

UNIVERSIDADE ESTADUAL JÚLIO DE MESQUITA FILHO UNESP
INSTITUTO DE QUÍMICA - ARARAQUARA
BACHARELADO EM QUÍMICA

MARCUS AUGUSTO DOS SANTOS CATAI

**DESENVOLVIMENTO DE REAÇÃO E CALIBRAÇÃO DE AMOSTRADORES-
PASSIVOS E ATIVOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE H_2S EM AR AMBIENTE**

ARARAQUARA – SP

2021

MARCUS AUGUSTO DOS SANTOS CATAI

**DESENVOLVIMENTO DE REAÇÃO E CALIBRAÇÃO DE AMOSTRADORES-
PASSIVOS E ATIVOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE H₂S EM AR AMBIENTE**

Trabalho apresentado a banca examinadora da
Universidade Júlio de Mesquita Filho UNESP -
IQ – Araraquara referente ao trabalho de
conclusão de curso de Bacharelado em Química

Orientador Arnaldo Alves Cardoso

ARARAQUARA-SP

2021

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos Gerais.....	1
1.2 Influência antropogênica na emissão de H ₂ S.....	1
1.3 Métodos Atuais.....	1
1.4 Amostradores Ativos.....	2
1.5 Amostradores Passivos.....	2
2. METODOLOGIAS	4
2.1.1. Amostrador ativo utilizando superfície coletora de FMA.	4
2.1.2. Preparo da superfície coletora e protocolo de exposição do amostrador-ativo ao analito gerado através de tubo de permeação.	5
2.1.3. Determinação da concentração por decaimento de fluorescência.....	5
2.1.4. Resultados e Discussão.....	6
2.2.1. Preparo da superfície coletora e protocolo de exposição do amostrador-passivo ao analito gerado em laboratório	9
2.2.2. Determinação da concentração por imagem	10
2.2.3. Resultados e discussão	10
3. CONCLUSÃO	14
4. RESUMO.....	14
5. REFERÊNCIAS.....	15

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos Gerais

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás inflamável, mais pesado que o ar e possui odor característico de ovo podre.¹ Mas não é apenas devido ao seu odor que este ácido se torna incômodo aos seres humanos. Quando a sua concentração no ar está acima do limiar de percepção olfativa (300 ppb), ele pode representar um risco para a saúde, causando distúrbios como náusea, dor de cabeça, irritação pulmonar e até a morte.² Além dos malefícios à saúde humana, o sulfeto de hidrogênio também corrói superfícies metálicas, concreto e componentes eletrônicos.³ Estimativas sugerem que 90% do sulfeto de hidrogênio presente no ar é derivado de fontes termais, atividade geotérmica (vulcões) e emissões de fontes difusas (por exemplo, vegetação, zonas costeiras e ecossistemas húmidos).⁴

1.2. Influência antropogênica na emissão de H_2S

Emissões antropogênicas de H_2S estão relacionadas com a extração e refino de petróleo e gás natural, estações de tratamento de esgotos, tratamento de estrume plantas e curtume.^{5,6} A maioria desses processos produz sulfeto de hidrogênio como um subproduto industrial e pode causar em certos períodos alta concentração do gás (de centenas de ppb a centenas de ppm), o que pode afetar a saúde. A intoxicação por sulfeto de hidrogênio é a segunda causa mais comum de morte no local de trabalho, após intoxicação por monóxido de carbono (CO).² Os seres humanos podem normalmente detectar o odor de H_2S em concentrações de 300 ppb até 10 ppm, mas a exposição de trabalhadores ao sulfeto de hidrogênio pode ser perigosa quando o cheiro do gás é perdido devido à fadiga olfativa, mesmo que o gás ainda esteja presente. A perda deste sinal de aviso primário para o H_2S pode ser uma causa de muitos casos fatais. As exposições recomendadas não devem exceder 20 ppm em ambientes fechados e não mais que 50 ppm mesmo em locais abertos, por mais de 10 minutos.⁷

