, Davis e Compton, 2000; Rearick *et al.*, 2005; V *et al.*, 1986; Wang *et al.*, 2013). Apesar de ser amplamente estudada, a detecção desses compostos ainda permanece um desafio para os químicos analíticos, devido a sua alta reatividade e capacidade de adsorção em diversas superfícies, que são as principais fontes de erro em determinações. Atualmente, é a Cromatografia Gasosa (CG) acoplada a detector fotométrico de chama (FPD) a técnica analítica mais utilizada para determinação de compostos reduzidos de enxofre (Catalan, Liang e Jia, 2006). Basicamente, um método desenvolvido utilizando CG possui as

seguintes etapas: Amostragem, pré-concentração, dessorção térmica, separação e quantificação.

Como mencionado, os compostos reduzidos de enxofre são altamente reativos. Por isso, a etapa de amostragem deve envolver a utilização de materiais inertes. Revisões encontradas na literatura discutem detalhadamente diversos materiais utilizados para amostragem e estocagem de compostos reduzidos de enxofre, sendo as bolsas plásticas (bags) de Tedlar®, as mais indicadas (Campos *et al.*, 2010). Outro fator importante na análise dos CRE é o tipo de material utilizado em tubos e conexões para manipulação da amostra e padrões. Aço inoxidável, vidro e revestimentos de cobre não são indicados para utilização nesse tipo de sistema. Alumínio e teflon possuem pequena interação com compostos de enxofre, sendo assim, indicados para o uso (Campos, 2008).

Para determinações de analitos presentes em níveis traço ($\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1}), a utilização de uma etapa de pré-concentração é fundamental.. A aplicação da pré-concentração nas determinações de CRE possuem diversas dificuldades analíticas, como por exemplo a oxidação e perda dos analitos nas superfícies dos materiais utilizados e por adsorção nos tubos e conexões. Entre as primeiras abordagens utilizadas para pré-concentrar CRE foi a absorção em soluções ou filtros impregnados com hidróxidos (Jacobs, Braverman e Hochheiser, 1957). As principais limitações dessa pratica são a evaporação do solvente durante a etapa de borbulhamento, a interferência de material particulado e a oxidação dos compostos absorvidos. A adsorção em sólidos ou metais, tem sido frequentemente utilizada para a pré-concentração de compostos reduzidos de enxofre (Ferrer *et al.*, 2005; Mochalski *et al.*, 2009). Basicamente, um adsorvente ideal deve possuir as seguintes características: estabilidade térmica, inércia química, capacidade de adsorver quantitativamente o analito, elevada capacidade de dessorção, capacidade de adsorver o analito sem influência da umidade do ar e estabilidade durante a estocagem. A tabela 1 apresenta os principais adsorventes sólidos utilizados para amostragem e pré-concentração de CRE.

Tabela 1. Principais sorbentes sólidos utilizados para pré-concentração de compostos reduzidos de enxofre em matrizes gasosas

Adsorvente	Temp. Adsorção (°C)	Temp. Dessorção (°C)	Matriz	Espécies	Ref
Tenax CG	-176	200	Ar exalado	H ₂ S, DMS, CRE	(Tangerman, Meuwese-Arends e Tongeren, 1983)
Peneira Molecular 5A e Tenax CG	ambiente	265	Ar ambiente	H ₂ S e CRE	(Gru <i>et al.</i> , 1998)
Sílica Gel e Peneira Molecular	ambiente	310	Padrão	H ₂ S e CRE	(Vol e Devai, 1994)
Carvão Ativo	ambiente	400	Atmosfera marinha	DMS	(Lewis e Bartle, 1997)
Polímeros porosos	ambiente	250	Não indicado	CRE	(Przyjazny, 1985)
Tenax CG	-176	250	Padrão	CRE	(Tangerman, 1986)
Folhas metálicas (Pd, Pt, Au)	ambiente	900	Atmosfera marinha	H ₂ S, CRE e SO ₂	(Kagel e Farwell, 1986)
Metal revestido com Ouro	ambiente	300	Atmosfera marinha	DMS, CRE	(Swan e John, 1994)
Tenax TA	-113	100	Atmosfera marinha	DMS e COS	(Pio <i>et al.</i> , 1996)
Peneira Molecular 5A	ambiente	200	Ar ambiente	H ₂ S	(Brian, 1991)
Silica Gel e Carbotrap B	-15	250	Ar ambiente	H ₂ S e CRE	(Kim, 2005)

Como apresentado na tabela 1, o polímero Tenax e peneiras moleculares são os principais adsorventes utilizados para pré-concentração do CRE. Uma grande desvantagem, que foi relatada em praticamente todas as referências, é a alta temperatura de dessorção. As altas temperaturas de dessorção encontradas quando materiais metálicos são utilizados, referem-se a grande estabilidade da ligação química formada entre o metal e o enxofre.

A CG é, como mencionado, a técnica analítica mais utilizada para separação e determinação dos CRE, com ótimos resultados em relação a limites

de detecção desses analitos. Entretanto, o alto custo da instrumentação e a necessidade de etapas de amostragem e tratamento da amostra, tornam essa técnica pouco atrativa para medições de rotina desses compostos em campo. Em especial, quando o resultado final deve ser apresentado como total de compostos reduzidos de enxofre (TCRE), não existe a necessidade de separação dos analitos. Além disso, esses métodos não permitem respostas em tempo real, importantes em processos onde a variação do analito deve ser conhecida imediatamente.

1.2.1 Sensores

As características ideais de um sensor envolvem a capacidade de extrair informações qualitativas e quantitativas in situ, ter capacidade de monitoramento contínuo, ser seletivo e possuir sensibilidade adequada a faixa de concentração estudada.

Diversos sensores para H_2S estão descritos na literatura e podem ser classificados em três classes: semicondutores óxidos-metálicos, eletroquímicos e ópticos. As grandes vantagens da utilização de óxidos metálicos na forma de filmes finos estão no baixo custo, tamanho compacto, baixo consumo de energia e construção simples (Chowdhuri, Gupta e Sreenivas, 2003; Fang *et al.*, 2000). Esses sensores se baseiam na mudança da resistência elétrica dos semicondutores após interação do analito com a superfície contendo a fase sensora. Materiais como SnO_2 , CuO , ZnO , e Fe_2O_3 têm sido utilizados nesses sensores (Kim, Jin, Park e Lee, 2012; Kim, *et al.*, 2012; Rahman *et al.*, 2011). Entretanto, a baixa sensibilidade, seletividade e a falta de avaliação com amostras padrão de ar atmosférico e amostras reais são as grandes desvantagens desse tipo de sensores.

Outra classe de sensores de importante destaque é a baseada em propriedades eletroquímicas e podem ser – basicamente – separadas em duas classes de acordo com seu princípio de funcionamento (Wang, Yan e Wang, 2002; Yu *et al.*, 2002). Os sensores amperométricos são aqueles em que a interação

entre o analito e o material condutor produz uma alteração na corrente elétrica que é proporcional a concentração do analito, de acordo com a lei de Faraday e leis de transporte de massas. A outra classe de sensores eletroquímicos para detecção de H_2S se baseiam na medição da alteração da diferença do potencial elétrico (voltagem) após interação do analito e material.

Eletrodos de platina, materiais poliméricos e cerâmicos têm sido apresentados para quantificação de níveis de H_2S com sensibilidade da ordem de centenas de ppb e tempo de resposta em torno de poucos segundos (Rearick *et al.*, 2005; Tsai, Kumar e Zen, 2006). Baixo custo e tamanho miniaturizado são outras vantagens dessa classe de sensores. A principal desvantagem é a grande influência da temperatura nas medidas, o que limita a sua utilização em aplicações de campo (Pandey, Kim e Tang, 2012).

Para análises em que o objetivo é conhecer a quantidade total de compostos reduzidos de enxofre, os métodos ópticos são preferíveis devido ao potencial de baixo custo do equipamento e miniaturização, simplicidade de uso e operacionalidade (Toda *et al.*, 2004). Os sensores ópticos podem ser separados em duas classes: diretos – que utilizam uma propriedade óptica intrínseca do analito (p.e. absorvância ou fluorescência) e indiretos – que se baseiam em reações químicas do analito com compostos que possuem propriedades ópticas.

1.2.2. Sensores ópticos indiretos

Os sensores ópticos indiretos utilizam a interação entre o analito e um reagente que resulta em compostos com propriedades ópticas adequadas para detecção. Termos como “probe” e “chemosensor” são comumente empregados para designar esses reagentes (Qu *et al.*, 2013) e suas principais características desejáveis são: alta seletividade ao analito, cinética rápida de reação, propriedade óptica elevada (p.e. coeficiente de absorvidade molar), uso de compostos não-tóxicos, simplicidade na síntese do reagente e de fácil manuseio em todas as etapas do processo. Para a identificação de compostos reduzidos de enxofre, diversos compostos químicos tem sido utilizados com esse propósito. O método

do azul de metileno é indicado pela Association of Analytical Communities (AOAC) para determinação do ânion sulfeto em soluções aquosas. Esse método envolve a reação do sulfeto com composto N,N-dimetil-p-fenilenodiamina, gerando o corante azul de metileno com absorção máxima de 667 nm (Franson, 2005). A mesma reação pode ser utilizada para sulfeto na forma de H₂S gasoso, desde que exista uma etapa prévia de passagem do gás para solução aquosa (Zutshi e Mahadevan, 1970).

Dentro desse contexto de sensores ópticos indiretos e quando o problema analítico envolve determinação de baixas concentrações, a espectrometria de fluorescência apresenta vantagem em relação a sensibilidade e seletividade. Na literatura são encontrados alguns poucos métodos que se baseiam na reação entre o H₂S e um composto - que possui um íon metálico ligado ou não - a uma estrutura fluorescente. Após a reação, observa-se o aumento ou supressão (quenching) da intensidade de fluorescência proporcionalmente a quantidade de sulfeto de hidrogênio adicionada. O primeiro método analítico que permitia a determinação de H₂S em áreas não poluídas baseava-se na reação entre acetato de fluoresceína de mercúrio e H₂S, coletado com uma solução de AgNO₃ (Natusch *et al.*, 1972). Compostos organometálicos apresentando íons metálicos como zinco, cobre, rutênio e mercúrio são empregados como reagentes de sulfetos com propósito de obter desempenho analítico de alto rendimento (Chen *et al.*, 2013; Galardon *et al.*, 2009; Maya, Estela e Cerdà, 2007; Yang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013). Entretanto, a síntese desses compostos geralmente envolve mais de uma etapa e em alguns casos, resíduos tóxicos são gerados nas diversas etapas da síntese. Além disso, poucos “chemosensors” foram avaliados em amostras reais. A tabela 2 apresenta alguns compostos sensores utilizados para sulfetos.

Tabela 2. Compostos sensores utilizados para determinação de H₂S.

Reagente	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Linearidade ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Tempo reação	Meio reacional	Amostra/ matriz	Ref.
Ru(bpy)2(bpy-DPA)Cu] ⁴⁺	0,020	0 – 4	5 min	Aquoso	Esgoto	(Zhang, R. <i>et al.</i> , 2011)
2,4-dinitrobenzenosulfonil-fluoresceína	0,043	0,05 – 1	30 min	Acetona- água	Esgoto sintético	(Yang <i>et al.</i> , 2009)
Tp ^{Ph,Me} Zn (MUS)	Não avaliado	Não avaliado	2 min	Acetona- HEPES	Não avaliado	(Galardon <i>et al.</i> , 2009)
8-aminoquinolina-Cu ²⁺	0,280	0,5 – 8	Não avaliado	HEPES/ Etanol	Não avaliado	(Cao, Lin e He, 2011)
Derivados do 2,4,6-triifenilpirilium	Não avaliado	20 – 120	2 min	Acetonitrila - água/TRIS	Não avaliado	(Jiménez <i>et al.</i> , 2003)
4-amino-1,8-naftalimida-Cu ²⁺	Não avaliado	Não avaliado	Não avaliado	Água- Metanol	Não avaliado	(Lou <i>et al.</i> , 2011)
dipicolilamina – fluoresceína	0,420	Não avaliado	Não avaliado	Aquoso	Não avaliado	(Choi <i>et al.</i> , 2009)
di(2-picolil) amina- disubstituída poliacetileno	0,5	2 – 100	Não avaliado	THF-água	Não avaliado	(Zhang, L. <i>et al.</i> , 2011)
Acetato de Fluoresceína de Mercúrio (FMA)	Não avaliado	0,005 – 0,010	Instantânea	Aquoso- NaOH	H ₂ S gasoso	(Tarver e Dasgupta, 1990)
Azul de metileno	1,5	3,12 – 62,5	25 min	Aquoso	Águas naturais	(Franson, 1995)
Iodométrico	3,1		Instantânea	Aquoso	Solução padrão	(Franson, 1995)

O paládio é um metal de transição e como tal possui a propriedade de se coordenar a átomos doadores de elétrons, como o Nitrogênio e o Oxigênio. Uma das principais características do íon paládio (II) é a alta afinidade por compostos de enxofre ($K_{PS} \text{ PdS} = 10^{-62}$). A utilização de compostos de paládio como sensor para H_2S é pouco explorada na literatura. Trabalhos realizados pelo nosso grupo já demonstraram o enorme potencial do paládio como reagente analítico para sulfetos. Cardoso *et al* utilizou o aumento da absorvância, resultado do produto formado na reação entre DMS e o tetracloropaladato (II), como sinal analítico.

1.2.3. Sensores ópticos diretos

Os sensores ópticos diretos são baseados em diversos fenômenos e em faixas diferentes do espectro eletromagnético. Basicamente, um sensor óptico possui três componentes principais: uma fonte de radiação, uma câmara que contém o analito e um detector. Fontes que utilizam lasers ou componentes que emitem radiação infravermelha são as mais comumente utilizadas para esse propósito (Charlton *et al.*, 2003). Para sensores ópticos com detecção no infravermelho, um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é usualmente acoplado no fim da câmara de amostragem

Uma das grandes desvantagens da utilização de métodos diretos é a baixa sensibilidade, relacionada com a propriedade óptica intrínseca de cada analito e que ainda depende do número de centros ópticos ativos por unidade de volume (concentração). Por exemplo, o perfil de absorção de H_2S apresenta fraca absorção na região do infravermelho médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e alta absorção na região do infravermelho próximo e ultravioleta. Tal comportamento dificulta a utilização de sensores diretos na quantificação de traços de H_2S , visto que na região do infravermelho a sensibilidade é um fator limitante e na região do ultravioleta, compostos interferentes são abundantes.

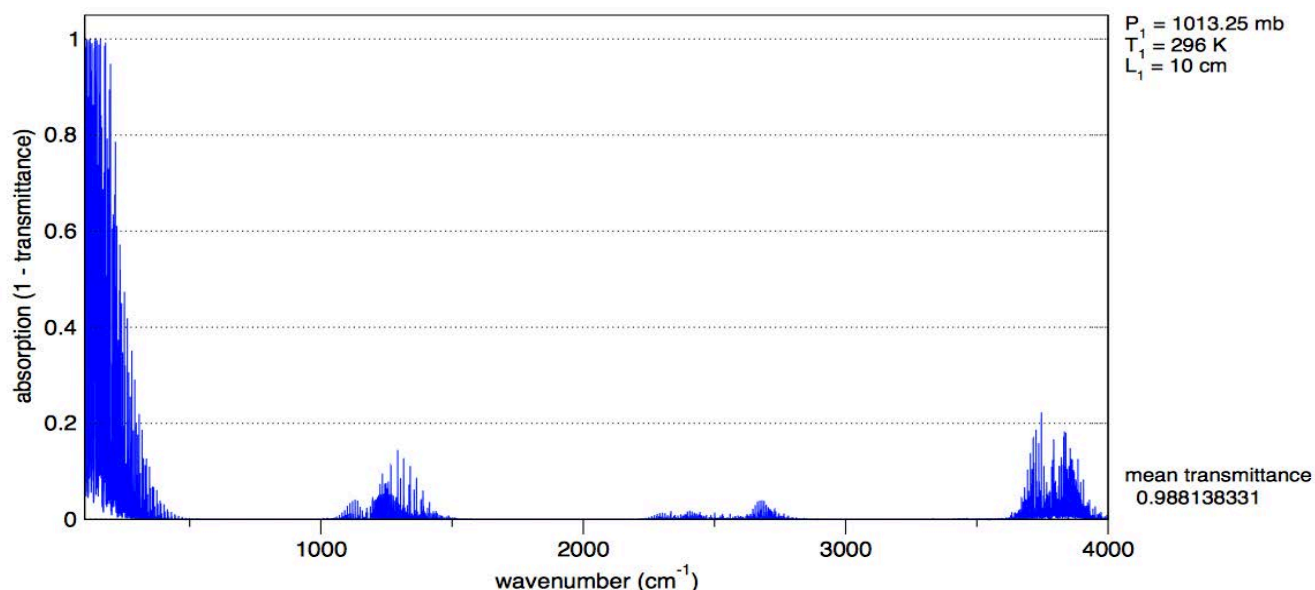


Figura 1. Simulação do espectro de absorção de solução gasosa de H_2S de concentração 1000 ppm e caminho ótico de 10 cm (adaptado de ROTHMAN et al, 2009).

Apesar desse perfil de absorção, algumas estratégias com objetivo analítico e que utilizam, principalmente, fontes de laser de alta intensidade e longos caminhos ópticos, tem sido utilizadas como base de sensoriamento direto de H_2S em matrizes gasosas. Um exemplo, é o trabalho de Chen e colaboradores, que utilizou-se de uma célula gasosa de caminho óptico efetivo de 1,8 km acoplada e uma fonte de laser-diodo operando em 1751 nm. O método desenvolvido possui limite de detecção de 670 ppb.

1.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

De uma maneira geral, o espectro no infravermelho é dividido em três regiões: Infravermelho próximo (near infrared – NIR), médio (mid infrared – MIR) e distante (far infrared). A primeira varia de 14.290 a 4000 cm^{-1} , a segunda de 4000 a 400 cm^{-1} e a terceira de 400 a 100 cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho trata das variações de energia molecular associadas às transições vibracionais devido à absorção ou emissão de um fóton, que não é suficientemente energético para causar uma transição eletrônica (Lima et al., 2009).

Uma molécula diatômica que possui uma distribuição de carga assimétrica é susceptível a absorção de radiação na região do infravermelho, devido ao momento de dipolo criado pelas vibrações e/ou rotações de suas ligações. Essa propriedade é compatível com a energia de vibração/rotação da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos. Dessa forma, é possível a detecção e quantificação de uma série de compostos por meio da utilização de radiação nas regiões do infravermelho. Embora o espectro de infravermelho seja único para cada substância, com exceção das enantiômeras, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem praticamente na mesma frequência. Dessa forma, é de importância fundamental a avaliação de prováveis interferentes na matriz de análise e também a aplicação de ferramentas quimiométricas para que os resultados gerados sejam confiáveis. A tabela 3 apresenta alguns trabalhos que utilizam métodos diretos na quantificação de H₂S.

Tabela 3. Utilização de sensores ópticos diretos na quantificação de H₂S.

Técnica	λ (μm)	LOD (ppm)	Matriz	REF
FTIR	1,57	-	Fumaça de Vulcão	(Willer <i>et al.</i> , 2002)
Espectroscopia fotoacústica	1,57	0,5	Gás Natural	(Varga <i>et al.</i> , 2006)
DFB – laser – diodo	1,57	10	Não aplicado	(Weldon <i>et al.</i> , 1995)
DFB – laser – diodo	1,57	4	Não aplicado	(Modugno, Corsi e Gabrysch, 1998)
DFB – laser – diodo	1,57	0,7	Não aplicado	(Ciaffoni, Peverall e Ritchie, 2011)
NIR - Laser	1,57	0,67	Não Aplicado	(Chen <i>et al.</i> , 2007)

Larsen (Larsen, Hong e Spartz, 1997) utilizou uma criativa estratégia na determinação de H₂S utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A detecção foi baseada na conversão instantânea de

H₂S em SO₂, catalisada por radiação ultravioleta (< 210 nm). O dióxido de enxofre possui alta absorção na região do infravermelho, permitindo assim a detecção de H₂S abaixo de 100 ppm.