1.3. Métodos atuais

Os métodos existentes atualmente para determinação de H_2S no ar são em geral de custo elevado e envolvem treinamento técnico adequado para a operação. Sensores baseados na oxidação de metais semicondutores e princípios de detecção eletroquímica têm sido usados comercialmente para detecção de H_2S , oferecendo uma resposta rápida, baixo custo e fácil preparação.^{8,9} Sua sensibilidade é elevada e seu limite de detecção é na ordem de ppm, porém sua utilização é questionável devido a falta de validação para utilização em medidas de

campo.¹⁰ Um método de alta excelência para detecção sensível de sulfeto de hidrogênio é a cromatografia gasosa.¹¹ Entretanto, esse método não fornece a resposta em tempo real, é difícil de miniaturizar para uso de campo, possui um alto custo de instrumentação e consumíveis, utiliza uma grande quantidade de solventes e reagentes tóxicos e necessita de automação para serem usados em diferentes ambientes.⁹

1.4. Amostradores Ativos

Os amostradores ativos realizam a sucção do gás ambiente através de bombas e faz com que esse ar seja coletado sobre uma superfície impregnada com os reagentes específicos para detecção do analito.

Através do bombeamento de ar para um recipiente contendo um tubo de permeação de H₂S, o analito chega até uma superfície coletora fluorescente e então ocorre a quebra da molécula responsável pela fluorescência. Através da diminuição desse sinal é possível determinar a quantidade de H₂S presente no ambiente por determinado período de tempo.

1.5. Amostradores Passivos

Neste sentido, amostradores passivos podem representar uma alternativa viável na busca por soluções de amostragem de analitos presentes no ar. Um amostrador passivo é um dispositivo capaz de fixar/coletar compostos gasosos ou vapores da atmosfera a uma taxa controlada por processos físicos de difusão ou permeação, sem a necessidade do uso de bombas de sucção, que são empregadas em amostragens ativas.¹ Essa característica torna o amostrador passivo mais simples e de menor custo.

Através do fenômeno de difusão, a diferença de concentração do analito a ser estudado chega até uma superfície coletora pode ser analisada pela Lei de Fick (equação 1). O fluxo de um gás qualquer contido no interior de um recipiente tem uma relação de proporcionalidade com o gradiente de concentração daquele gás já contido no recipiente. Para se obter o valor dessa relação é necessário o valor do coeficiente de difusão tabelado e específico para cada analito em uma determinada matriz de gases.

Equação 1

$$F_A = -D_{AB} \frac{(dC_A)}{dz}$$

F_A: Fluxo do gás A (mol cm² mol⁻¹)

D_{AB}: Coeficiente de difusão do gás A no gás B (cm² s⁻¹)

C_A: Concentração do gás A no meio de amostragem (mol cm⁻³)

Z: Comprimento do caminho de difusão (cm)

Ao se realizar o tratamento matemática de tal equação, se obtém uma equação que se aplica aos amostradores passivos de Difusão (equação 2), onde o fluxo do gás também pode ser definido pela quantidade de mol de analito existente em uma determinada área por um período de tempo.

Equação 2

$$Q_A = \frac{D_{AB}(C_A - C_{0,A}) \pi r^2 t}{z}$$

Q_A : Quantidade de gás transferido (mol)

D_{AB} : Coeficiente de difusão do gás A no gás B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_A : Concentração do gás A no meio de amostragem (mol cm^{-3})

$C_{0,A}$: Concentração

πr^2 : Área da abertura do cilindro (cm^2)

Z: Comprimento do caminho de difusão (cm)

t: Tempo de amostragem (s)

O amostrador favorece uma camada de ar estática, porém a alta mobilidade devida a ventos de altas velocidades, atingindo a entrada do amostrador gera turbulência na região que deveria ser estática e assim o fenômeno de difusão é prejudicado. Caso a área seja pequena mas o caminho de difusão seja grande, o tempo de difusão será maior e quanto maior o tempo maior é a probabilidade de se ocorrerem reações em fases gasosa que também não são interessantes.