Como mencionado, a utilização de técnicas de absorção no infravermelho na detecção direta de compostos gasosos em concentrações menores que unidades de ppm, envolve o uso de células gasosas de longo caminho óptico. Esse fato torna a técnica pouco suscetível a miniaturização e aplicação *in situ*.

Trabalhos recentes de *Mizaikoff* e colaboradores demonstraram a utilização de sensores ópticos para detecção de diversos compostos de interesses ambientais, farmacêuticos e toxicológicos (Frey *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2010; Wilk, Kim e Mizaikoff, 2009; Young *et al.*, 2009). Os trabalhos envolvem a combinação de espectrômetros compactos e robustos com fontes de laser altamente eficientes, criando novos sensores com rápido tempo de resposta, sensibilidade e seletividade apropriadas e a possibilidade da utilização para análises em locais remotos. Esses sensores utilizam um caminho óptico não linear para transporte de radiação e que atuam também como célula gasosa classificada como guia oco de radiação.

1.2.3.2. Guias ocos de radiação (HWG)

Um guia oco de radiação (hollow waveguide, HWG) é geralmente definido como um tubo oco feito com diferentes materiais com propriedades dielétricas ou com metais que possibilitam a propagação da luz com alta eficiência por meio de reflexões em suas paredes internas. A radiação é guiada dentro do tubo oco de forma bastante eficiente, possibilitando o transporte efetivo da radiação infravermelha por distâncias de até alguns metros (Petruci *et al.*, 2013). Basicamente, as hollow waveguides são utilizadas em setores onde o transporte de radiação por longas distâncias é necessário, como telecomunicações e sensoriamento remoto.

Uma HWG é composta externamente por uma superfície feita geralmente de plástico ou sílica recoberto com uma camada de polímero. Em fibras que transportam luz, ocasionalmente ocorrem atenuações no sinal devido a absorção

da radiação incidente no material das paredes do tubo condutor de radiação. No caso das HWG, essa perda é mínima, com valores menores que $0,1 \text{ dB m}^{-1}$. A superfície interna, geralmente de diâmetro de $700 \text{ }\mu\text{m}$, é recoberta com camadas de haletos metálicos e metais, principalmente de Ag, Au ou Zn, conferindo a propriedade de reflexão da radiação. A figura 2 apresenta um esquema de uma fibra de tipo HWG.

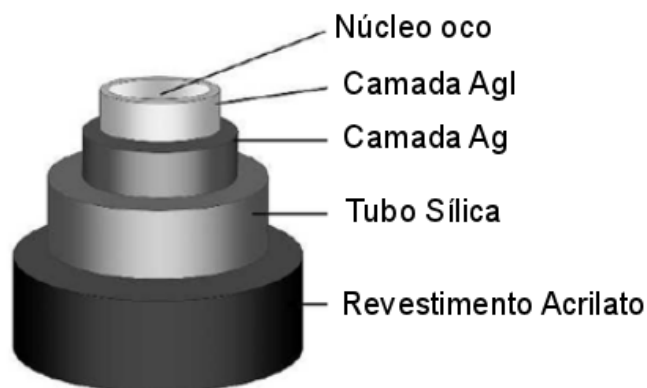


Figura 2. Esquema de um corte de uma hollow-waveguide (adaptado de Frey *et al.*, 2011).

Além de responsável pelo transporte de radiação, uma HWG pode atuar também como uma célula gasosa quando uma amostra de gás é introduzida no interior da fibra. Como possui um caminho óptico longo e bem definido, a concentração dos componentes gasosos da amostra pode ser relacionada com a absorbância medida (lei de Lambert-Beer). Para que isso seja possível, um arranjo óptico instrumental adequado deve ser construído. Basicamente, a radiação infravermelha é direcionada para uma das extremidades da HWG por meio de espelhos enquanto o detector é posicionado na outra extremidade. A amostra gasosa pode ser introduzida por meio de orifícios posicionados na parte superior da fibra. A figura 3 apresenta um esquema de um arranjo contendo fibra do tipo HWG.

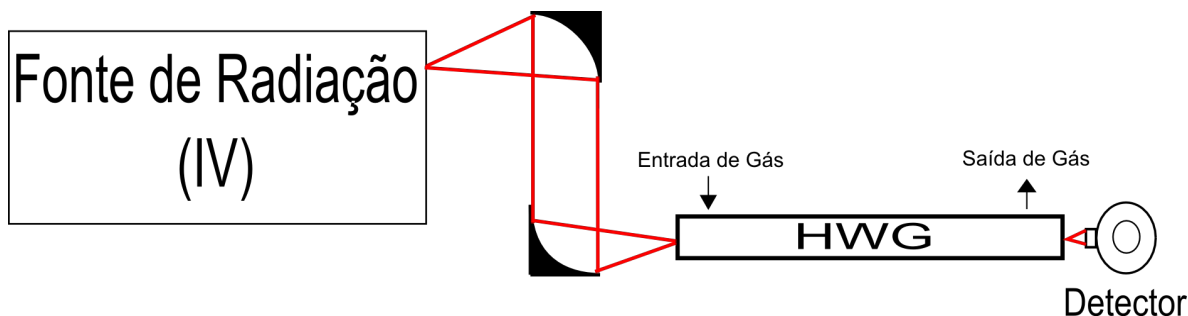


Figura 3. Esquema geral do acoplamento da fibra HWG em um sistema óptico.

Dentro desses princípios, foi possível desenvolver um sensor para quantificação simultânea de benzeno, tolueno e xileno em amostras gasosas com sensibilidade na ordem de pbb, utilizando o arranjo TD – FTIR – HWG (dessorção térmica acoplado com o sistema HWG e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) (Young *et al.*, 2011). Outro sistema bastante utilizado na confecção dos sensores gasosos com radiação infravermelha é a sequência conhecida como QCL – HWG – FTIR, que se baseia na utilização de *Quantum Cascade Lasers* como fonte de radiação, que permite a miniaturização do sensor e também o aumento da sensibilidade devido a alta potência da radiação proveniente dos lasers. A seletividade dos sensores ópticos com radiação infravermelha também é um ponto forte bastante conveniente. Uma abordagem utilizando uma montagem interessante utilizou uma fibra do tipo HWG acoplada a um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier para a quantificação da taxa de $^{13}\text{CO}_2$ / $^{12}\text{CO}_2$ no ar exalado na respiração de ratos. Esse sensor utilizou um volume de 0,5 mL de amostra de ar e obteve faixa de resposta de 0,005 – 0,02% e 0,02 – 0,05% para $^{13}\text{CO}_2$ e $^{12}\text{CO}_2$, respectivamente (Wilk *et al.*, 2012).

Recentemente, uma nova geração de HWG foi desenvolvida e denominada de guia de radiação oco por integração de substratos (substrate-integrated hollow waveguides, i-HWG) (Wilk *et al.*, 2013). Uma i-HWG é constituída a partir da

integração de dois substratos metálicos que possuem superfície altamente refletora. Em um dos substratos, o caminho óptico é desenhado e fabricado. As características principais das i-HWG são as dimensões extremamente compactas do substrato (75x50x12 mm) e a o caminho óptico totalmente adaptável através do design e fabricação de diferentes tipos de geometria do canal de transporte de radiação (figura 4). Da mesma forma que a HWG original, a i-HWG pode ser acoplada a sistemas ópticos e também ser utilizada como célula para análise de gases. Por requerer um volume de amostra pequeno, ela permite a obtenção de sinais transientes em tempo real e possibilitam a utilização em processos de monitoramento.

a



b



c

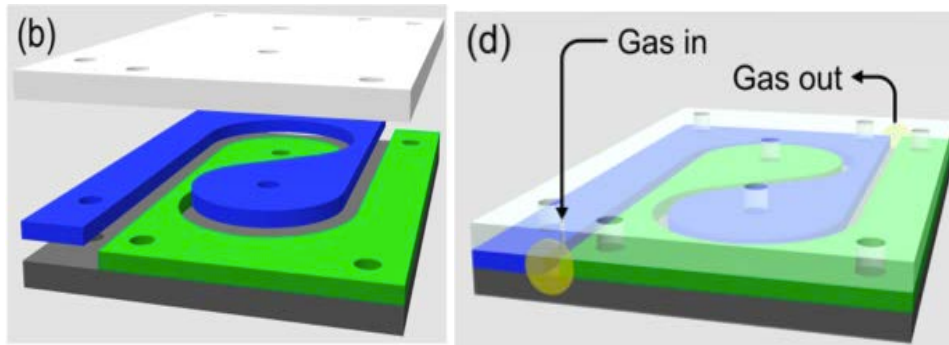


Figura 4. a) Substratos que compõem uma substrate-integrated hollow waveguide; b) possibilidades de geometria de caminho ótico; c) integração dos dois substratos e utilização como célula gasosa (Wilk *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi o desenvolvimento de sensores ópticos para quantificação de H_2S em matrizes gasosas (ar atmosférico). Buscando uma melhor organização dos resultados obtidos, o trabalho foi dividido em duas etapas, com seus respectivos objetivos específicos:

a) Determinação de H_2S por espectrometria de fluorescência;

- Síntese e caracterização de um novo composto sensor de paládio para determinação de H_2S por espectrometria de fluorescência;
- Avaliação da resposta do sensor na presença de sulfeto de sódio e outros compostos reduzidos de enxofre em solução aquosa;
- Otimização dos parâmetros que influenciam na reação e na geração do sinal analítico;
- Obtenção das figuras de mérito;
- Aplicação em amostras reais;
- Avaliação da utilização do composto para determinação de H_2S gasoso;
- Otimização do método analítico e obtenção das figuras de mérito.

b) Quantificação em tempo real de H_2S utilizando *substrate-integrated hollow waveguide* e espectroscopia de absorção no infravermelho.

- Avaliação da conversão H_2S - SO_2 acelerada por radiação ultravioleta como estratégia na determinação de H_2S por espectroscopia de absorção no infravermelho;
- Otimização dos parâmetros analíticos e instrumentais;
- Obtenção das figuras de mérito.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Parte I – Quantificação de H₂S por espectrometria de fluorescência

3.1.1 Materiais

Todas as soluções foram preparadas utilizando solventes de alta pureza e água deionizada de sistema Milli-Q Millipore® (EUA). O tubo de permeação de geração de H₂S é de marca VICI Metronics (EUA) e possui taxa de permeação nominal de 45,83 ng/min (30,0 ± 0,1°C). Cloreto de paládio foi obtido da Sigma-Aldrich (Alemanha), cloreto de sódio e ácido 2-aminobenzóico foram provenientes da Reagen® (Brasil). Sulfeto de sódio, etil e butilmercaptana foram provenientes da Synth (Brasil). Os experimentos de fluorescência foram realizados em Espectrofluorímetro SHIMADZU (Japão) modelo RF-1501, com cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico. Os experimentos de infravermelho e análise elementar foram realizados em espectrômetro Thermo NICOLET (EUA) modelo Impact 4000 – FTIR, utilizando pastilha de KBR e analisador PERKIN-ELMER (EUA) CHN 2400, respectivamente.

3.1.2 Soluções

A solução estoque de sulfeto de sódio (Na₂S.9H₂O) foi preparada com concentração de 0,010 mol L⁻¹ e padronizada pelo método iodométrico. Essa solução foi armazenada em frasco âmbar e em geladeira com validade de uma semana. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente por diluição da solução estoque.

As soluções estoque de etil e butilmercaptana foram preparadas em concentração de 7,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ por meio de diluição de uma alíquota da solução concentrada. As soluções foram mantidas em geladeira e diluições foram preparadas a partir da solução estoque.

A solução estoque do reagente de paládio foi preparada de acordo com o seguinte protocolo: 13,0 mg do complexo foi suspenso em 25 mL de metanol.

Essa suspensão foi agitada, homogeneizada e mantida sob refrigeração (4°C).. As soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque em metanol.

Os reagentes do método do azul de metileno foram preparados utilizando 0,27% (m/v) oxalato de N,N- dimetil-p-fenilenodiamina (reagente a) e 25% (m/v) cloreto de ferro (III) (reagente b) em ácido sulfúrico 20% e 25%, respectivamente. 0,5% de hidrogênio fosfato de amônio foi preparada por dissolução de massa apropriada de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em água deionizada.

3.1.3 Preparo do reagente na forma de complexo de paládio

Foi preparado um complexo contendo Pd (II), que possui alta afinidade química com S^{2-} e o ligante 2-aminobenzóico, que é uma espécie com propriedade fluorescente. O novo reagente proposto foi sintetizado de maneira similar ao procedimento sugerido por Jain e Srivastava (1992) para síntese de complexos com derivados do ácido 2-aminobenzóico. As seguintes etapas foram executadas: Em um erlenmeyer de 50,0 mL pesou-se o equivalente a 0,631 mmol de PdCl_2 e 1,543 mmol de NaCl e suspendeu-se em 10 mL de água deionizada. Essa suspensão foi mantida sob agitação por três horas, até obter-se uma solução límpida.

A essa solução, foram adicionados um volume de cerca de 10 mL contendo 3 mmol do ácido 2-aminobenzóico em solução metanólica, gota a gota, e mantidos sob agitação por 24 h. O produto final foi filtrado, lavado diversas vezes com água deionizada, metanol e heptano. O composto foi mantido em dessecador por uma semana. O rendimento calculado da reação foi 83%.

3.1.4 Coletas de amostras de águas

As amostras de água de rio foram coletadas no Rio do Ouro (21° 49' 34.40" S e 48° 12' 07.30" O) no município de Araraquara-SP. O local de amostragem é

localizado cerca de 1 km após um local de tratamento de água residual de uma empresa fabricante de suco de laranja.

Amostras de água potável foram obtidas no Instituto de Química de Araraquara.

3.2 Parte II – Quantificação de H_2S por espectroscopia de infravermelho

3.2.1 Materiais

As soluções gasosas de sulfeto de hidrogênio (1000 ppm), nitrogênio e ar sintético foram preparadas a partir de cilindros de gases certificados de marca MTI Industriegase AG (Alemanha). Uma lâmpada ultravioleta com emissão em 185 nm foi obtida da UV Technik (Alemanha) e um dispositivo de quartzo foi fabricado para permitir o contato entre o gás e a radiação UV.

As soluções de H_2S de diferentes concentrações foram preparadas por um misturador de gases com controladores de vazão automatizados, desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Dr. Boris Mizaikoff (Universidade de Ulm, Alemanha) em parceria com o LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory, EUA). O misturador gasoso é calibrado para preparo e alimentação da linha de gás em vazões adequadas e controladas.

As medidas foram realizadas num espectrômetro de infravermelho Brucker Optics Inc. (Alemanha) modelo IR-Cube equipado com detector MCT (Mercury-Cadmiun-Telluride), da marca Infrared Associates (EUA), refrigerado com nitrogênio líquido. O substrato utilizado na i-HWG foi da liga Al-Mg₃ disponível comercialmente. A obtenção da superfície altamente refletora foi através do polimento mecânico das partes superiores e inferiores do substrato utilizando suspensão de diamante próprias para polimento. O procedimento foi realizado pela oficina da Universidade de Ulm (Alemanha). A i-HWG possui caminho óptico de geometria ying-yang com dimensões de 2,1 x 2,0 mm e caminho óptico nominal de 42 cm (figura 5). Para permitir a introdução de amostras gasosas, dois orifícios

($d = 0,05 \text{ mm}$) foram fabricados na parte superior do substrato possibilitando a conexão de roscas do tipo M5.. A i-HWG de dimensões totais de $75 \times 50 \times 12 \text{ mm}$ foi acoplada ópticamente por meio de espelhos parabólicos de distância focal de $2'$ (Thorlabs, Alemanha) ao espectrômetro e detector situados sob uma mesa óptica (Thorlabs). Maiores detalhes técnicos podem ser verificados no trabalho de Wilk e colaboradores (Wilk *et al*, 2013). Os espectros foram obtidos e tratados com auxílio do software OPUS 6.5.



Figura 5. Esquema do substrato contendo um guia de ondas de longo caminho óptico (i-HWG) produzida em alumínio polido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parte I - Quantificação de CRE em águas por espectrometria de fluorescência

4.1.1 Busca por um novo reagente luminescente de paládio

Para a síntese do novo reagente, buscou-se um ligante que tivesse duas características principais: fluorescência e átomos doadores de elétrons. O ácido 2-aminobenzóico possui ambas as propriedades, por isso foi escolhido para os testes preliminares. Esse composto pode se ligar com íon metálico de diversos modos de coordenação: monodentado (doadores N ou O), bidentado ou através da formação de quelatos, pela coordenação com o átomo de nitrogênio e oxigênio, formando um anel de seis membros altamente estável.

O reagente foi sintetizado de acordo com a descrição da seção 3.1.3. Para confirmar o tipo de coordenação pelo paládio e caracterizar a estrutura do composto formado, foi inicialmente realizado um experimento de espectroscopia no infravermelho. Para efeito de comparação, foram adquiridos espectros do ligante livre e do composto sintetizado (espectros apresentados na seção de anexos). Os dados espectrais estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Dados espectrais do ligante livre e do composto de paládio (II)

Tipo de ligação	Número de onda do ligante livre (cm ⁻¹)	Número de onda do composto (cm ⁻¹)
ν N – H ₂	3324 e 3240	3187 e 3107
δ N – H ₂	1583	1557
ν C = O	1671	1669
ν C – O	1370	1357
ν C – NH ₂	1326	1275

As duas bandas referentes aos modos de deformação axial da ligação N – H₂ no ligante livre estão atribuídas em 3324 e 3240 cm⁻¹. No composto sintetizado, essas bandas são observadas em 3187 e 3107 cm⁻¹. A banda correspondente a

deformação angular no plano de N – H no ligante livre foi observada em 1583 cm^{-1} , com intensidade forte. Já no composto, também observa-se deslocamento da banda, sendo observada em 1557 cm^{-1} .

Essas alterações nas bandas correspondentes ao grupo NH_2 , sugerem que a coordenação do átomo metálico ocorreu pelo átomo de nitrogênio.

No ácido 2-aminobenzóico, as bandas referentes à deformação axial das ligações $\text{C}=\text{O}$ e do $\text{C}-\text{O}$ referentes ao ácido carboxílico foram observadas em 1671 e 1370 cm^{-1} , respectivamente. No composto sintetizado houve variação na frequência dessas vibrações, sendo atribuídas em 1615 e 1357 cm^{-1} , para $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$. Essas variações sugerem também que houve coordenação do paládio através do átomo de oxigênio. De acordo com dados da literatura (Deacon e Phillips, 1980), é possível diferenciar qual átomo de oxigênio está envolvido bem como o tipo de coordenação (figura 6), por meio da diferença entre a frequência da ligação $\text{C}=\text{O}$ (do ligante livre) e $\text{C}-\text{O}$ (do complexo) ($\Delta\nu(\text{CO}_2)$). O valor encontrado foi de 314 cm^{-1} , o que indica que o tipo de coordenação é classificada como monodentada.