Observações de longo tempo são realizadas em um mapeamento da área que está sujeita a poluição através de amostradores passivos que contém as vantagens necessárias tais como baixo peso, custo, tamanho e manutenção mínima. Como desvantagens dos amostradores passivos temos que a concentração do analito de interesse não pode ser medida instantaneamente, não estão disponíveis para um grande número de componentes atmosféricos, não permitem alteração na taxa de amostragem e não possuem alta sensibilidade em curtos períodos de amostragem. Os métodos químicos são uma alternativa de baixo custo de monitoramento e normalmente envolve a oxidação de algum reagente e a medida do produto formado.⁹

Em um método para se determinar ozônio através de amostrador passivo contendo índigo foi possível se medir concentrações de 2 a 97 ppb, com intervalos de 3 ppb e não foi necessário nenhuma fonte de energia ou tratamento químico após amostragem e o resultado foi

obtido diretamente no local.¹² Outras medidas de ozônio também utilizando amostrador passivo conseguiram detectar concentrações de até 5 ppb.¹³

Assim, no presente trabalho o desenvolvimento de uma reação sensível e de curta duração para determinação dos níveis de H_2S no ar atmosférico utilizando amostradores passivos também é proposto. Para tal, pretende-se fazer com que o H_2S presente no ar reaja na superfície coletora do amostrador, levando à formação de um composto colorido. Devido a formação do produto que contém a coloração azulada, a intensidade de cor formada será proporcional à concentração média do analito presente no ambiente durante o período de amostragem. Pretende-se então empregar uma câmera fotográfica para registro da imagem e posteriormente, com o uso de um *software* de tratamento de imagem, estabelecermos um sinal de cor referente à concentração do analito. O processamento e análise de imagem vêm sendo utilizado desde 1960 nas áreas de geologia, agricultura, biologia e medicina. A análise de imagem em química vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos, principalmente associada com técnicas de microscopia.^{14,15} O 24-bit red, green and blue (RGB) é um sistema de cores que conta com mais de 16,7 milhões de variações de cor, possibilitando seu uso para uma variedade de determinações quantitativas. Isso inclui medidas de íons metálicos em solução aquosa ácida como no largo espectro de matrizes complexas, drogas antidepressivas, ferro em meteoros e vinhos.^{16,17,18}

2. METODOLOGIAS

2.1.1. Amostrador ativo utilizando superfície coletora de FMA.

O amostrador-ativo é composto por um filtro de celulose Whatman Millipore nº41 impregnado com 20 μL uma solução de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de fluoresceína de mercúrio. A reação entre o gás a ser analisado e o reagente impregnado sobre a superfície do filtro faz com que a fluorescência diminua.

O Acetato de Fluoresceína Mercúrio (FMA), composto fluorescente, é excitado em 470 nm e responde com emissão de luz em 530 nm. Este princípio é característico do Deslocamento de Stokes. Cada molécula fluorescente possui um comprimento de onda de excitação e um comprimento de onda de emissão característico, sendo a distância entre eles chamada de Deslocamento de Stokes¹⁹. Com este procedimento concentração de H_2S pode ser conhecida imediatamente, in situ, no final do período de amostragem com a utilização de espectroflúorímetro portátil.

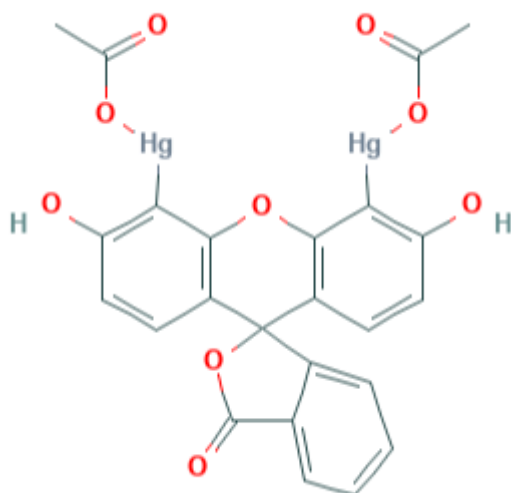
2.1.2. Preparo da superfície coletora e protocolo de exposição do amostrador-ativo ao analito gerado através de tubo de permeação.