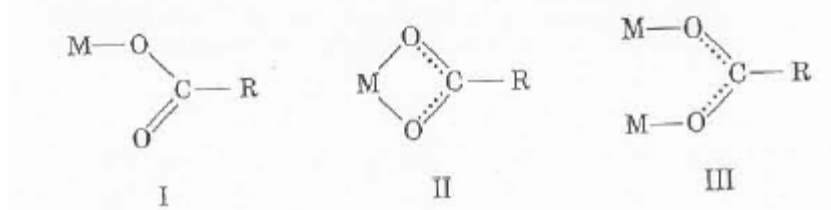


Figura 6. Tipos de coordenação do metal pelo grupo carboxílico. I) Monodentado, II) Quelato e III) Ponte. (Deacon e Phillips, 1980).

A análise elementar (CHN) também é uma técnica que auxilia na elucidação de uma provável estrutura. A composição percentual obtida experimentalmente para o complexo foi: 43,68 (C), 3,71 (H) e 7,36 (N). Dados teóricos para a estrutura representada pela fórmula PdA_2 foram calculadas: 44,17 (C), 3,14 (H) e 7,28 (N).

Com base nesses conjuntos de dados adquiridos, foi possível propor que a coordenação do paládio ocorreu através dos átomos de nitrogênio e oxigênio,

formando um anel de seis membros altamente estável, de nome bis (2-aminobenzóico) paládio (II) (PdA_2). A estrutura proposta está apresentada na figura 7.

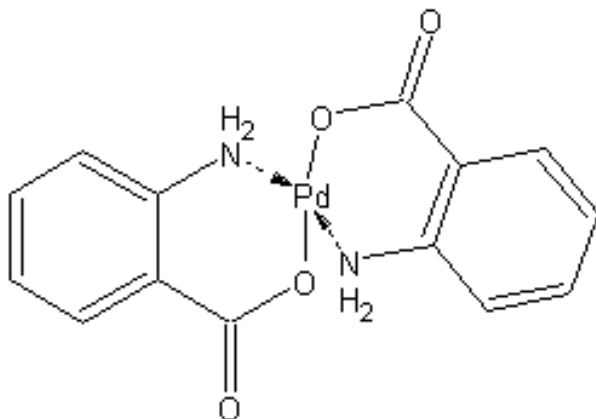


Figura 7. Proposta estrutural do reagente bis (2-aminobenzóico) paládio (II) (PdA_2)

Em termos de solubilidade, o complexo é melhor solúvel em metanol, entretanto, para o preparo de soluções, a mesma deve ser vigorosamente agitada para obtenção de melhores resultados. O complexo é praticamente insolúvel em água. Para o preparo de soluções aquosas do complexo, o procedimento deve ser de diluição de uma alíquota da solução metanólica do reagente. Em relação a outros solventes orgânicos, o complexo mostrou-se razoavelmente solúvel em dimetilsulfóxido (DMSO).

4.1.2 Características espectrais do PdA_2

Para avaliar as propriedades luminescentes do novo reagente, preparou-se uma solução do complexo foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: 10,0 mg do reagente foi solubilizada em 25 mL de metanol, após vigorosa agitação. O espectro de excitação foi obtido e está apresentado na figura 8. O comprimento de onda de emissão foi fixado em 900 nm. Na região do UV observou-se picos com intensidade máxima em 229, 245 e 308 nm. A banda em 245 nm é característica dos compostos contendo benzeno em sua estrutura.

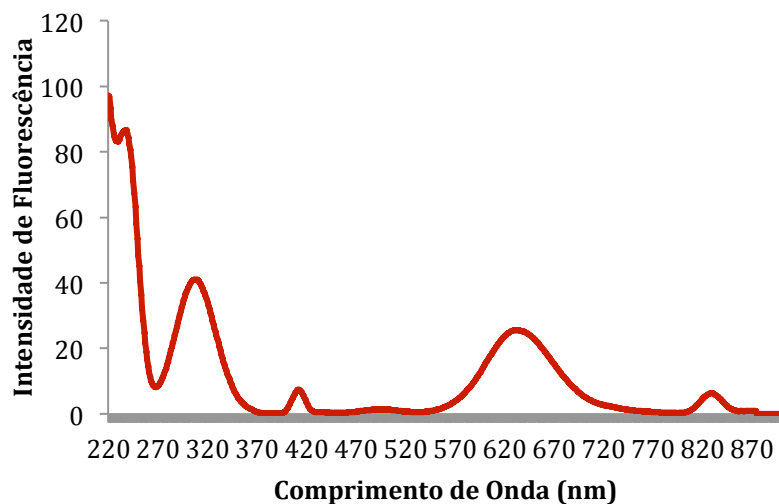


Figura 8. Espectro de excitação do PdA₂ em meio metanólico. ($\lambda_{EM}=900$ nm)

Os comprimentos de onda de 229, 245 e 308 nm foram posteriormente fixados como comprimentos de onda de excitação (λ_{EX}) e obteve-se o espectro de emissão para cada valor, a fim de verificar se existiam processos luminescentes.

O fenômeno da fluorescência foi observado, com máximo em 410 nm, quando excitado em 229, 245 e 308 nm. O espectro de emissão do composto excitado em 245 nm está apresentado na figura 9.

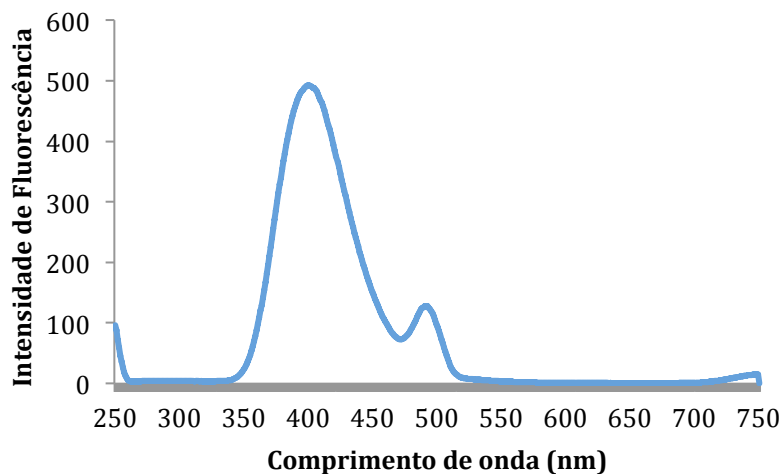


Figura 9. Espectro de emissão do complexo em meio metanólico. Comprimento de onda de excitação: $\lambda_{EX} = 245$ nm.

Por meio desses experimentos, conclui-se que o composto sintetizado apresenta a propriedade de ser fluorescente, com excitação em 229, 245 e 308 nm e emissão em 410 nm. A figura 10 apresenta o espectro de excitação e emissão do composto. Cabe ressaltar que a diferença de intensidade das bandas dos espectros de excitação e emissão é causada pela alteração no modo de sensibilidade do instrumento na aquisição de cada espectro.

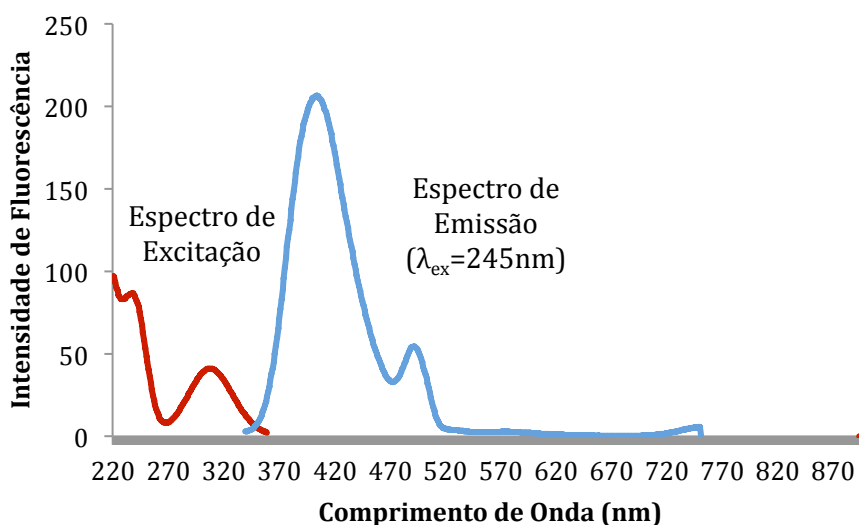


Figura 10. Espectro de excitação e de emissão do complexo PdA₂

4.1.3 Comportamento do reagente com adição de sulfeto

Para avaliar o comportamento do complexo com relação a mudanças nas propriedades ópticas (fluorescência) na presença de sulfeto, foi adicionado uma alíquota de 20 µL de uma solução de concentração $5,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio a solução metanólica de PdA₂ diretamente na cubeta. Mediu-se a intensidade de fluorescência com excitação em 245 nm e emissão em 410 nm por 45 minutos, sendo que aos 15 minutos foi adicionada a solução de sulfeto. Os dados obtidos estão apresentados na tabela 5 e figura 11.

Tabela 5. Variação de intensidade de fluorescência pelo tempo

Tempo (min)	Volume de Sulfeto adicionado (µL)	Intensidade de Fluorescência
0	0	28,8
3	0	26,8
6	0	26,6
9	0	26,8
12	0	27,4
15	20	74,0
18	20	156,7
21	20	187,3
24	20	214,0
27	20	229,6
30	20	235,4
33	20	237,9
36	20	239,9
39	20	241,3
42	20	238,8
45	20	238,9

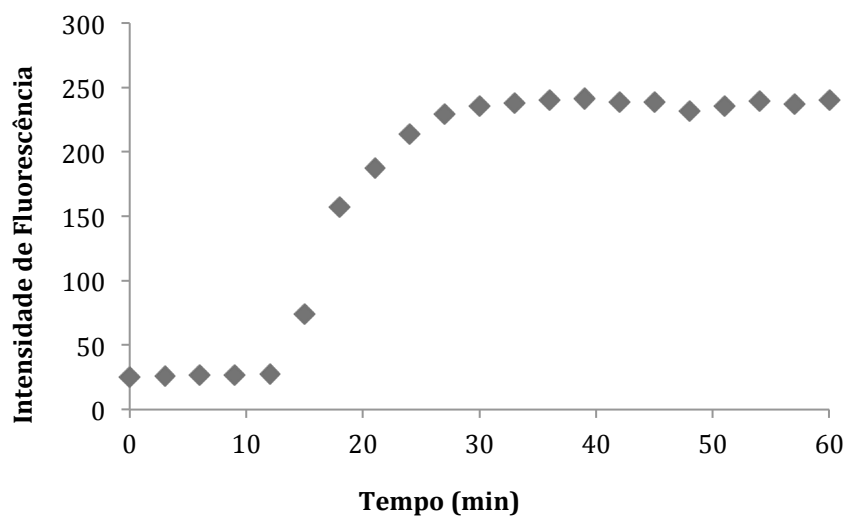


Figura 11. Variação da intensidade de fluorescência de solução de PdA_2 ao em função do tempo e posterior adição de sulfeto de sódio após 15 minutos. Quantidade de sulfeto adicionada: $1,1 \cdot 10^{-8}$ mol.

A partir dos dados obtidos, observou-se que a reação entre sulfeto e o complexo de paládio produz um aumento na intensidade fluorescência e o tempo de reação para que resulte em sinal seja constante é aproximadamente 15 min, em meio metanólico. O aumento da fluorescência pode ser explicado pela forte afinidade do paládio pelo sulfeto. A reação entre o complexo e o íon sulfeto produz Sulfeto de Paládio (PdS) e libera para o meio o composto ácido 2-aminobenzóico, que é altamente fluorescente, levando assim ao aumento da intensidade de sinal, como representado na figura 12. A complexação do ácido 2-aminobenzoico pelo paládio provoca a diminuição na intensidade de fluorescência do ligante. Esse efeito é conhecido como efeito do átomo pesado e está relacionado a diminuição da intensidade de fluorescência do ligante devido a presença dos orbitais atômicos do metal, que contribui com o aumento de processos não luminescentes (cruzamento interno) e conseqüentemente com a diminuição da intensidade de fluorescência. Com a retirada do átomo de paládio do complexo e com a formação do PdS, esse efeito é minimizado, permitindo assim o aumento dos processos luminescentes e da intensidade de fluorescência.

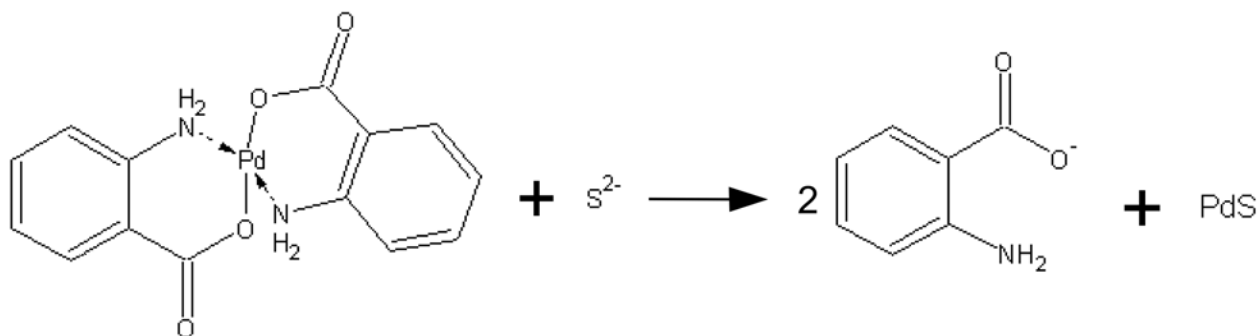


Figura 12. Representação da reação entre o complexo de paládio e sulfeto.

A próxima etapa foi verificar se o aumento da intensidade de fluorescência era proporcional à quantidade de sulfeto adicionada. Para tal, realizou-se o seguinte experimento: Diferentes alíquotas de sulfeto de sódio de concentração $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas em diferentes balões volumétricos de 10 mL contendo 3,0 mL da solução reagente de concentração 5 mg L^{-1} e o volume foi completado com metanol. Adquiriu-se o espectro de emissão dessa solução após 15 min. As concentrações de 1 a 6, indicadas na figura 13, estão em ordem

crescente de concentração de sulfeto, sendo 1 a mais diluída e 6 a mais concentrada. Nos espectros de concentração 5 e 6 observa-se a saturação do sinal na região de maior intensidade de fluorescência. O comprimento de onda de excitação selecionado para esse experimento foi de $\lambda_{EX} = 245 \text{ nm}$ e de emissão $\lambda_{EM} = 410 \text{ nm}$.

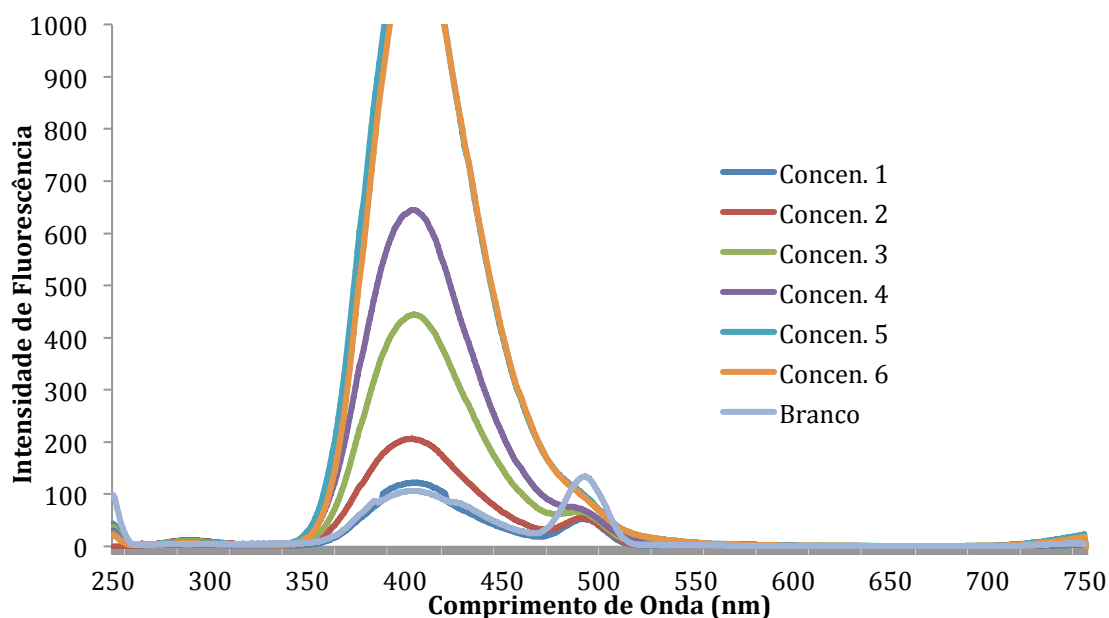


Figura 13. Espectro de emissão em 410 nm com diferentes concentrações de sulfeto adicionadas.

Simultaneamente, mediu-se o valor de intensidade de fluorescência de cada experimento, para verificar a linearidade da variação de fluorescência com diferentes quantidades de sulfeto adicionadas. Os resultados obtidos mostram que existe uma correlação linear entre a quantidade de sulfeto adicionada e o aumento da intensidade de fluorescência. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 6, bem como a curva analítica construída (Figura 14). O coeficiente de correlação encontrado foi de 0,9904.

Tabela 6 Intensidade de fluorescência após reação com diferentes quantidades de sulfeto.

Volume de sulfeto adicionado (µL)	Intensidade de fluorescência (F)
50	149,5
100	189,4
200	332,6
800	734,4
1000	918,3

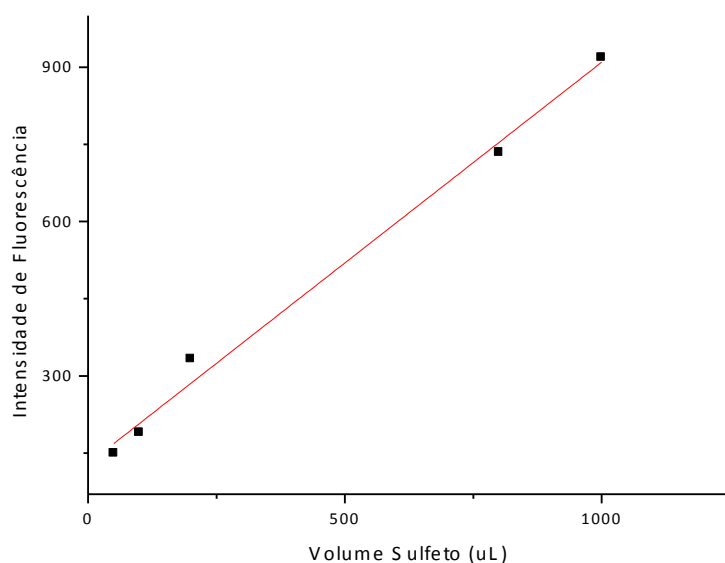


Figura 14. Relação entre o volume de sulfeto adicionado com a intensidade de fluorescência.

4.1.4 Estequiometria da reação

De acordo com a proposta de reação apresentada na figura 8, a reação entre o complexo PdA_2 com o sulfeto resulta na liberação do ácido 2-aminobenzóico e formação do sulfeto de paládio. Para confirmar essa reação, foram comparados os espectros de excitação do complexo, da reação com sulfeto em diferentes concentrações e do ácido 2-aminobenzóico. Observou-se que o

espectro do produto da reação do PdA_2 com o sulfeto é idêntico ao do ácido 2-aminobenzóico, o que comprova a reação. A figura 15 apresenta os espectros de excitação resultantes.

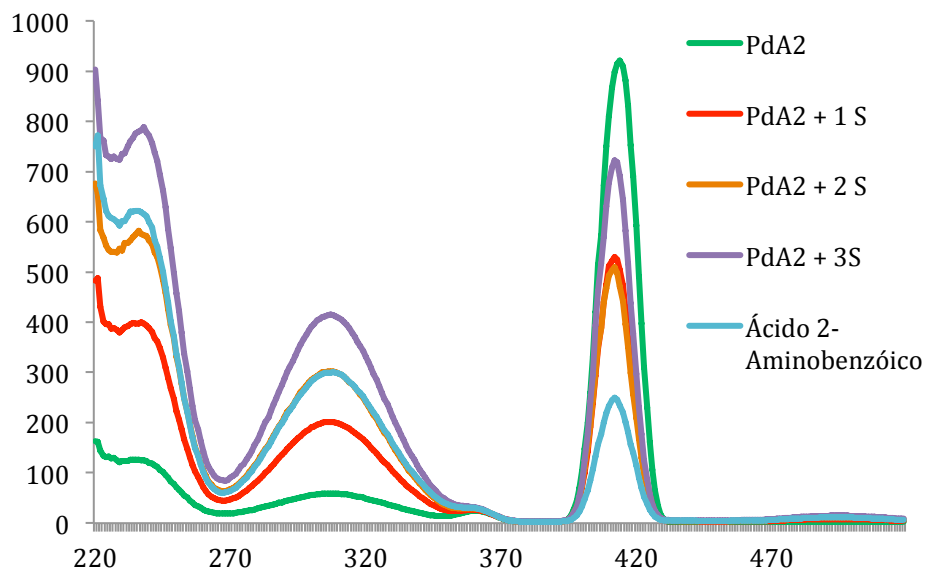


Figura 15. Espectros de excitação do complexo, reação com sulfeto e ácido 2-aminobenzóico.

A intensidade do sinal de fluorescência obtida para reação do PdA_2 com sulfeto no intervalo de concentração de $2,5 - 55,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi comparada com o sinal obtido para soluções de ácido 2-aminobenzóico de diferentes concentrações. Como pode ser observado nos dados apresentados na figura 16, o sinal obtido da reação foi aproximadamente duas vezes àquela obtida utilizando quantidade equivalente do ácido, sugerindo que a estequiometria da reação é $1 \text{ mol PdA}_2 : 1 \text{ mol S}^{2-} : 2 \text{ mol Ácido 2-Aminobenzóico}$. Essa razão estequiométrica é muito conveniente sob o aspecto analítico, já que para cada espécie do analito (S^{2-}) gera-se o dobro das espécies químicas medidas.

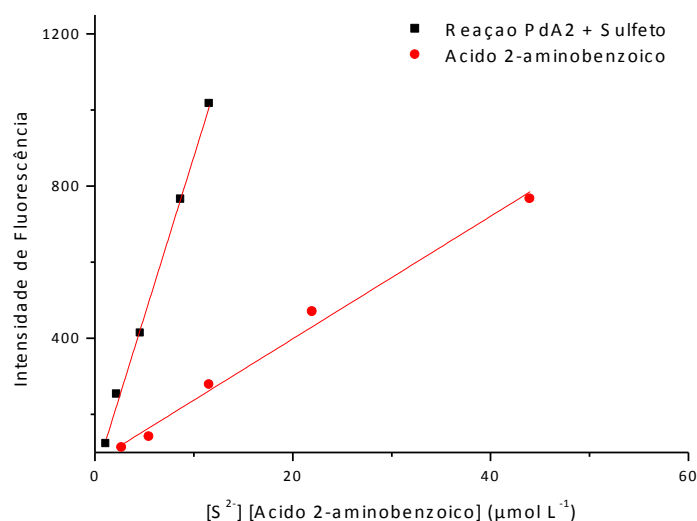


Figura 16. Relação entre a intensidade do sinal analítico da reação entre reagente e sulfeto e do ácido 2-aminobenzoico livre.

4.1.5 Escolha do comprimento de onda de excitação/emissão

Conforme apresentado na seção 4.1.2, o complexo de paládio em solução metanólica possui três máximos de excitação (229, 245 e 308 nm) que produzem sinais de fluorescência com emissão máxima em 410 nm.

Para avaliar quais dessas transições (excitação/emissão) possuíam melhor correlação linear e maior sensibilidade, realizou-se um experimento similar ao descrito na seção 4.1.3: Diferentes alíquotas de uma solução de concentração $5,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de sulfeto de sódio foram adicionadas a diferentes balões volumétricos de 10,00 mL contendo 3,0 mL do reagente de concentração 5 mg L⁻¹ e o volume completado com metanol. Após 15 min em temperatura ambiente, foi medida a intensidade de fluorescência nos seguintes comprimentos de onda de excitação/emissão: 229/410, 245/410 e 308/410 nm. A tabela 7 apresenta os valores de intensidade de fluorescência de cada transição avaliada.

Tabela 7. Variação da intensidade de fluorescência nas diferentes transições de $\lambda_{EX} - \lambda_{EM}$ avaliadas.

Concentração de sulfeto ($\mu\text{mol/L}$)	Intensidade de Fluorescência $\lambda_{EX} 229 - \lambda_{EM} 410$	Intensidade de Fluorescência $\lambda_{EX} 245 - \lambda_{EM} 410$	Intensidade de Fluorescência $\lambda_{EX} 308 - \lambda_{EM} 410$
0	56,2	90,1	83,1
2,75	57,8	149,5	127,2
5,5	83,0	189,4	160,6
11,0	145,1	332,6	274,6
44,0	385,0	734,4	635,8
55,0	509,2	918,3	798,4

As equações no formato $F = a + b[S^2]$ para cada transição foram construídas e os parâmetros estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros da curva analítica para diferentes pares de comprimentos de onda de excitação/emissão.

$\lambda_{ex} - \lambda_{em}$	a	b	r
229/410 nm	0,45	40,09	0,993
245/410 nm	0,78	129,34	0,990
308/410 nm	0,68	104,98	0,993

Os resultados obtidos mostram que a transição que possui o maior coeficiente angular é a dos comprimentos de onda de excitação/emissão de 245 e 410 nm. Entretanto, deve-se ponderar que a região de 245 nm exibe uma importante fonte de interferentes que está relacionada com principal banda de absorção de compostos benzênicos. Essa interferência pode ser uma fonte relevante de erros de resultados de análises de amostras, devendo ser avaliada conforme o objetivo e objeto de cada análise. Para os estudos subsequentes, a transição 245/410 nm foi escolhida para o prosseguimento do desenvolvimento do método por apresentar maior sensibilidade na determinação de sulfeto

4.1.6 Avaliação do meio reacional

A escolha do meio reacional é um parâmetro importante na intensidade da fluorescência. Dessa forma, realizou-se um experimento para avaliar o comportamento do sinal analítico produzido em diferentes pH e solventes orgânicos. Para essa comparação, realizou-se experimento descrito na seção 6, completando o volume com o solvente avaliado e calculou-se a intensidade de fluorescência relativa e a magnitude do sinal analítico em cada meio escolhido. A intensidade relativa (F/F_0) é a razão entre a intensidade de fluorescência de uma solução contendo sulfeto e um branco, não contendo sulfeto e a magnitude do sinal é a diferença entre F e F_0

Os dados estão apresentados na tabela 9. Os resultados obtidos evidenciam que o solvente que produz a maior magnitude do sinal analítico é o metanol, entretanto em meio aquoso pH 7 foi possível obter a maior relação F/F_0 e dessa forma aumentar a sensibilidade do método. As constantes de dissociação do ácido 2-aminobenzóico são de 2,11 (pK_{a1}) e 4,94 (pK_{a2}). Isso indica que em pH 9, o grupo carboxílico do ácido está totalmente desprotonado e isso é um fator que leva ao aumento da intensidade de fluorescência, podendo ser observado nos experimentos realizados em tampão borato. Analogamente, em pH 4 verificou-se a diminuição da intensidade de fluorescência que pode ser relacionado com a protonação do grupo carboxílico. Outro fator importante observado que a reação em meio aquoso leva menos de 2 min para que seja alcançada a estabilidade, sendo bem mais vantajoso do que em meio metanólico, onde a reação leva cerca de 15 min. Dessa forma, os experimentos subsequentes foram conduzidos em meio aquoso pH 7.

Tabela 9. Avaliação da importância do meio reacional na reação.

Meio Reacional	F ₀	F	F/F ₀	F – F ₀
Metanol	255,7	847,7	3,3	592,4
Tampão Borato pH 9	287,1	713,9	2,4	426,8
Água pH 7	23,2	577,7	24,8	554,4
Tampão Citrato pH 4	51,6	507,5	9,8	455,8
Acetona	2,8	5,6	1,9	2,8
Isopropanol	192,8	537,5	2,7	344,7

4.1.7 Avaliação de interferentes

Para avaliar a influência de outros íons na determinação de sulfeto por meio de sua reação com composto de paládio, preparou-se soluções de diversos ânions e comparou-se a intensidade de fluorescência da reação de uma solução contendo o íon interferente e sulfeto com uma solução contendo apenas sulfeto.

Os interferentes foram avaliados em diferentes proporções em relação a quantidade de sulfeto. Foram considerados interferentes aqueles em que o desvio entre a intensidade de fluorescência da solução contendo interferente e não contendo interferente foi maior do que 4%. Esse valor foi estabelecido por meio do experimento de repetitividade, demonstrado na próxima seção.

A tabela 10 apresenta os resultados obtidos. A coluna a direita mostra qual a proporção mínima do interferente que causa variação maior que 4% na intensidade de fluorescência. Nesse experimento, a concentração de sulfeto adicionada foi de 10 µmol L⁻¹.

Tabela 10. Avaliação dos interferentes na determinação de sulfeto.

Interferente	Proporção interferente	Nível de Interferência
CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , K ⁺ , Na ⁺	1000	-6%
Citrato, S ₂ O ₈ ⁻	500	-7%
PO ₄ ³⁻ , SCN ⁻ , H ₃ CCOO ⁻	20	-15%
OH ⁻	1	+15%

Observa-se que a maioria dos ânions comumente encontrados em amostras de águas não possuem interferência relevante na determinação de sulfeto. O ânion hidróxido é o que possui maior interferência, possivelmente relacionado a reação entre o reagente de paládio e o íon, competindo com o reação do complexo e sulfeto.

4.1.8 Parâmetros analíticos

Para a construção da curva analítica e obtenção das relações entre concentração e intensidade de fluorescência, o seguinte protocolo foi estabelecido: 2,00 mL da solução estoque de PdA_2 foi diluída em 25 mL com metanol. Uma alíquota de 500 μL dessa solução foi adicionada a um balão volumétrico de 5,00 mL, juntamente com 2 mL de soluções aquosas de sulfeto de sódio de concentrações no intervalo de 0,10 a 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o volume completado com água deionizada. Após 2 minutos, mediu-se a intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{EX}} = 245 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{EM}} = 410 \text{ nm}$).

A relação encontrada é expressa pela seguinte equação:

$$\Delta F = 1,38 + 32,71 [\text{S}^{2-}] \quad r = 0,9989$$

Onde ΔF é a intensidade de fluorescência e $[\text{S}^{2-}]$ é a concentração de sulfeto em $\mu\text{mol L}^{-1}$. O limite de detecção calculado, considerado como 3 vezes o desvio padrão do branco foi de 0,075 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As figuras de mérito do método proposto estão apresentadas na tabela 11

Tabela 11. Parâmetros analíticos do método desenvolvido.

Parâmetro	Valor
Limite de detecção (3*DP do branco)	0,075 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Limite de quantificação (10*DP do branco)	0,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Coeficiente de correlação	0,9989
Precisão (n=7)	3,45 %
Intervalo linear	0,10-20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Equação	$F = 1,38 + 32,71 S$

4.1.9 Avaliação de outros compostos reduzidos de enxofre

Apesar do sulfeto de hidrogênio ser o composto reduzido de enxofre mais importante e abundante na maioria das matrizes aquosas e gasosas, é necessário também avaliar o comportamento do reagente frente a outros CRE.

O primeiro experimento realizado envolveu o estudo do tempo de reação entre o reagente PdA_2 e CRE por meio do monitoramento da intensidade de fluorescência em função do tempo. Para isso, preparou-se duas soluções de etil e butil-mercaptana de concentração $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida adicionou-se uma alíquota de 2,0 mL em dois balões volumétricos de 10,00 mL contendo 1,0 mL da solução metanólica do reagente. Imediatamente após a adição, completou-se o volume com água deionizada e mediu-se a intensidade de fluorescência em intervalos de tempo definidos. Os resultados estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Variação de intensidade de fluorescência pelo tempo

Tempo	IF Etilmercaptana	IF Butilmercaptana
0	28,1	30,3
1	38,5	37,4
2	64,6	46,9
5	73,6	72,0
10	77,6	75,2
15	79,0	80,3
20	80,5	82,1
30	83,5	84,3
45	84,6	84,9

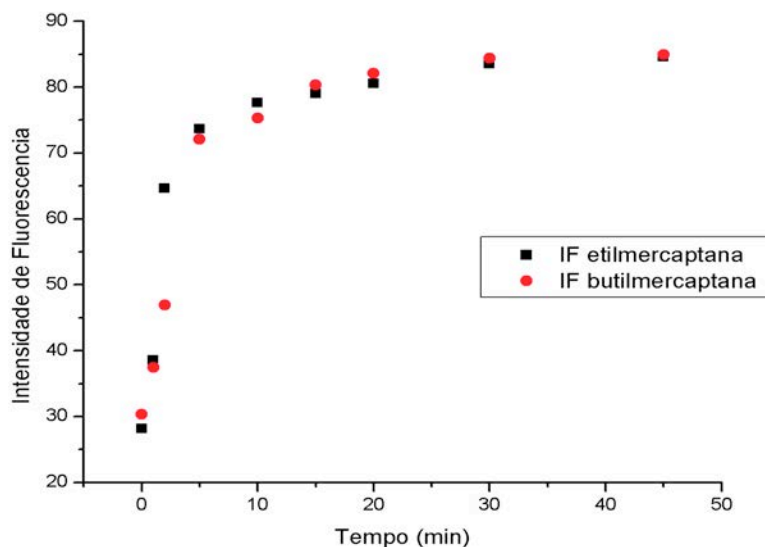


Figura 17. Variação da intensidade de fluorescência em função do tempo após o contato entre o PdA₂ e CRE.

Posteriormente, avaliou-se a relação linear entre a intensidade de fluorescência e diferentes quantidades de butil-mercaptana, na faixa de 2 – 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Comparou-se a curva analítica obtida com a de sulfeto e o resultado está apresentado na figura 18. As figuras de mérito também foram avaliadas e estão apresentadas na tabela 13.

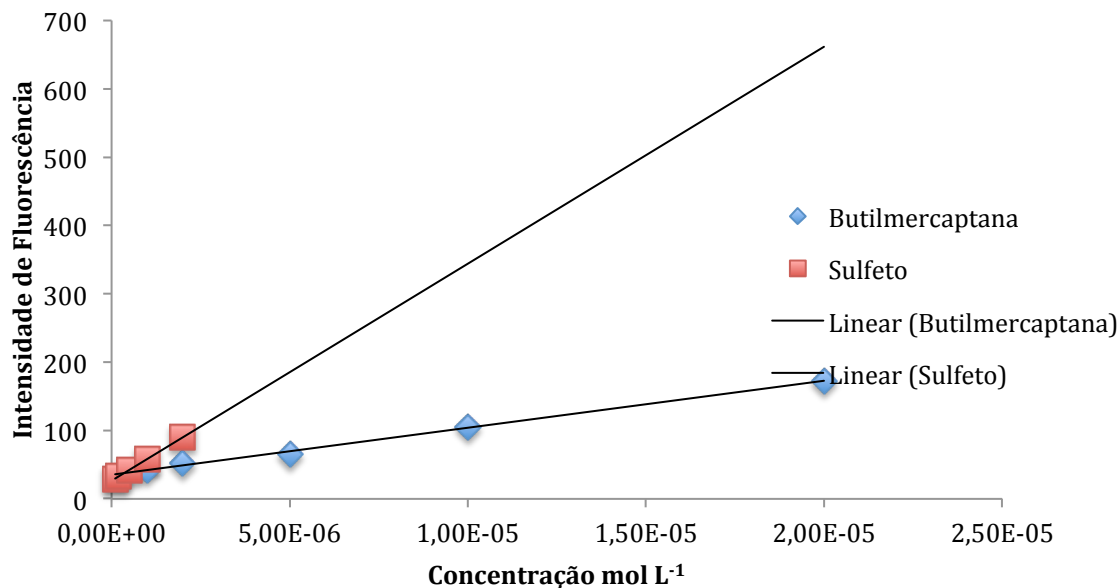


Figura 18. Relação linear entre intensidade de fluorescência e concentração de butil-mercaptana e sulfeto.

Tabela 13. Figuras de mérito para método de determinação de butilmercaptana.

Parâmetro	Valor
Limite de detecção (3*DP do branco)	0,34 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Limite de quantificação (10*DP do branco)	1,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Coefficiente de correlação	0,9971
Precisão (n=7)	3,93%
Intervalo linear	1 – 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Equação	F = 3,52 + 7,828 S

Através da análise dos dados obtidos, conclui-se que o reagente sintetizado também responde a presença de outros compostos de enxofre, além de sulfeto. Entretanto, o tempo necessário para que a reação seja completa é em torno de 25 minutos e a sensibilidade cerca de 4 vezes menor quando comparado com sulfeto. Isso pode ser explicado pelo fato de que, no caso de sulfeto, uma molécula de S^{2-} é necessária para a liberação de 2 moléculas de ácido 2-aminobenzóico. No caso dos reduzidos de enxofre, 4 moléculas de R-S^- são necessárias para a liberação da mesma quantidade do composto fluorescente. Nesse caso, o produto da reação pode ser um complexo $\text{PdA}(\text{RS})_2$ ou $[\text{PdA}(\text{RS})_2]_n$ (Livingstone, 1965).

4.1.10 Aplicação em amostras reais

Para avaliar o desempenho do método desenvolvido, foi feita a determinação de sulfeto em amostras de águas sintéticas e de água de rio. A água sintética foi produzida de acordo com indicações da literatura (Kuban, Dasgupta e Marx, 1992), contendo K_2CO_3 , $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, KCl and $KSCN$ em concentração de $500 \mu mol L^{-1}$ e diferentes concentrações de sulfeto. Essas amostras foram submetidas à análise de sulfeto pelo procedimento descrito na seção 4.1.8 e pelo método oficial do azul de metileno (AM), seguindo os protocolos indicados na literatura. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 14 e indicam que não há diferença significativa entre os dados obtidos pelo método proposto e o método do azul de metileno. Para comparação entre os resultados obtidos pelos dois métodos, utilizou-se o teste t de student para comparar medidas repetidas. Os valores de t calculados estão abaixo do t tabelado em nível de confiança de 95%, indicando que os valores podem ser comparados.

Tabela 14. Determinação de sulfetos em amostras de água sintética

Amostra	Concentração de sulfeto adicionada ($\mu mol L^{-1}$)	Concentração analisada ($\mu mol L^{-1}$)		Recuperação (%)
		PdA ₂	AM	
1	5	$4,94 \pm 0,15$	$5,05 \pm 0.21$	98,8
2	10	$9,83 \pm 0,17$	$9,87 \pm 0.09$	98,3
3	50	$50,18 \pm 0,12$	$50,07 \pm 0.05$	100,6

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de águas naturais. O local de coleta está descrito na seção experimental. Os resultados estão apresentados na tabela 15 e confirmam que o método proposto pode ser aplicado na determinação de sulfeto em amostras reais.

Tabela 15. Determinação de sulfeto em água de rio.