A primeira abordagem estudada para construção do amostrador ativo consistiu na adição de 20 μL de FMA $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH sobre filtros de celulose (Whatman, nº. 41), colocados sobre a base de um monitor comercial de poliestireno (Millipore). Os amostradores foram submetidos a exposição de concentrações conhecidas de H_2S graças a um tubo de permeação padronizado (60 ng min^{-1}) e em recipiente fechado. A reação entre o H_2S e o reagente adsorvido no papel de celulose tem como intuito diminuir a fluorescência da superfície impregnada devido a reação do gás sulfídrico com o FMA. Um amostrador preparado da mesma maneira é exposto a um ambiente sem a geração de sulfeto de hidrogênio para servir como branco. Esse branco é importante para poder haver a clara comparação entre os filtros expostos ao analito, evidenciando assim a ocorrência do decaimento da fluorescência.

2.1.3. Determinação da concentração por decaimento de fluorescência

O acetato de fluoresceína mercúrio contem peso molecular de $849,6 \text{ g mol}^{-1}$ e o principal fator para sua escolha neste trabalho foi a alta seletividade e sensibilidade da reação entre esse composto e o enxofre presente no gás sulfídrico. Os compostos de enxofre são conhecidos como mercaptanas ou seja capturadores de mercúrio. Quando essa reação ocorre é possível observar a formação de sulfeto de mercúrio e devido a destruição da molécula de FMA a fluorescência do meio diminui.

Figura 1: Estrutura da molécula de Acetato de Fluoresceína Mercúrio.



2.1.4. Resultados e Discussão

Os primeiros testes realizados foram feitos para se observar quais seriam os maiores picos de excitação e emissão para se obter a melhor faixa de excitação para darmos continuidade ao trabalho. Os filtros foram impregandos com a quantidade de reagente mencionada na seção metodologia. O aparelho utilizado para realizar a análise foi o Espectrofluorímetro Shimadzu RF1501 que contém configurações de sensibilidade alta e baixa. A seguir encontra-se uma tabela dos dados obtidos experimentalmente com sensibilidade baixa:

Tabela 1: Estudo da intensidade de fluorescência da solução de FMA em diferentes faixas de excitação e emissão.

Excitação(nm)	Emissão(nm)	Intensidade
480	523	99
470	529	120
505	525	714
515	526	857
520	525	715

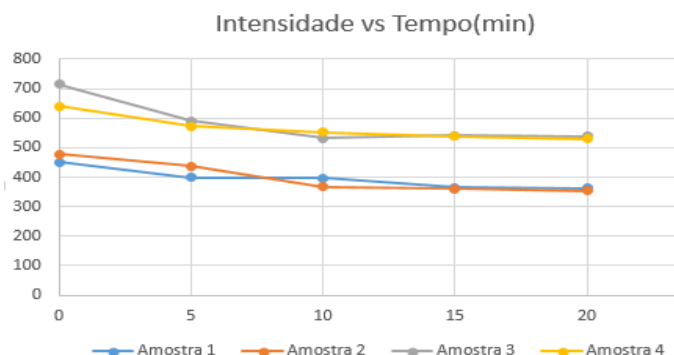
Desta tabela é possível observar que a variação da fluorescência do composto varia de forma considerável quando trabalhamos em faixas diferentes de emissão e absorção. Foi fixada a excitação em 470nm e a emissão em 530 nm e sensibilidade alta com o intuito de buscar uma maior repetibilidade do sistema e consequentemente sua padronização. Tal estudo foi feito para se observar qual é o intervalo de emissão e excitação onde os picos de intensidade não se sobrepõem, de maneira a interferir no sinal característico de cada sinal.

Com os fatores acima fixados uma análise de decaimento de fluorescência foi realizada e os seguintes valores foram obtidos:

Tabela 2: Dados experimentais de diferentes filtros impregnados com a mesma solução de FMA e o decaimento da fluorescência no período de 20 minutos.

Tempo minutos	Intensidade amostra 1	Intensidade amostra 2	Intensidade amostra 3	Intensidade Amostra 4
0	741	602	812	774
5	425	511	623	580
10	293	346	590	502
15	230	235	347	304
20	232	219	289	264

Gráfico 1: Quadriplicata de calibração de decaimento de intensidade de fluorescência por tempo.



Os dados contém uma variação muito grande, comprometendo assim a repetibilidade. Para se dar continuidade a análise então foi escolhido trocar a superfície de impregnação e no intuito de tornar o processo de custo mais baixo foi utilizado um papel de filtro de café disponível comercialmente. Neste experimento não ocorreu inicialmente exposição do filtro com solução ao gás sulfídrico pois o intuito era observar a fluorescência em diferentes pontos do papel.

Tabela 3: Intensidade de fluorescência de superfície de filtro de café comercial impregnado com FMA.

Intensidade
405
474
428
398
455
274

A partir da análise dos dados coletados foi constatado que a distribuição da solução no papel de filtro de café não é homogênea, algo que interfere na repetibilidade do sistema. O papel analisado sem a solução não apresenta nenhum tipo de fluorescência.

Outros três tipos de papeis foram utilizados para verificar sua possível utilização no método. Os tipos diferentes de cartolinas de cor preta foram escolhidos, a tonalidade da cor foi selecionada devido a sua ausência de fluorescência. Os resultados obtidos se encontram na tabela a seguir:

Tabela 4: Dados experimentais da intensidade de fluorescência de diferentes superfícies coletoras impregnadas e não impregnadas com FMA.

Filtro	Intensidade (sem FMA)	Intensidade (com FMA)
Cartolina 1	1,811	2,837
Cartolina 2	1,207	3,334
Cartolina 3	1,517	9,994

Foi possível verificar que com os diferentes tipos de filtro testados não foi obtida uma análise satisfatória.

Retornando ao papel de celulose, lavando-o diversas vezes em álcool e água com a intenção de retirar qualquer corante previamente adicionado na produção da superfície coletora e utilizando uma técnica onde um círculo de cera impresso no papel de filtro faz com que a solução fique enclausurada no interior do círculo e assim se espera uma maior homogeneidade.

Outra variável de importante relevância na técnica é a vazão. Sendo assim foram conduzidos estudos visando a variação da vazão e a resposta do decaimento do sinal de fluorescência:

Tabela 5: Variação do decaimento de fluorescência em 15 minutos com sistema tendo vazão de ar (N_2) de $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$

Tempo(min)	Intensidade
0	450
5	398
10	396
15	364

Variação de intensidade igual a 86.

Tabela 6: Variação do decaimento de fluorescência em 15 minutos com sistema tendo vazão de ar (N_2) de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$

Tempo(min)	Intensidade
0	716
5	590
10	532
15	541

Variação de intensidade igual a 175.

Tabela 7: Variação do decaimento de fluorescência em 15 minutos com sistema tendo vazão de ar (N₂) de 1,5 m³ min⁻¹

Tempo(min)	Intensidade
0	650
5	571
10	551
15	540

Variação de intensidade igual a 110.

Tabela 8: Variação do decaimento de fluorescência em 15 minutos com sistema tendo vazão de ar (N₂) de 2,0 m³ min⁻¹

Tempo(min)	Intensidade
0	528
5	505
10	490
15	412

Variação de intensidade igual a 116.

A vazão fixada foi de 1,0 mol L⁻¹ por apresentar o maior intervalo de variação de concentração do gás, mas pela variação dos valores no tempo zero de reação pode-se observar que a homogeneidade do papel ainda não era reproduzível. Outro fator que pode influenciar na qualidade do método é a estabilidade do papel após um determinado período posterior a amostragem e esse foi o foco dos experimentos a seguir. A coleta dos dados foi realizada em triplicata, a medida da fluorescência foi realizada no dia inicial do experimento e a segunda coleta de dados foi realizada 3 dias (72 horas) posteriormente, onde foram apresentados os seguintes resultados:

Tabela 9: Obervação da degradação da FMA após o período de 3 dias.