Tipo de amostra	Concentração Sulfeto ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		Sulfeto Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sulfeto Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
	PdA ₂	AM	PdA ₂	PdA ₂	
Água de rio	29,8 ± 0.4	28,5 ± 0.9	6,3	37,3 ± 0.3	103,5
			0,10	0,11 0,13	110,0
			1,10	1,27 0,30	115,5
Água potável	n.d	n.d	0,10	0,121 0,020	121,0
			1,50	1,52 0,07	101,3
Água destilada	n.d	n.d	0,1	0,105 0,010	105,0
			1,50	1,55 0,04	103,5

4.2 Parte II – Quantificação de Sulfeto de Hidrogênio por Espectrometria de Fluorescência

4.2.1 Construção de sistema de padrão gasoso

Após a avaliação da reação entre o novo composto de paládio e sulfetos aquosos, a próxima etapa foi avaliar o potencial na determinação de H₂S gasoso. O desenvolvimento de um método para análise de compostos gasosos envolve uma etapa crucial que é a preparação de misturas de padrões gasosos. Para que essas misturas sejam utilizadas com sucesso na caracterização do método analítico, elas devem possuir características tais como concentração constante do componente ao longo do tempo necessário para a análise, reprodutibilidade, alto índice de exatidão e, de preferência, de fácil operação.

Os métodos utilizados para a produção de padrões gasosos são classificados em estáticos ou dinâmicos (Cardoso e Pitombo, 1990).

Os métodos estáticos são aqueles que utilizam um volume conhecido de gás com o componente em estudo dentro de um recipiente fechado. Esse tipo de padrão é útil quando são necessários pequenos volumes e concentração relativamente alta do composto a ser analisado. A principal desvantagem dos

métodos estáticos é a adsorção ou permeação dos componentes pelas paredes do recipiente utilizado (Souza e Bhatia, 1976).

Os métodos dinâmicos são os sistemas que produzem continuamente misturas gasosas com concentrações conhecidas a partir de uma vazão de gás que é continuamente fortificado com a geração controlada do componente em estudo. Apesar desses sistemas não possuírem tão fácil operação quando comparados com os métodos estáticos, eles tem a vantagem de não estar limitado pelo volume de recipientes e não possuir perdas por interação com superfícies, visto que com o fluxo contínuo da mistura, é alcançado o estado estacionário (Teckentrup e Klockow, 1978).

Cardoso e Pitombo (1991) desenvolveram um método dinâmico de geração de compostos reduzidos de enxofre utilizando um tubo de difusão, que se baseia na difusão de gases quando uma solução volátil é mantida dentro de um tubo aberto. Outro método bastante utilizado para geração de soluções padrão gasosas é o método da permeação. Este método baseia-se no fato que algumas espécies químicas quando fechadas em um tubo de plástico inerte, escapam por dissolução e permeação, através das membranas plástica com velocidade de permeação constante, que obedece a lei de difusão de Fick. A velocidade de permeação é altamente dependente da temperatura, mas é independente da variações na pressão e na composição do ar (O'Keefe e Ortman, 1996).

O tubo de permeação possui fácil manuseio e operação, apresentando também a possibilidade de serem utilizados tubos com diferentes componentes. Como desvantagens, ele requer um tempo relativamente longo (horas ou dias) para o início da operação e custo relativamente alto. Porém algumas empresas produzem e comercializam tubos de permeação certificados, o que facilita o preparo destas misturas gasosas.

Para a construção específica de sistemas de misturas padrões com compostos reduzidos de enxofre, alguns cuidados especiais devem ser tomados. A concentração das espécies sulfuradas podem sofrer variação devido a dois principais fatores: reação química e adsorção em superfícies dos tubos de transporte, válvulas e conexões do sistema. Para minimizar essas interações,

deverão ser utilizados materiais que tenham a mínima interação com os componentes, de forma que o gás passe pelo sistema sem qualquer tipo de interação. Materiais de alumínio e de teflon são os mais indicados para esse tipo de arranjo (Benesch, Haouchine e Jacksier, 2004).

O padrão de gás foi preparado com o gás de arraste ar atmosférico, por questão de segurança de laboratório e também para minimizar custos.

O sistema montado para a geração do padrão gasoso de sulfeto de hidrogênio está apresentado na figura 19. O ar comprimido foi purificado através de colunas de 30 mm X 40 cm, contendo carvão ativado e sílica gel (2 e 3). Após essa etapa de purificação, o ar foi levado à câmara contendo o tubo de permeação (TP) de H_2S , com taxa de permeação certificada de $45,83 \text{ ng min}^{-1}$ (VICI Metronics, Santa Clara, CA) (5) dentro de um banho termostatzado com temperatura controlada de $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (8). Uma serpentina de alumínio (S) foi colocada dentro do banho para facilitar o equilíbrio entre a temperatura do gás e do banho constante. O amostrador foi montado no fim da linha de geração do padrão gasoso, representado pelo número 8.

Controladores de vazão (CF) foram adicionados para manter a vazão de ar constante e também para possibilitar diluições e descarte do gás. Os materiais utilizados em todas as conexões foram de teflon, para evitar adsorção do composto sulfurado.

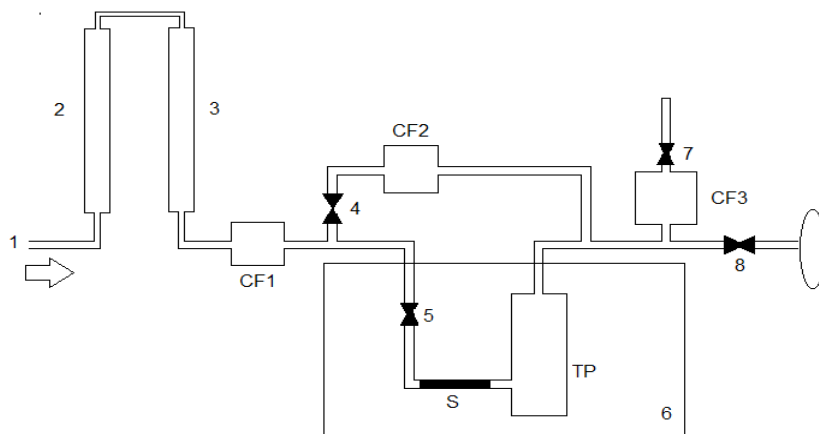


Figura 19. Sistema de geração de atmosfera padrão com diferentes concentrações de H_2S . 1 – Entrada de ar comprimido, 2 e 3 – Colunas de purificação de ar, 4 – Vazão de diluição, 5 – Vazão de permeação, S – Serpentina, TP – Tubo de permeação, 6 – Banho termostático, 7 – Vazão de descarte, 8 – Vazão de amostragem, CF – Controladores de vazão.

Finalizada a montagem, o gás de arraste foi ligado e mantido com a passagem constante por 2 dias, buscando o estado estacionário entre o sulfeto e as superfícies. Toma-se esse cuidado para minimizar erros de variação na concentração do gás, relacionados com a adsorção do H_2S pela superfície do material componente do sistema.

4.2.2 Reação gasosa – Avaliação do tempo de amostragem

4.2.2.1 Papel de filtro como superfície reacional

Após a geração do padrão gasoso e o início de operação do sistema, a próxima etapa foi verificar o comportamento da reação entre o complexo de paládio e o H_2S .

Para construção do amostrador foram utilizadas partes de amostrador comercial para partículas (Millipore®), cilíndrico, com 33 mm de altura e 19 mm de raio interno. Para a superfície reacional foram utilizados papéis de filtro de

celulose em forma de disco (Whatman® N° 41), com raio igual ao raio interno do amostrador (figura 20).

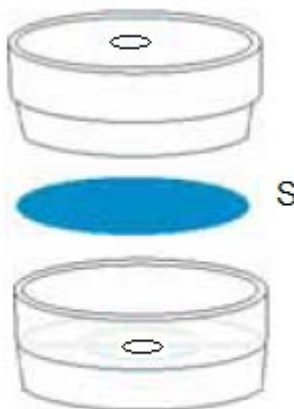


Figura 20. Arranjo do amostrador com superfície reacional (S) impregnado com complexo de paládio.

Inicialmente, a superfície reacional foi impregnada com 100 μL de uma solução metanólica de PdA_2 de concentração 520 mg L^{-1} , equivalente a $5,24 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ do complexo. O papel foi colocado no amostrador e submetido à amostragem por diferentes períodos de tempo. A vazão do ar foi mantida constante em todo sistema em $0,3 \text{ L min}^{-1}$ e a temperatura na câmara de permeação em 30°C . Para o branco, o mesmo arranjo de amostrador foi montado, porém não houve exposição ao sistema gasoso. Após o período de amostragem, alíquotas de água foram adicionadas a superfície reacional, coletadas em balão volumétrico de 10 mL e mediram-se as intensidades de fluorescência ($\lambda_{\text{EX}} = 245$ e $\lambda_{\text{EM}} = 410 \text{ nm}$) e comparou-se com o valor do branco.

Os resultados obtidos indicaram que não houve reação entre o H_2S e o complexo, visto que não houve diferença significativa entre o branco e os filtros submetidos a diferentes períodos de amostragem.

Trabalhos anteriores (Felix e Cardoso, 2006) mostram que reações em interface gás-sólido são particularmente difíceis de ocorrer. Após impregnar o papel de filtro com a solução metanólica do complexo, ocorre a evaporação do solvente e o resultado é um papel coberto com PdA_2 . Uma forma de minimizar

esse problema é a adição de um agente umectante, que tem como principal função a criação de uma interface gás-líquido, favorecendo a reação.

Dessa forma, os filtros foram impregnados da mesma forma mencionada acima, porém com adição de 100 µL de etilenoglicol, que atuará como umectante. Os filtros foram expostos ao sistema gasoso por períodos de tempo diferentes e extraídos com água. A intensidade de fluorescência ($\lambda_{EX} = 245$ e $\lambda_{EM} = 410$ nm) foi medida e comparada com o valor do branco. A tabela 16 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 16. Variação da intensidade de fluorescência em função do tempo de amostragem

Tempo (min)	Volume de ar (L)	H ₂ S (µg)	Intensidade Fluorescência
0	0	0	46,0
20	6	0,9	47,9
30	9	1,3	50,3
40	12	1,8	70,1
60	18	2,7	78,4
90	27	4,1	102,2
120	36	5,5	110,6
180	54	8,2	153,8
240	72	10,9	206,8
420	126	19,2	274,4

Os resultados obtidos indicam que a reação entre o PdA₂ e H₂S na presença de etilenoglicol ocorre e é proporcional a quantidade do gás. A figura 21 apresenta um gráfico de intensidade de fluorescência em função do tempo de amostragem.

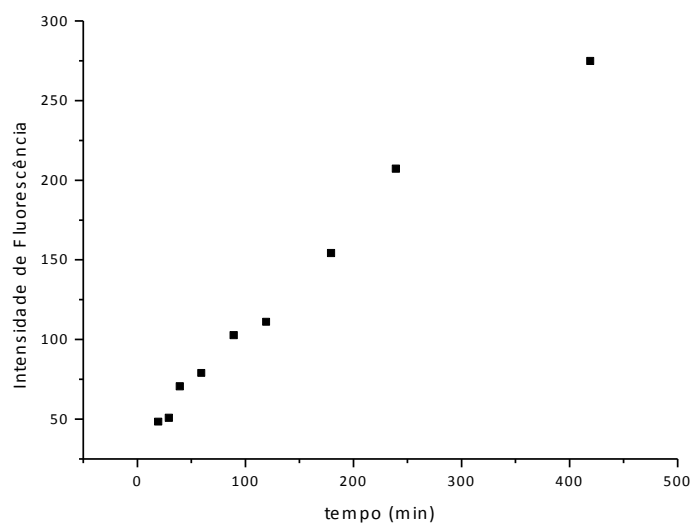


Figura 21. Variação de intensidade de fluorescência em função do

4.2.2.2 Algodão de vidro como superfície reacional

Uma alternativa utilizada como suporte reacional de compostos gasosos é o algodão de vidro. O arranjo ao amostrador é apresentado na figura 22. O corpo de uma seringa de 5 mL foi cortado e adaptado a entrada e saída do ar contendo H_2S .

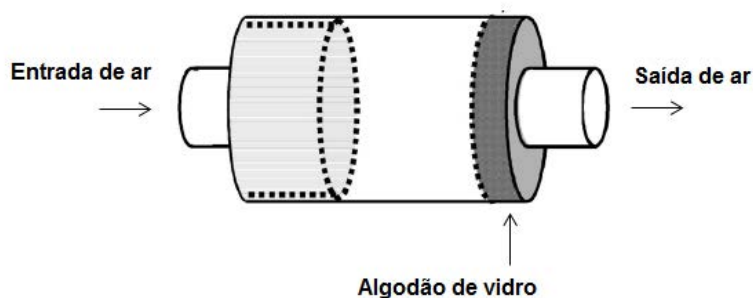


Figura 22. Arranjo do amostrador contendo algodão de vidro compactado.

Para montagem da superfície reacional, pesou-se 0,100 g de algodão de vidro (Synth, Brasil) e com o auxílio do embolo da seringa, o material foi compactado no fim do cilindro. A essa superfície foi adicionado 100 μL de uma

solução metanólica de PdA₂ de concentração 520 mg L⁻¹, que equivale a 5,24.10⁻⁵ g do complexo e 100 µL de etilenoglicol.

Após a montagem, o amostrador foi submetido à passagem de ar contendo H₂S em diferentes períodos de tempo. A vazão do ar foi mantida constante em todo sistema em 0,3 L min⁻¹ e a temperatura na câmara de permeação em 30°C. Para o branco, o mesmo arranjo de amostrador foi montado, porém não houve exposição ao sistema gasoso. Após o período de amostragem, alíquotas de água foram adicionadas a superfície reacional, coletadas em balão volumétrico de 10 mL e mediram-se as intensidades de fluorescência ($\lambda_{EX} = 245$ e $\lambda_{EM} = 410$ nm) e comparou-se com o valor do branco.

Os resultados obtidos não foram reprodutíveis e proporcionais à quantidade de H₂S amostrada. Outro fato que chamou a atenção foi o aumento do valor de intensidade de fluorescência do branco em função do tempo, acompanhada com a formação de uma coloração amarelada na superfície do algodão de vidro. Esse fato pode ser explicado pela interação do complexo de paládio com os grupos silanóis (Si-OH) e liberação do ácido 2-aminobenzóico para o meio, o que explica o alto valor de intensidade de fluorescência encontrado para o branco.

Uma saída para tentar minimizar a interação do algodão de vidro com o PdA₂ foi o prévio tratamento do algodão com ácido clorídrico concentrado. O algodão foi mantido em banho de HCl por 24 horas, com agitação constante. Posteriormente foi lavado com água e seco em estufa por 105°C.

Experimentos realizados com PdA₂ e o algodão tratado revelaram que o banho ácido foi eficiente na remoção dos sítios que reagiam com o complexo, visto que o valor de intensidade de fluorescência do branco foi baixo e constante em períodos de tempo de exposição diferentes.

O algodão de vidro tratado foi então utilizado como superfície reacional. O procedimento de montagem do amostrador foi idêntico ao descrito para o algodão sem tratamento com ácido.

Foi construído um gráfico de intensidade de fluorescência por período de tempo de amostragem. Os resultados indicam que a reação entre o H₂S e o PdA₂

em algodão de vidro ocorre e é proporcional ao tempo de amostragem, como indicado na tabela 17 e figura 23.

Tabela 17. Variação da intensidade de fluorescência em função do tempo

Tempo (min)	Volume de ar (L)	H ₂ S (µg)	Intensidade Fluorescência
0	0	0	34,8
20	6	0,9	37,9
40	12	1,8	42,3
60	18	2,5	55,7
90	27	4,1	61,9
120	36	5,5	78,3
150	45	6,8	92,1
180	54	8,2	104,6
240	72	10,9	144,5
420	126	19,2	201,2

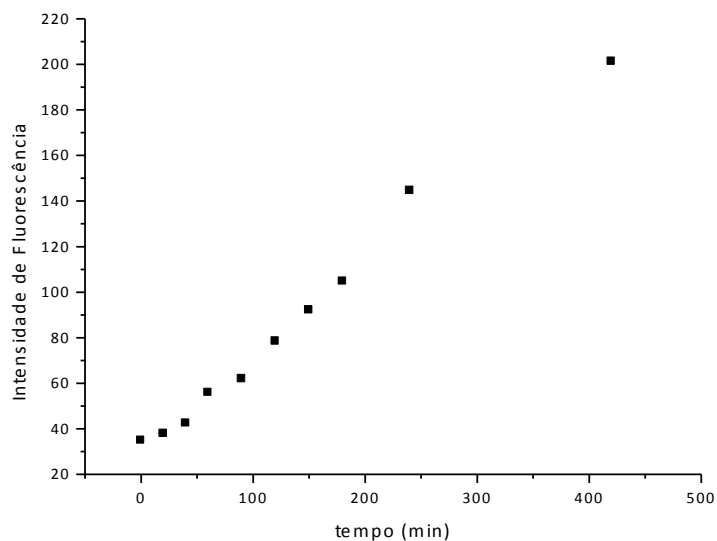


Figura 23. Variação da Intensidade de fluorescência em função do tempo de amostragem

4.2.3 Reação gasosa – Avaliação da vazão de amostragem

Um parâmetro importante a ser avaliado em reações gasosas é a vazão de amostragem com concentração do componente em estudo constante. Por meio dessa avaliação é possível verificar a eficiência da coleta do leito sorbente com relação ao número de moléculas do analito que chocam com a superfície do leito sorbente por unidade de tempo.

Para esse experimento, manteve-se a vazão de ar na entrada da câmara de permeação (5) constante em $1,0 \text{ L min}^{-1}$ e o tempo de amostragem foi de 120 minutos. A válvula de descarte e um controlador de fluxo (7, CF3) foram posicionadas de modo a permitir variar a vazão de gás que chegava até o amostrador. A figura 24 e 25 apresentam os resultados obtidos utilizando papel de filtro e algodão de vidro como superfície racional. Foi observado aumento de sinal até uma vazão ótima e posterior queda de sinal, o que é característica de sistema de coleta de gases. Analisando os resultados, conclui-se que a vazão ótima para ambas superfícies é em torno de $0,6 \text{ L min}^{-1}$.

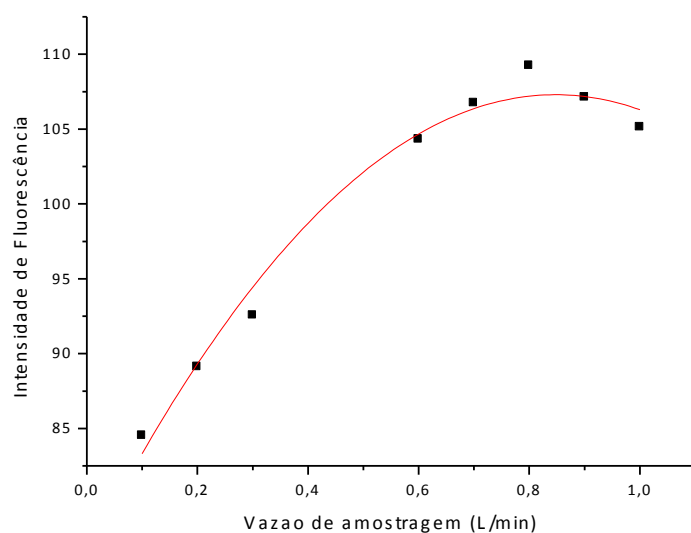


Figura 24. Efeito da vazão de amostragem no sinal analítico para papel de filtro como superfície reacional

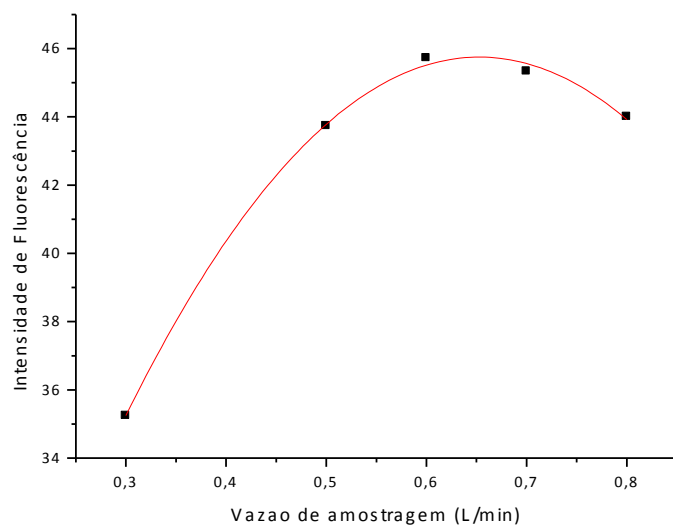


Figura 25. Efeito da vazão de amostragem no sinal analítico para algodão de vidro como superfície reacional.