Amostra	Dia 0	Dia 3	Erro (%)
1	406	401	1,23
2	382	368	3,66
3	301	223	25,91

É possível notar novamente a complexidade em se trabalhar com um meio não homogêneo onde a variação dos dados coletados foi muito divergente porém foi constatado que

a amostragem e sua análise devem ser realizadas no mesmo dia para evitar perda e ou degradação do produto.

2.2.1. Preparo da superfície coletora e protocolo de exposição do amostrador-passivo ao analito gerado em laboratório

A primeira abordagem estudada para construção do amostrador passivo consistiu na adição de 100 μL de acetato de chumbo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre filtros de celulose (Whatman, nº. 41), colocados sobre a base de um monitor comercial de poliestireno (Millipore). Os amostradores foram submetidos a exposição de concentrações conhecidas de H_2S gerado em laboratório e em recipiente fechado a partir da acidificação do meio contendo Na_2S . A reação entre o H_2S e o reagente adsorvido no papel de celulose tem como intuito gerar o sal sulfeto de chumbo, que possui coloração escura característica e de fácil identificação mesmo em quantidades muito pequenas tais como $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Um amostrador preparado da mesma maneira é exposto a uma solução sem a geração de sulfeto de hidrogênio para servir como “branco”. Esse branco é importante para poder haver a clara comparação entre os filtros expostos ao analito, evidenciando assim a ocorrência da reação colorimétrica.

2.2.2. Determinação da concentração por imagem

Na etapa de determinação da concentração do analito através do tratamento da imagem, pretende-se neste trabalho coletar os filtros de celulose após a formação do precipitado de sulfeto de chumbo e através de um aparelho celular capturar a imagem do filtro e através de um *software* obtermos um sinal de cor que seja proporcional à concentração média do sulfeto de hidrogênio presente no ar durante o período de amostragem.

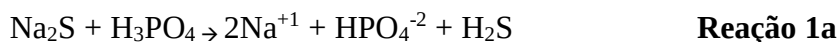
As cores da imagem são registradas através do sistema representado pelo modelo RGB, onde os valores para R (red), G (green) e B (blue) são específicos para cada coloração.²⁰

Para adequada repetibilidade do sinal de cor proveniente da imagem, será necessário que os filtros apresentem uma boa homogeneidade em sua coloração.

2.2.3. Resultados e discussão

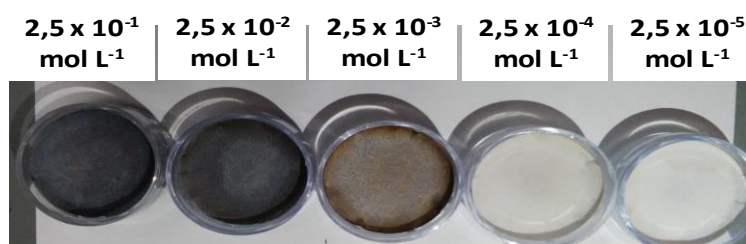
A primeira abordagem estudada para obtenção de uma coloração homogênea sobre a superfície do filtro após exposição do H_2S , consistiu em produzir no papel o sal de sulfeto de chumbo de coloração escura. Para tal, os filtros foram posicionados sobre a base do monitor comercial de poliestireno e receberam 100 μL de solução de acetato de chumbo. Em seguida, o filtro foi posicionado sobre um béquer contendo solução de sulfeto de sódio acidificada com

ácido fosfórico. O bequer foi completamente selado durante a exposição para garantir que todo H_2S formado chegasse a superfície do filtro. Após a geração do sulfeto de hidrogênio e passado 25 minutos, o processamento de sua reação com o acetato de chumbo, foi observada uma coloração preta característica do sulfeto de chumbo, cuja intensidade foi proporcional ao aumento da concentração de H_2S no meio de exposição (Reação 1a e 1b).