4.2.4 Comparação entre as superfícies reacionais

Após verificar a ocorrência da reação entre o H_2S e o PdA_2 e estudar qual a vazão ótima de amostragem de cada sistema, a próxima etapa foi comparar as duas superfícies reacionais e estabelecer qual delas seria melhor utilizada nos experimentos subsequentes. Para avaliar a eficiência de coleta do gás, comparou-se a inclinação das retas obtidas nos gráficos de intensidade do sinal de fluorescência em função do tempo de amostragem. Um maior coeficiente angular está relacionado com a maior eficiência na coleta do gás e consequentemente uma maior sensibilidade analítica. Os gráficos podem ser avaliados na figura 26.

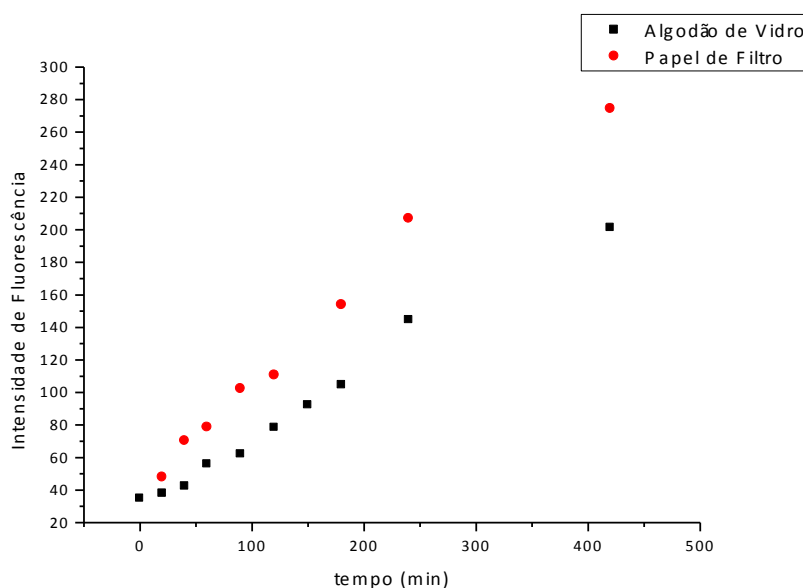


Figura 26. Comparação do sinal analítico dos leitos sorbentes em função do tempo.

A análise dos gráficos mostra claramente que o papel de filtro possui maior eficiência na coleta de H_2S do que o algodão de vidro, visto que a inclinação dos pontos é visivelmente maior. Por meio desse parâmetro, foi possível escolher o papel de filtro como leito sorbente para a continuação dos experimentos de desenvolvimento do método de análise de H_2S .

Outro importante parâmetro avaliado foi a repetitividade do método. Nesse experimento, fez-se 10 determinações consecutivas de 55,8 ppbv de H₂S de acordo com o seguinte protocolo: vazão de amostragem de 0,6 L min⁻¹, tempo de amostragem de 120 minutos e papel de filtro impregnado com 100 µL de PdA₂ (5,24. 10⁻⁵ g) e 100 µL de etilenoglicol. O valor de coeficiente de variação obtido foi de 5%, indicando precisão satisfatória, considerando a concentração avaliada

4.2.5 Efeito da variação da concentração e parâmetros analíticos

Os experimentos a seguir foram conduzidos sob as seguintes condições analíticas: vazão de amostragem de 0,6 L min⁻¹ e papel de filtro impregnado com 100 µL de PdA₂ (5,24. 10⁻⁵ g) e 100 µL de etilenoglicol. Sob essas condições, um tempo de amostragem de 60 minutos foi necessário para a obtenção de um sinal analítico de boa intensidade.

A próxima etapa no desenvolvimento do método foi avaliar o comportamento da reação em diferentes concentrações de H₂S gasoso. Para isso, usou-se a vazão de diluição do gás, representado pelo número 4 no arranjo do sistema de padrão gasoso apresentado anteriormente (figura 19).

A concentração de H₂S foi apresentada como uma aproximação da composição volumétrica em unidades de ppbv, de acordo com o protocolo estabelecido na literatura (Rocha, Rosa e Cardoso, 2004).

Após o procedimento de amostragem, o material presente na superfície reacional foi extraída com água e o volume completado em 10 mL. A intensidade de fluorescência foi medida ($\lambda_{EX} = 245$ e $\lambda_{EM} = 410$ nm) e os resultados estão apresentados a seguir.

Tabela 19. Variação da intensidade de fluorescência em função da concentração de H_2S

Vazão entrada (CF1)	Vazão H_2S (TP)	Vazão diluição (CF2)	Vazão descarte (CF3)	$[\text{H}_2\text{S}]$ (ppbv)	Intensidade Fluorescência
1,0	0,2	0,8	0,4	41,7	105,8
0,9	0,2	0,7	0,3	47,7	124,3
0,8	0,2	0,6	0,2	55,6	160,3
0,7	0,2	0,5	0,1	66,8	191,4
0,6	0,2	0,4	-	83,6	206,3

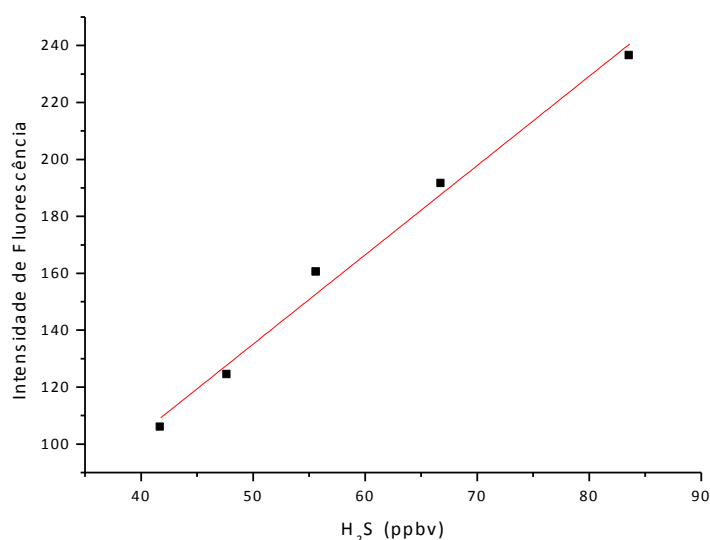


Figura 27. Curva de calibração representada como variação de intensidade de fluorescência em função da concentração de H_2S . Tempo e vazão de amostragem: 60 minutos e $0,6 \text{ L min}^{-1}$.

Os resultados apresentados demonstram que a relação entre a concentração de sulfeto de hidrogênio e a intensidade de fluorescência é linear no intervalo de 41,7 e 83,6 ppbv, podendo assim ser utilizada na determinação quantitativa de H_2S em matrizes gasosas. A equação da reta é representada por: $F = -21,8 + 3,14 [\text{H}_2\text{S}]$. Os parâmetros analíticos do método estão apresentados na tabela 20.

Tabela 20. Parâmetros analíticos do método de quantificação de H₂S

Parâmetro	Valor
Limite de detecção (3*DP do branco)	6,75 ppbv
Limite de quantificação (10*DP do branco)	22,5 ppbv
Coeficiente de correlação	0,9971
Precisão (n=7)	5,08 %
Intervalo linear	41,7 – 83,6 ppbv
Equação	F = -21,8 + 3,14 [H ₂ S]
Tempo de amostragem	60 min
Vazão de amostragem	0,6 L min ⁻¹

4.2.6 Avaliação de interferentes

Para avaliar a seletividade do composto a outros compostos presentes na atmosfera, avaliou-se o comportamento do método de determinação de H₂S gasoso na presença de outros importantes poluentes atmosféricos, como NO₂ e SO₂.

Para isso, tubos de permeação certificados para liberação constante de 81,25 e 95,44 ng min⁻¹ de NO₂ e SO₂, respectivamente, foram colocados – separadamente - na câmara de permeação do sistema de misturas gasosas junto com o de H₂S, mantidos a 30°C e com fluxo de ar constante de 0,6 L min⁻¹. A concentração final dos gases foram de 55,8; 61,7 e 73,1 ppbv de H₂S, SO₂ e NO₂, respectivamente.

O sinal obtido na determinação de 55,8 ppbv de H₂S foi comparado com o obtido com a mesma concentração de sulfeto de hidrogênio na presença dos compostos interferentes. O tempo de amostragem foi de 120 minutos.

Para fins de análise dos dados, considerou que o composto seria interferente se o sinal obtido na comparação possuísse um desvio maior de 5%. Os resultados obtidos não ultrapassaram esse limite, portanto podemos afirmar que o composto PdA₂ não sofre interferência de outros compostos gasosos, como SO₂ e NO₂, mesmo em concentrações superiores a de H₂S.

4.2.7 Conclusão

A primeira etapa desta parte do trabalho foi encontrar um novo reagente analítico para determinação de sulfeto em soluções aquosas através da técnica de espectrometria de fluorescência. Para isso, buscou-se sintetizar um composto que tivesse alta afinidade pelo íon sulfeto e produzisse sinal analítico que pudesse ser medido por um espectrofluorímetro. A partir disso, o composto sintetizado uniu essas duas condições: o paládio possui alta afinidade e o ácido 2-aminobenzóico é altamente fluorescente.

Após a síntese do complexo, exploraram-se as características espectrais do composto com e sem adição de sulfetos. Verificou-se que a adição de sulfeto provocava aumento na intensidade de fluorescência e o comprimento de onda de excitação/emissão fixado foi 245/410 nm. O meio reacional em que o sinal produzido possuía maior intensidade relativa foi a água em pH 7 e tempo de reação de menos de 2 minutos foi alcançado. Estudos de interferentes demonstraram que poucos íons são potencialmente prejudiciais a determinação de sulfetos.

O método desenvolvido foi aplicado a amostras reais e comparado com o método oficial do azul de metileno. Os resultados obtidos comprovam que o método proposto tem confiabilidade analítica comparada aquela do método oficial.

Posteriormente, avaliou-se o comportamento do reagente em presença de H₂S gasoso. Os resultados obtidos evidenciam que a reação entre o sulfeto de hidrogênio gasoso e o bis (2-aminobenzóico) paládio (II) impregnado em superfícies reacionais sólidas ocorre na presença de etilenoglicol, gerando um sinal analítico que é medido pela espectrometria de fluorescência. A avaliação da superfície reacional permitiu escolher o papel de filtro, que possuía a melhor eficiência na coleta do componente gasoso. A resposta foi linear na faixa de 41,7 a 83,6 ppbv, com limite de detecção de 6,8 ppbv.

O composto sintetizado possui performance equivalente – e até superior – a maioria dos sensores químicos disponíveis na literatura. Vantagens como fácil preparo, não geração de resíduos tóxicos e reação imediata em meio aquoso são

fatores importantes que devem ser ressaltados. O tempo de amostragem de H_2S gasoso é uma desvantagem importante que também deve ser considerado.

4.3 Parte III - Quantificação de H₂S por espectroscopia de infravermelho

4.3.1 Estratégia para detecção de H₂S por Infravermelho: Conversão em SO₂

Como mencionado na seção 1.2.3, a detecção e quantificação direta de traços de sulfeto de hidrogênio por métodos ópticos, particularmente a espectroscopia de Infravermelho, é pouco factível devido ao baixo perfil de interação do H₂S com a radiação na região do infravermelho médio. Como resultado disso, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura, sendo que dentre os existentes, a maioria utiliza de caminhos ópticos longos e fontes de laser de alta potência. .

Larsen et al utilizou, pela primeira vez, uma interessante estratégia para a determinação de sulfeto de hidrogênio por FTIR. A abordagem consistia na rápida conversão de H₂S em SO₂ por meio de radiação UV na região de 185 nm. O dióxido de enxofre, diferentemente do sulfeto de hidrogênio, possui alta absorção na região de 1400 – 1300 cm⁻¹ (figura 28). Apesar de ser pioneiro na utilização dessa estratégia, Larsen utilizou volumosos aparelhos, longas células de medidas e o trabalho carece de estudos quantitativos.

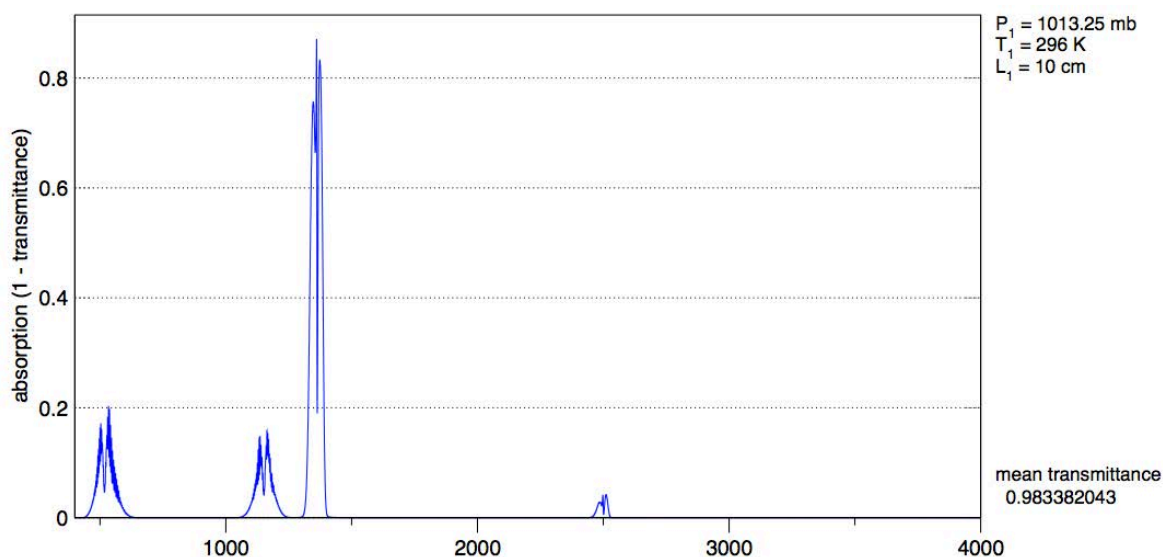
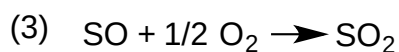
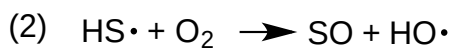
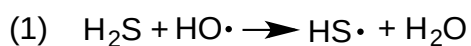


Figura 28. Simulação de espectro de absorção de SO₂ na região do infravermelho. Concentração de 100 ppm e caminho ótico de 10 cm (Adaptado de ROTHMAN et al, 2009)

A conversão de H₂S em SO₂ é um processo oxidativo utilizado para retirada dos compostos reduzidos de enxofre da atmosfera. Estima-se que o tempo de residência do H₂S na atmosfera é em torno de 24 horas, o que significa que a reação de conversão não ocorre de maneira instantânea. Entretanto, ao utilizar uma fonte de radiação ultravioleta com emissão em 185 nm, a reação é catalisada e ocorre em poucos segundos, através das seguintes etapas (Cox e Sheppard, 1980):



4.3.2 Conversão de H_2S em SO_2 : Aspectos instrumentais

Para que a conversão ocorra de maneira rápida, é necessário o contato entre a radiação ultravioleta e H_2S e O_2 . Dessa forma, um arranjo que possuía um caminho de quartzo na forma de espiral envolto numa lâmpada germicida de geração de ozônio (emissão em 185 nm) foi desenhado e fabricado.

Para preparação das misturas gasosas, foi utilizado um misturador de gases desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Prof. Mizaikoff, da universidade de Ulm – Alemanha, em parceria com o *Lawrence Livermore National Laboratory*, dos Estados Unidos. Esse sistema envolvia a utilização automatizada de controladores de fluxo calibrados e conectados a cilindros contendo os gases.

O sistema de geração e mistura gasosa estava conectado ao de conversão que, por sua vez, estava conectado ao sistema óptico de detecção composto por uma fonte de radiação infravermelha, uma célula gasosa, constituída por uma *substrate-integrated hollow waveguide* feita de alumínio polido com caminho ótico de 42 cm e geometria Yin-Yang e um detector. A figura 29 apresenta os componentes do arranjo descrito.

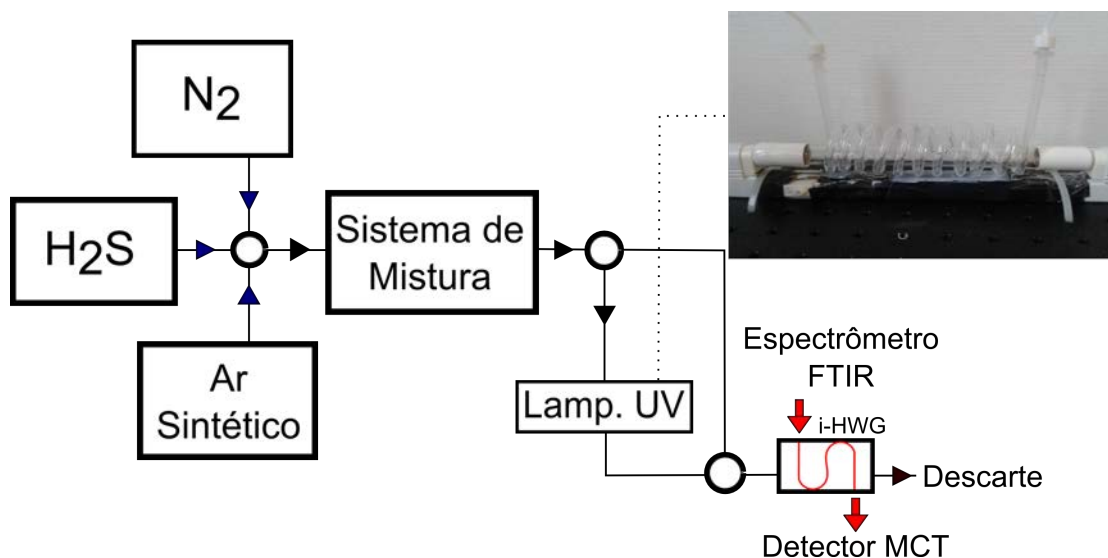


Figura 29. Arranjo instrumental on-line para preparo de misturas gasosas, conversão assistida por radiação UV e detecção por espectroscopia de infravermelho

4.3.3 Avaliação da vazão na conversão

Preliminarmente, foi avaliado a ocorrência da conversão utilizando uma concentração de H₂S de 100 ppm preparada com ar sintético e vazão de 5 mL min⁻¹. A frequência de aquisição de dados era de 50 scans por espectro e resolução de 4 cm⁻¹. O espectro obtido está apresentado na figura 30. Ao comparar com o do SO₂ (figura 21), conclui-se que a conversão foi realizada com sucesso. A banda mais intensa do dióxido de enxofre com máximo em 1345 cm⁻¹ é relacionada com a vibração de estiramento assimétrico da ligação SO.

A vazão gasosa está diretamente relacionada com o tempo de contato entre as moléculas de H₂S com a radiação ultravioleta. Dessa forma, a próxima etapa foi avaliar o efeito da variação da vazão. A figura 31 demonstra o efeito de diferentes vazões na produção de SO₂.

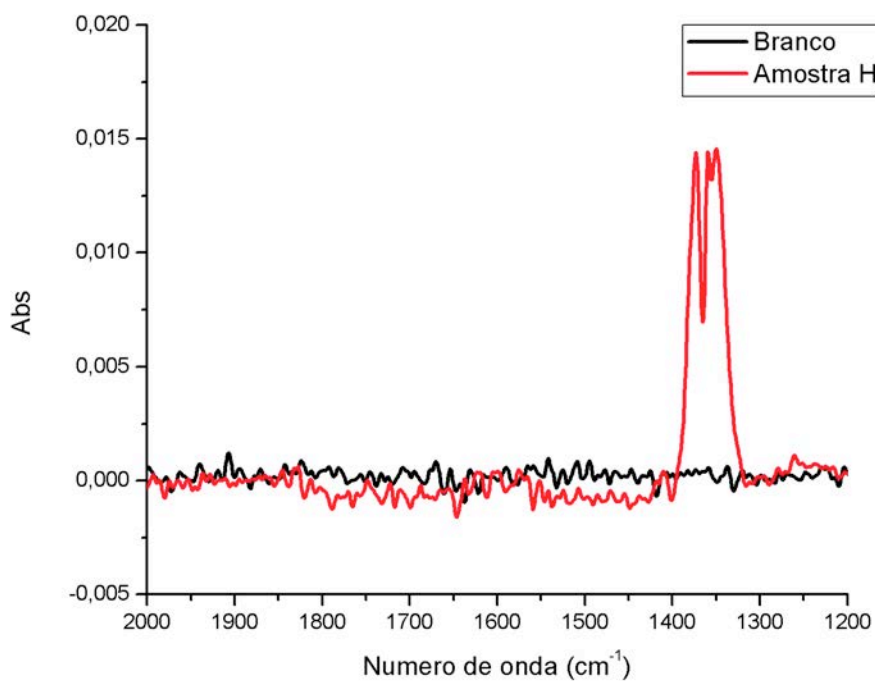


Figura 30. Espectro de infravermelho obtido após contato de H_2S com radiação UV. Concentração de H_2S de 100 ppm em ar sintético.

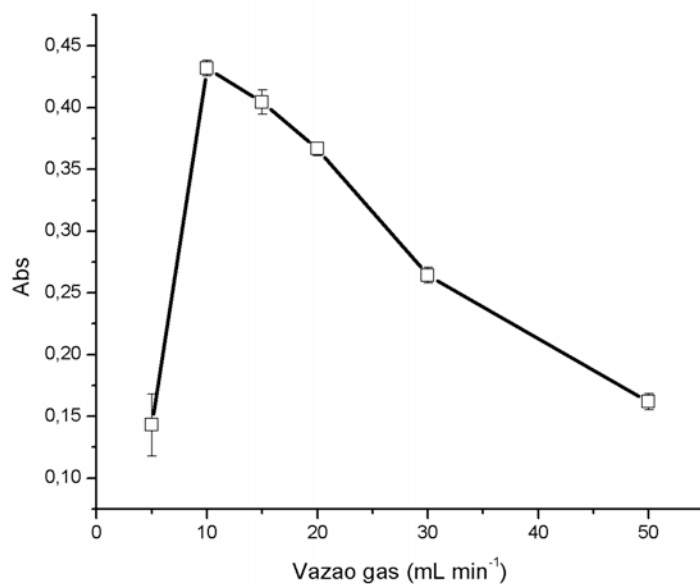
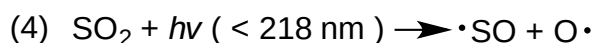
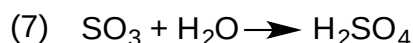
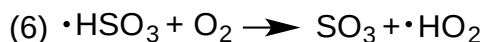
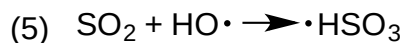


Figura 31. Variação da área da banda referente ao SO_2 em função da vazão do gás.

Como demonstrado pelos dados apresentados na figura 24, em vazões maiores que 10 mL min^{-1} , ocorre a diminuição da produção de SO_2 , devido a diminuição do tempo de contato entre a radiação e o H_2S . Entretanto, o comportamento em vazão inferior a 10 mL min^{-1} também apresenta uma queda na presença de SO_2 , mesmo com um tempo maior de contato entre os reagentes. O que ocorre nesse caso é a acentuação do processo de destruição do dióxido de enxofre, que ocorre basicamente por dois processos (Larsen, Hong e Spartz, 1997): a) fotodissociação do SO_2 pela radiação UV, de acordo com a seguinte equação, e:



b) reação do SO_2 com radicais hidroxilas, também formados pela radiação ultravioleta e posterior formação de espécies que se combinarão com moléculas de água para formar espécies estáveis, como ácido sulfúrico:



Dessa forma, 10 mL min^{-1} foi escolhida como sendo a vazão de gás otimizada para o processo de conversão, sendo utilizada nos experimentos subsequentes.

4.3.4 Efeito da composição de ar sintético na eficiência da conversão

Em qualquer processo de oxidação, a presença de oxigênio é fundamental. No caso desse trabalho, utilizou-se ar sintético e nitrogênio no preparo da

soluções diluídas de H_2S como fonte de O_2 . Nesse experimento, avaliou-se o efeito da variação de ar sintético na produção de SO_2 . Para isso, foram preparadas soluções de H_2S de 100 ppm com diferentes porcentagens de ar sintético, utilizando nitrogênio como gás diluente. Os resultados estão apresentados na figura 32. Observa-se que a produção de SO_2 é crescente até atingir 20% de ar sintético. Nesse ponto, atinge-se o excesso de oxigênio e não é observado mais aumento significativo da produção de SO_2 .

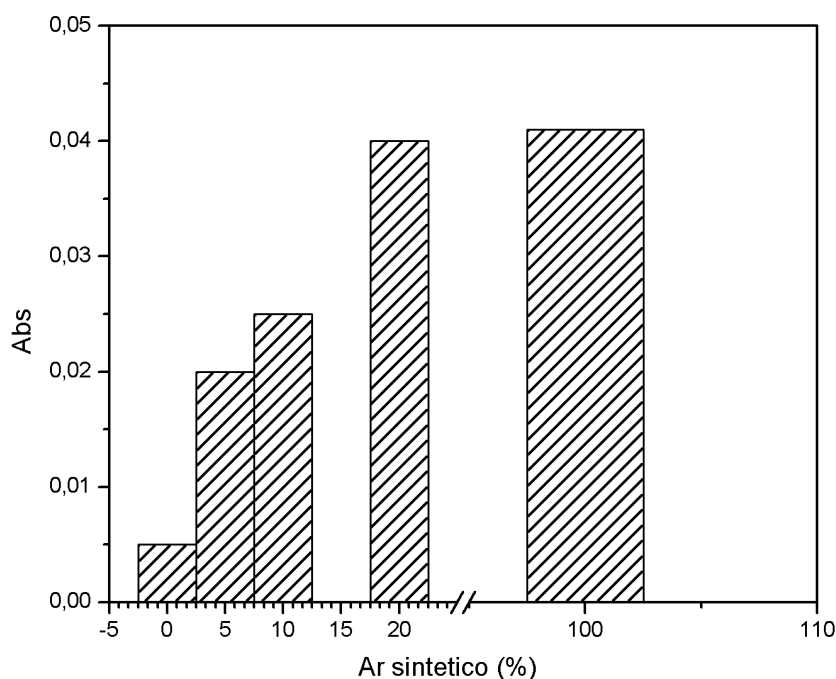


Figura 32. Efeito da composição de ar sintético na produção de SO_2 .

4.2.5 Avaliação de reprodutibilidade da conversão e monitoramento em tempo real

Outro fator imprescindível no desenvolvimento e na confiabilidade dos resultados do método analítico proposto é a reprodutibilidade do processos de conversão $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_2$. Para avaliar esse fator, analisou-se em sequência 60 amostras de H_2S de concentração 100 ppm, com vazão de 10 mL min^{-1} , em intervalos de um minuto entre as medições e o coeficiente de variação (CV) calculado foi de 2,21%. Com esse resultado, pode-se afirmar de maneira

satisfatória e segura que a conversão é reprodutível e a estratégia de conversão pode ser utilizada para determinação e monitoramento de H_2S .

Outro experimento importante é avaliar a capacidade do sistema óptico de detectar mudanças de sinais analíticos com variações abruptas de concentração do componente em estudo. Para isso, a lâmpada UV foi desligada em intervalos de 2 minutos – o que interrompe o processo de conversão - e ligadas novamente após esse período. A concentração de H_2S avaliada foi de 100 ppm e a vazão do gás foi de 10 mL min^{-1} . A figura 33 apresenta os resultados obtidos. Como pode ser verificado, o detector responde de maneira rápida a mudança da composição do composto a ser detectado. O tempo para atingir o sinal máximo é de 80 segundos e se deve ao preenchimento do volume morto pela mistura gasosa. Dessa forma, conclui-se que o sensor desenvolvido pode ser utilizado para fins de monitoramento em tempo real.

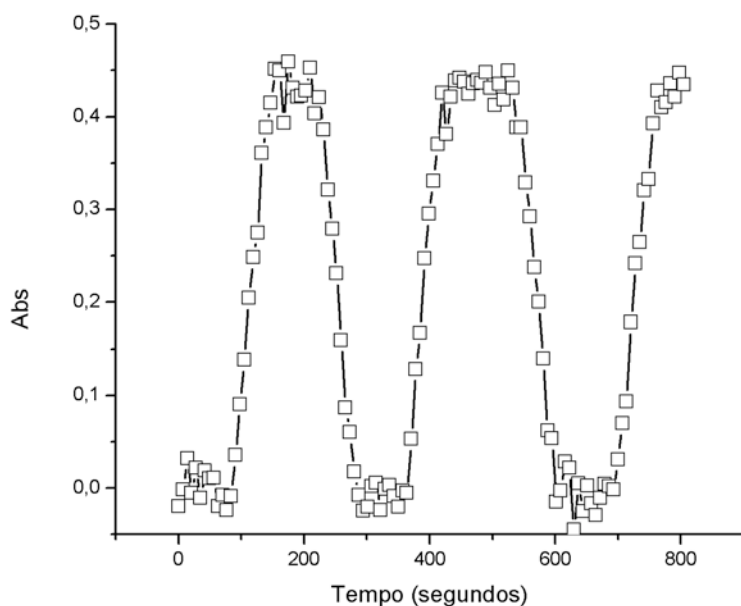


Figura 33. Variação do sinal analítico após períodos de funcionamento da lâmpada UV.

4.3.6 Parâmetros analíticos

Após verificar a reprodutibilidade da conversão, a próxima etapa do desenvolvimento do método analítico foi o estudo da resposta analítica. A faixa de

concentração de H₂S avaliada foi de 10 a 100 ppm. A curva analítica foi construída relacionando a área correspondente a região de 1400 – 1300 cm⁻¹ (A) com a concentração [H₂S] em ppm (figura 34).

A relação obtida é expressa pela seguinte equação:

$$A = 0,0057 [\text{H}_2\text{S}] - 0,0056$$

O limite de detecção calculado, considerado como 3 vezes o desvio padrão do branco foi de 3 ppm. As figuras de mérito do método proposto estão apresentadas na tabela 21.

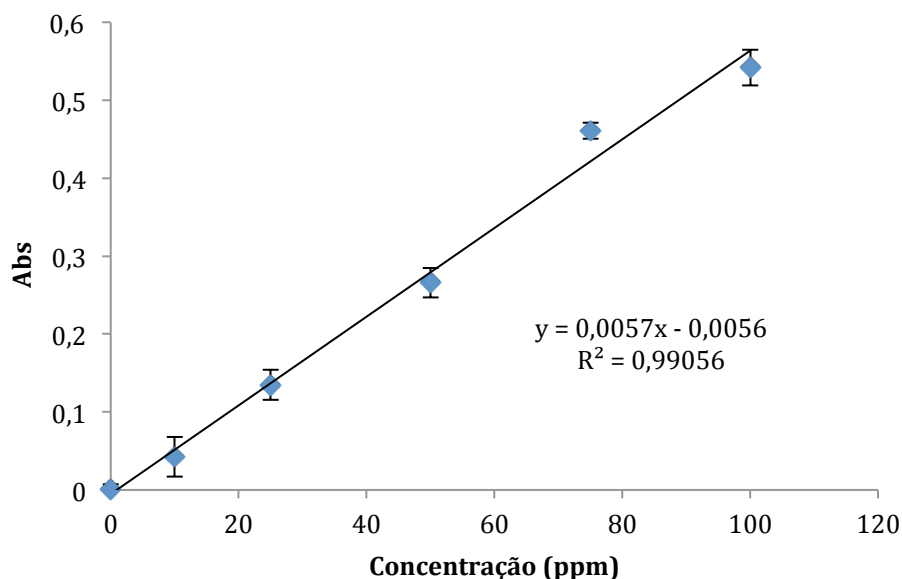


Figura 34. Curva analítica para determinação de H₂S por espectroscopia de Infravermelho

Tabela 21. Parâmetros analíticos do método desenvolvido

Parâmetro	Valor
Limite de detecção (3*DP do branco)	3 ppm
Limite de quantificação (10*DP do branco)	11 ppm
Coeficiente de correlação	0,9905
Precisão (n=7)	2,21 %
Intervalo linear	10 – 100 ppm
Equação	$A = 0,0057 [H_2S] - 0,0056$

4.3.7 Conclusão

Nessa parte do trabalho, foi desenvolvido pela primeira vez um sensor direto para determinação em tempo real de H_2S em matrizes gasosas utilizando o acoplamento de uma nova geração de células gasosas - denominada *substrate-integrated hollow waveguides* – com espectroscopia de infravermelho. O método envolve a conversão imediata e on-line do H_2S em SO_2 catalisada por radiação ultravioleta (185 nm). Os resultados obtidos foram satisfatórios. Ressalta-se que a utilização de técnicas de infravermelho para determinação de H_2S tem pouco destaque na literatura, devido principalmente a limitação em relação a sensibilidade pela baixa absorção do H_2S no infravermelho médio. Dessa forma, o desenvolvimento desse método possui destaque na área de sensores diretos.

O comportamento da conversão em amostras com alto índice de umidade e a aplicação em amostras reais ainda devem ser avaliadas. Técnicas de pré concentração irão, certamente, diminuir o limite de detecção do método. Outra importante característica com potencial de melhorias futuras é a diminuição do sistema óptico, com a substituição da fonte de radiação infravermelha por lasers com emissão nessa região e que operam em temperatura ambiente (p.e Quantum Lasers Cascade).

5. CONCLUSÃO FINAL E PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho enquadra-se no campo de desenvolvimento de sensores químicos para a determinação de componentes gasosos. O analito em questão é o sulfeto de hidrogênio, um importante composto químico que está envolvido em diversos campos de pesquisa, tais como poluição atmosférica, emissão por combustíveis, corrosão de dutos e relacionado com processos endógenos. Para este fim, utilizou-se duas abordagens:

a) síntese e aplicação de um sensor químico utilizando paládio ligado a uma estrutura fluorescente. O composto sintetizado – bis (2-aminobenzoico) paládio (II) – em contato com compostos reduzidos de enxofre aquosos e H_2S gasoso reage e libera para o meio reacional o ligante fluorescente ácido 2-aminobenzóico. O aumento da intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}} = 245/410 \text{ nm}$) é proporcional com a concentração dos analitos. O método desenvolvido foi aplicado satisfatoriamente em amostras reais de águas superficiais, amostras sintéticas e padrões gasosos.

Estudos futuros tem como alvo a utilização desse e de outros compostos luminescentes de paládio – que provaram possuir enorme potencial na identificação de compostos reduzidos de enxofre – imobilizados em suportes sólidos poliméricos para a construção de um sensor que permita análise in situ.

b) desenvolvimento de um sensor ótico direto para determinação de H_2S utilizando uma nova geração de células gasosas, denominadas de *substrate-integrated hollow waveguides*, acopladas a espectroscopia de infravermelho médio. O princípio do método baseava-se na conversão do H_2S – que possui fraca absorção na região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ – em SO_2 – composto com alta absorção – catalisada por radiação ultravioleta na região de 185 nm . O método desenvolvido foi capaz de detectar H_2S em tempo real e concentração de 3 ppm .

Estudos de pré concentração certamente irão melhorar a sensibilidade do método e torná-lo apto a ser aplicada em amostras ambientais e clínicas, onde a concentração de H_2S é em torno de baixo ppb. Outro problema analítico

interessante e que pode ser estudado utilizando essa abordagem é a determinação de H_2S e SO_2 presentes em ar atmosférico. Uma montagem simples possibilitará a determinação simultânea dos compostos em tempo real.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 16 de 17 jun. 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 jun. 2008. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/junho/ranp%2016%20-%202008.xml>. Acesso em: 15 jan. 2014.

ANDREAE, M. O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. **Mar. Chem.**, v. 30, p. 1-29, 1990.

BENESCH, R.; HAOUCHINE, M.; JACKSIER, T. The stability of 100 ppb hydrogen sulfide standards. **Anal. Chem.**, v. 76, n. 24, p. 7396-7399, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Conama nº 18 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Combate a Poluição do Ar por Veículos Automotores. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 maio 1986. Disponível em: <[www.mpes.gov.br/anexos/centros_apoio/arquivos/10_21171440202872008_Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONAMA%20N%C2%BA%2018,%20DE%2006%20DE%20MAIO%20DE%201986%20\(Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20cria%C3%A7%C3%A3o%20do%20Programa%20de%20Controle%20de%20Polui%C3%A7%C3%A3o%20do%20Ar%20por%20Ve%C3%ADculos%20Automotores\).pdf](http://www.mpes.gov.br/anexos/centros_apoio/arquivos/10_21171440202872008_Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONAMA%20N%C2%BA%2018,%20DE%2006%20DE%20MAIO%20DE%201986%20(Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20cria%C3%A7%C3%A3o%20do%20Programa%20de%20Controle%20de%20Polui%C3%A7%C3%A3o%20do%20Ar%20por%20Ve%C3%ADculos%20Automotores).pdf)>. Acesso: em: 15 jan. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 mar. 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Conama nº 403 de 11 de novembro de 2008. Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Combate a Poluição do Ar por Veículos Automotores. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 11 nov. 2008. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4826.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2014.

BRIAN, M. A method for sampling dimethylsulfide in polluted and remote marine atmospheres. **Atmos. Environ.**, v. 28, p. 1721-1729, 1991.

CAMPOS, V. P. et al. Optimization of parameters of sampling and determination of reduced sulfur compounds using cryogenic capture and gas chromatography in tropical urban atmosphere. **Microchem. J.**, v. 96, n. 2, p. 283-289, 2010.

CAO, X.; LIN, W.; HE, L. A near-infrared fluorescence turn-on sensor for sulfide anions. **Org. Lett.**, v. 13, n. 17, p. 4716-4719, 2011.

CATALAN, L. J. J.; LIANG, V.; JIA, C. Q. Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection. **J. Chromatogr. A**, v. 1136, n. 1, p. 89-98, 2006.

CENTRO DE TRATAMENTO DE GÁS E ENERGIAS RENOVÁVEIS. **CTGAS-ER firma parcerias com instituições alemãs**. 2012. Disponível em: < <http://www.ctgas.com.br/index.php/component/content/article/78-noticias/190-mou-s> >. Acesso em: 15 jan. 2014.

CHARLTON, C. et al. Hollow-waveguide gas sensing with room-temperature quantum cascade lasers. **IEE Proc.-Optoelectron.**, v. 150, n. 4, p. 306-309, 2003.

CHEN, B. et al. Fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of hydrogen sulfide in living cells and cardiac tissues. **Analyst**, v. 138, n. 3, p. 946-951, 2013.

CHEN, W. et al. H₂S trace concentration measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near-infrared. **Appl. Phys. B**, v. 90, n. 2, p. 311-315, 2007.

CHOI, M. G. et al. Sulfide-selective chemosignaling by a Cu²⁺ complex of dipicolylamine appended fluorescein. **Chem. Comm.**, n. 47, p. 7390-7392, 2009.

CHOWDHURI, A.; GUPTA, V.; SREENIVAS, K. Fast response H₂S gas sensing characteristics with ultra-thin CuO islands on sputtered SnO₂. **Sens. Actuators B**, v. 93, n. 1/3, p. 572-579, 2003.

CIAFFONI, L.; PEVERALL, R.; RITCHIE, G. A D. Laser spectroscopy on volatile sulfur compounds: possibilities for breath analysis. **J. Breath Res.**, v. 5, n. 2, p. 024002/1-024002/12, 2011.

COUNCIL EUROPEAN UNION. Council directive 93/12/EEC relating to the sulfur content of certain liquid fuel. **EUR-Lex**, 1993. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31993L0012:en:NOT>>. Acesso em: 15 jan. 2014.

COUNCIL EUROPEAN UNION. Council directive 2003/17/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending the council directive 98/70/CE. **EUR-Lex**, 2003. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32003L0017:en:NOT>>. Acesso em: 15 jan. 2014.

CRUZ, L. C. P.; CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para CRE atmosférico. **Quím. Nova**, v. 66, n. 1, p. 1-83, 2008.

- DEPREZ, P. P. et al. Determination of reduced sulfur gases in antarctic lakes and seawater by GC after solid adsorbent preconcentration. **J. Chromatogr.**, v. 362, p. 9-21, 1986.
- DEVAI, I.; DELAUNE, R. D. Evaluation of various solid adsorbents for sampling trace levels of methanethiol. **Org. Geochem.**, v. 24, n. 8/9, p. 941-944, 1994.
- FANG, G. et al. Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of CeO–SnO sol-gel thin films. **Sens. Actuators B**, v. 66, p. 46-48, 2000.
- FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 2, p. 296-301, 2006.
- FERRER, L. et al. Flow-through optical fiber sensor for automatic sulfide determination in waters by multisyringe flow injection analysis using solid-phase reflectometry. **Analyst**, v. 130, n. 5, p. 644-51, 2005.
- FREY, C. M. et al. Near-infrared hollow waveguide gas sensors. **Appl. Spectrosc.**, v. 65, n. 11, p. 1269-1274, 2011.
- GALARDON, E. et al. New fluorescent zinc complexes: towards specific sensors for hydrogen sulfide in solution. **Dalton Trans.**, n. 42, p. 9126-9130, 2009.
- GRU, C. et al. Determination of reduced sulfur compounds by high-performance liquid chromatography in hydrothermal seawater and body fluids from Riftia pachyptila. **Analyst**, v. 123, p. 1289-1293, 1998.
- GUIDOTTI, T. L. Hydrogen sulfide: advances in understanding human toxicity. **Intern. J. Toxicol.**, v. 29, n. 6, p. 569-581, 2010.
- HENDRICKSON, R. G.; CHANG, A.; HAMILTON, R. J. Co-worker fatalities from hydrogen sulfide. **Am. J. Ind. Med.**, v. 350, p. 346-350, 2004.
- JACOBS, M. B.; BRAVERMAN, M. M.; HOCHHEISER, S. Ultramicrodetermination of sulfides in air. **Anal. Chem.**, v. 29, n. 9, p. 1349-1351, 1957.
- JIMÉNEZ, D. et al. A new chromo-chemodosimeter selective for sulfide anion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, n. 30, p. 9000-9001, 2003.
- KAGEL, R. A.; FARWELL, R. O. Evaluation of metallic foils for preconcentration of sulfur-containing gases with subsequent flash desorption/flame photometric detection. **Anal. Chem.**, v. 58, p. 1197-1202, 1986.
- KIM, H. et al. Enhanced H₂S gas sensing properties of multiple-networked Pd-doped SnO₂-core/ZnO-shell nanorod sensors. **Mater. Res. Bull.**, v. 47, n. 10, p. 2708-2712, 2012a.

KIM, H. et al. H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. **Sens. Actuators B**, v. 161, n. 1, p. 594-599, 2012b.

KIM, K-H. Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n. 17, p. 6765-6769, 2005.

KIM, S-S. et al. Potential and challenges for Mid-Infrared sensors in breath diagnostics. **IEEE Sensors J.**, v. 10, n. 1, p. 145-158, 2010.

KUBPII, 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. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 36-43, 1992.

LARSEN, E. S.; HONG, W. W.; SPARTZ, M. L. Hydrogen sulfide detection by UV-assisted infrared spectrometry. **Appl. Spectrosc.**, v. 51, n. 11, p. 1656-1667, 1997.

LAWRENCE, N. S.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. **Talanta**, v. 52, n. 5, p. 771-784, 2000.

LEWIS, A. C.; BARTLE, K. D. High-speed isothermal analysis of atmospheric isoprene and DMS using on-line two-dimensional gas chromatography. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, n. 11, p. 3209-3217, 1997.

LIMA, K. M. G. et al. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1635-1643, 2009.

LIU, T. et al. A lysosome-targetable fluorescent probe for imaging hydrogen sulfide in living cells. **Org. Lett.**, v. 15, n. 9, p. 2310-2313, 2013.

LOU, X. et al. Displacement method to develop highly sensitive and selective dual chemosensor towards sulfide anion. **Analyst**, v. 136, n. 4, p. 684-687, 2011.

MAYA, F.; ESTELA, J. M.; CERDÀ, V. Improving the chemiluminescence-based determination of sulphide in complex environmental samples by using a new, automated multi-syringe flow injection analysis system coupled to a gas diffusion unit. **Anal. Chim. Acta**, v. 601, n. 1, p. 87-94, 2007.

MOCHALSKI, P. et al. Improved pre-concentration and detection methods for volatile sulphur breath constituents. **J. Chromatogr. B**, v. 877, n. 20/21, p.1856-1866, 2009.

MODUGNO, G.; CORSI, C.; GABRYSCH, M. Detection of H₂S at the ppm level using a telecommunication diode laser. **Opt. Comum.**, v. 4755, p. 76-80, 1998.

NATUSCH, D. F. S. et al. Sensitive method for measurement of atmospheric hydrogen sulfide. **Anal. Chem.**, v. 44, n. 12, p. 2067-2070, 1972.

PANDEY, S. K.; KIM, K-H.; TANG, K-T. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide. **Trends Anal. Chem.**, v. 32, p. 87-99, 2012.

PETROBRAS. **Petrobrás garante diesel S-50**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/minisite/ambiental/noticias/petrobras-garante-fornecimento-diesel-S50/>>. Acesso em: 15 jan. 2014.

PETRUCI, J. F. S.; CARDOSO, A. A. A new palladium chelate compound for determination of sulfide. **Microchem. J.**, v. 106, n. 2013, p. 368-372, 2013.

PETRUCI, J. F. S. et al. Real-time monitoring of ozone in air using substrate-integrated hollow waveguide mid-infrared sensors. **Sci. Rep.**, v. 3, n. 3174, p. 5, 2013. Disponível em: <<http://www.nature.com/srep/2013/131111/srep03174/full/srep03174.html>>. Acesso em: 27 jan. 2014.

PIO, C. A. et al. Sulphur and nitrogen compounds in variable marine/continental air masses at the southwest European coast. **Atmos. Environ.**, v. 30, n. 18, p. 3115-3127, 1996.

PRZYJAZNY, A. Preconcentration of volatile organosulphur compounds from the atmosphere on selected porous polymers. **J. Chromatogr.**, v. 333, p. 327-336, 1985.

QU, X. et al. A red fluorescent turn-on probe for hydrogen sulfide and its application in living cells. **Chem. Comm.**, v. 49, n. 68, p. 7510-7512, 2013.

RAHMAN, M. M. et al. CuO codoped ZnO based nanostructured materials for sensitive chemical sensor applications. **Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, n. 4, p. 1346-1351, 2011.

REARICK, M. S. et al. Measuring sulfide accumulation in diffusive gradients in thin films by means of purge and trap followed by ion-selective electrode. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 24, n. 12, p. 3043-3047, 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.

ROTHMAN, L. S. et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. **J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer**, v. 110, n. 9/10, p. 533-572, 2009.

SALTZMAN, E. S.; COOPER, W. J. **Biogenic sulfur in the environment**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. 572 p.

SAMSONOWICZ, M. et al. Experimental and theoretical IR, Raman, NMR spectra of 2-, 3- and 4-aminobenzoic acids. **J. Molec. Struct.**, v. 744/747, p. 345-352, 2005.

SAUNDERS, F.; LARSON, L.; TATUM, V. Evaluation of passive card monitors for hydrogen sulfide for use in kraft pulp mill workplace atmospheres. **AIHA J.**, v. 63, n. 3, p. 317-325, 2002.

SIMON, F. et al. Hemodynamic and metabolic effects of hydrogen sulfide during porcine ischemia/reperfusion injury. **Shock**, v. 30, n. 4, p. 359-364, 2008.

SOUZA, T. L.; BHATIA, S. P. Development of calibration systems for measuring total reduced sulfur and sulfur dioxide in ambient concentrations in the parts per billion range. **Anal. Chem.**, v. 48, n. 14, p. 2234-2240, 1976.

SPRINGFIELD, J. et al. Spontaneous fluctuations in the concentrations of oral sulfur-containing gases. **J. Dental Res.**, v. 80, n. 5, p. 1441-1444, 2001.

SUSAYA, J. et al. Assessment of reduced sulfur compounds in ambient air as malodor components in an urban area. **Atmos. Environ.**, v. 45, n. 20, p. 3381-3390, 2011.

SWAN, H. B.; JOHN, P. Analysis of atmospheric sulfur gases by capillary gas chromatography with atomic emission detection. **J. High Res. Chromatogr.**, v. 17, p. 814-820, 1994.

TANGERMAN, A. Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by tenax trapping and gas chromatography. **J. Chromatogr.**, v. 366, p. 205-216, 1986.

TANGERMAN, A; MEUWESE-AREND, M. T.; TONGEREN, J. H. V. A new sensitive assay for measuring volatile sulphur compounds in human breath by Tenax trapping and gas chromatography and its application in liver cirrhosis. **Clin. Chim. Acta**, v. 130, n. 1, p. 103-110, 1983.

TARVER, G. A.; DASGUPTA, K. Design and development of a system to measure ambient levels of hydrogen sulfide and lower mercaptans from a mobile platform. **Atmos. Environ.**, v. 29, n. 11 p. 1291-1298, 1990.

TECKENTRUP, A.; KLOCKOW, D. Preparation of refillable permeation tubes. **Anal. Chem.**, v. 50, n. 12, p. 1728, 1978.

TODA, K. et al. Field instrument for simultaneous large dynamic range measurement of atmospheric hydrogen sulfide, methanethiol, and sulfur dioxide. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, n. 5, p. 1529-1536, 2004.

TSAI, D-M.; KUMAR, A. S.; ZEN, J-M. A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. **Anal. Chim. Acta**, v. 556, n. 1, p. 145-150, 2006.

TUAN, H. P. et al. Determination of sulfur components in natural gas: a review. **J. High Res. Chromatogr.**, v. 17, n. 6, p. 373-389, 1994.

VARGA, A. et al. Photoacoustic system for on-line process monitoring of hydrogen sulfide (H₂S) concentration in natural gas streams. **Appl. Phys. B**, v. 85, n. 2/3, p. 315-321, 2006.

WANG, B. et al. A near-infrared reversible and ratiometric fluorescent probe based on Se-BODIPY for the redox cycle mediated by hypobromous acid and hydrogen sulfide in living cells. **Chem. Comm.**, v. 49, n. 51, p. 5790-5792, 2013.

WANG, L-F.; SHARPLES, T-R. Monitoring hydrogen sulfide using a quantum cascade laser based trace gas sensing system. **Chin. Phys. Lett.**, v. 28, n. 6, p. 067805/1-067805/3, 2011.

WANG, Y.; YAN, H.; WANG, E. Solid polymer electrolyte-based hydrogen sulfide sensor. **Sens. Actuators B**, v. 87, n. 1, p. 115-121, 2002.

WATTS, S. F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 761-779, 2000.

WELDON, V. et al. H₂S and CO₂ gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57 μ m. **Sens. Actuators B**, v. 29, n. 1/3, p. 101-107, 1995.

WILK, A.; KIM, S-S.; MIZAIKOFF, B. An approach to the spectral simulation of infrared hollow waveguide gas sensors. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 395, n. 6, p. 1661-1671, 2009.

WILK, A. et al. Substrate-integrated hollow waveguides : a new level of integration in mid-infrared gas sensing. **Anal. Chem.**, v. 85, n. 23 p.11205-11210, 2013.

WILK, A. et al. Toward the quantification of the ¹³CO₂/¹²CO₂ ratio in exhaled mouse breath with mid-infrared hollow waveguide gas sensors. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 402, n. 1, p. 397-404, 2012.

WILLER, U. et al. Fiber-optic evanescent-field laser sensor for in-situ gas diagnostics. **Spectrochim. Acta**, v. 58, n. 11, p. 2427-2432, 2002.

YANG, X-F. et al. A fluorescein-based fluorogenic and chromogenic chemodosimeter for the sensitive detection of sulfide anion in aqueous solution. **Anal. Chim. Acta**, v. 631, n. 1, p. 91-95, 2009.

YOUNG, C. et al. External cavity widely tunable quantum cascade laser based hollow waveguide gas sensors for multianalyte detection. **Sens. Actuators B**, v. 140, n. 1, p. 24-28, 2009.

YOUNG, C. R. et al. Infrared hollow waveguide sensors for simultaneous gas phase detection of benzene, toluene, and xylenes in field environments. **Anal. Chem.**, v. 83, n. 16, p. 6141-6147, 2011.

YU, C. et al. Electrochemical H₂S sensor with H₂SO₄ pre-treated Nafion membrane as solid polymer electrolyte. **Sens. Actuators B**, v. 86, p. 259-265, 2002.

ZHANG, H. et al. A highly sensitive fluorescent probe for imaging hydrogen sulfide in living cells. **Tetrahedron Lett.**, v. 54, n. 36, p. 4826-4829, 2013.

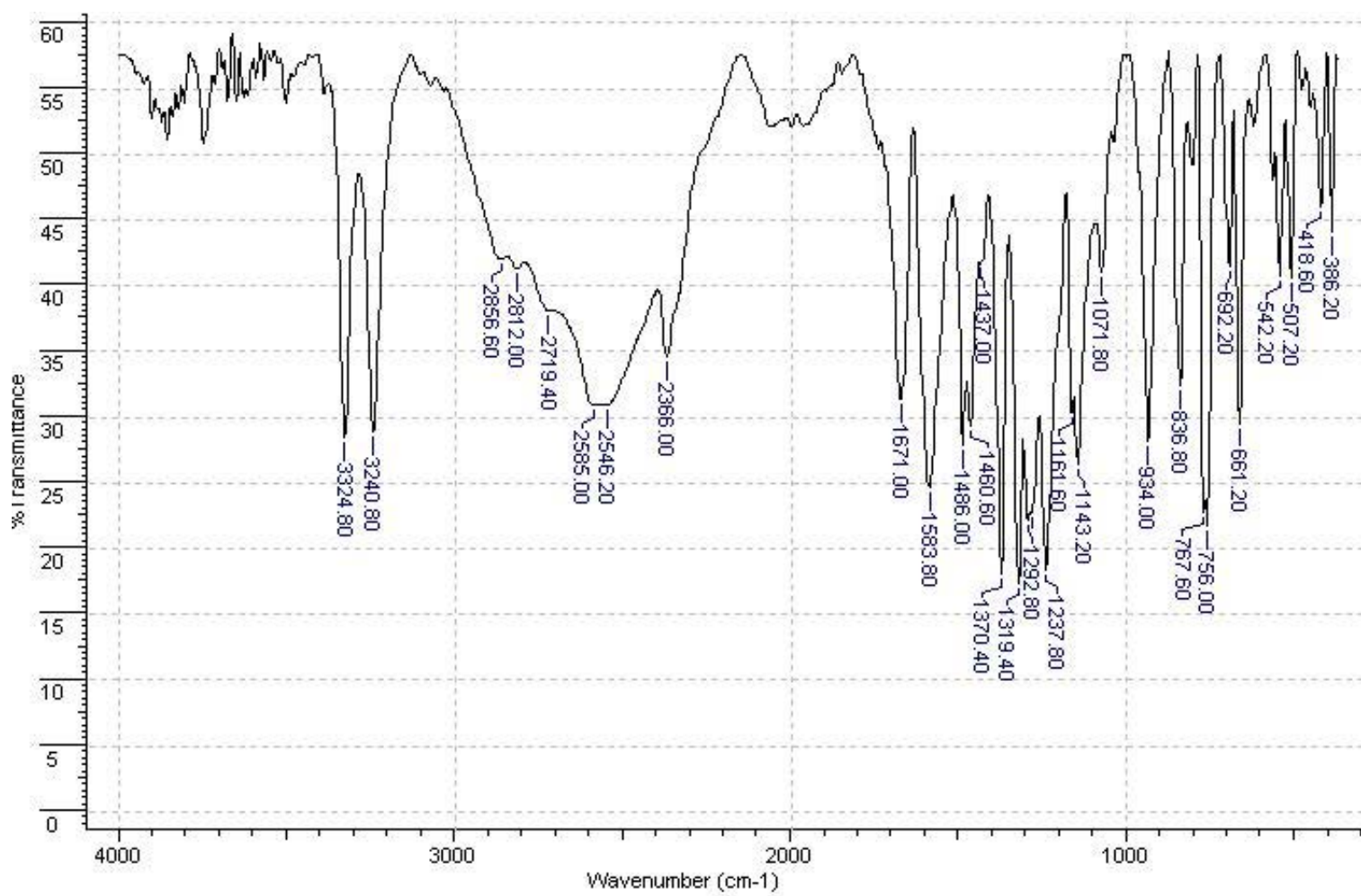
ZHANG, L. et al. A new disubstituted polyacetylene bearing pyridine moieties: convenient synthesis and sensitive chemosensor toward sulfide anion with high selectivity. **Macromolecules**, v. 44, n. 13, p. 5186–5193, 2011.

ZHANG, R. et al. Development of a heterobimetallic Ru(II)-Cu(II) complex for highly selective and sensitive luminescence sensing of sulfide anions. **Anal. Chim. Acta**, v. 691, n. 1/2, p. 83-88, 2011.

ZUTSHI, P. K.; MAHADEVAN, T. N. Optimum physical and chemical conditions for the Methylene Bloc method of estimating gaseous sulphide in the environment. **Talanta**, v. 17, p. 1014-1018, 1970.

ANEXOS

Anexo 1. Espectro de Infravermelho do ligante livre – Ácido 2-aminobenzoico



Anexo 2. Espectro de Infravermelho do composto sintetizado