Entretanto, em baixas de H_2S a coloração não pôde ser percebida (Figura 2), o que inviabilizaria a utilização desta reação colorimétrica, tendo em vista que os níveis de H_2S no ambiente são em geral, baixos (níveis de ppb) e deseja-se um monitoramento rápido. Além disto, a homogeneidade da coloração não foi tão adequada, possuindo regiões mais escuras que outras no mesmo filtro.

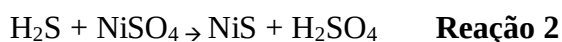
Figura 2. Formação de sulfeto de chumbo sobre o filtro de celulose após exposição a diferentes concentrações de H_2S .



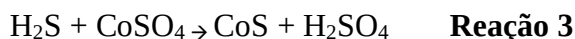
A próxima abordagem consistiu em, a partir do polímero carbopol e uma solução de acetato de chumbo, formar um gel e depositá-lo sobre o filtro. Ao entrar em contato com o analito teríamos a formação de sulfeto de chumbo novamente, porém era esperado uma maior homogeneidade e visualização da coloração em concentrações mais baixas do analito, devido ao gel ter uma superfície de contato mais aderente ao gás e a formação do precipitado. O gel serve como agente umectante o que facilita as reações entre gases e sólidos devido a quantidade de moléculas de água sobre substratos sólidos. As moléculas de água podem mediar a reação favorecendo a entrada de moléculas gasosas na superfície sólida. Entretanto, novamente nenhuma coloração foi observada após exposição a concentrações mais baixas do analito.

Partiu-se então para uma nova abordagem utilizando sulfato de níquel (Reação 2). O carbopol foi misturado com uma solução de sulfato de níquel e acetato de sódio (para acidificar o meio e deslocar o equilíbrio da reação para a formação de do precipitado), o qual

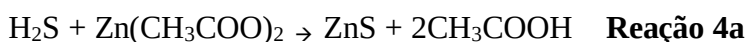
deveria apresentar coloração esverdeada na presença de sulfeto (proveniente do analito). Porém, o gel não foi formado a partir da mistura proposta. Tentou-se então embeber os filtros com solução de sulfato de níquel e depois realizar o experimento de acidificação do sulfeto de sódio para gerar o sulfeto de hidrogênio e posterior formação do sulfeto de níquel, o qual também não apresentou resultados satisfatórios (coloração) em baixas concentrações de H_2S .



Sais de cobalto também foram utilizados em uma nova abordagem para se produzir um gel contendo sulfato de cobalto (Reação 3). Porém, após a mistura dos reagentes obteve-se uma massa de aspecto emborrachado, de coloração rosa que não teria como ser aplicada sobre o filtro sem que ela se desprendesse para dentro da solução de Na_2S . Logo, sua utilização não era apropriada pois a superfície na qual ocorre a reação (filtro) tem que se manter fixa ao ser exposta ao ar.



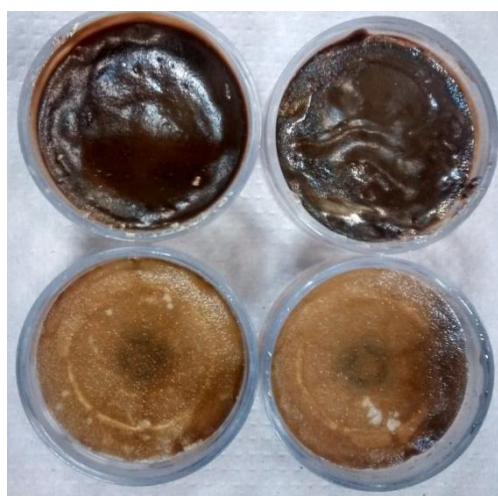
Outra metodologia foi então adotada, onde se formava o sulfeto de zinco após a reação com o sulfeto de hidrogênio. Como o sulfeto de zinco é um sal de coloração branca ele não seria interessante para o experimento, pois desejamos uma coloração diferente do branco, pois não haveria diferença com o branco experimental (filtro sem exposição ao H_2S). Porém, ao adicionar uma solução contendo íons prata sobre o sal de sulfeto de zinco, teríamos a formação de sulfeto de prata, que apresenta uma coloração escura característica (Reação 4a e 4b).



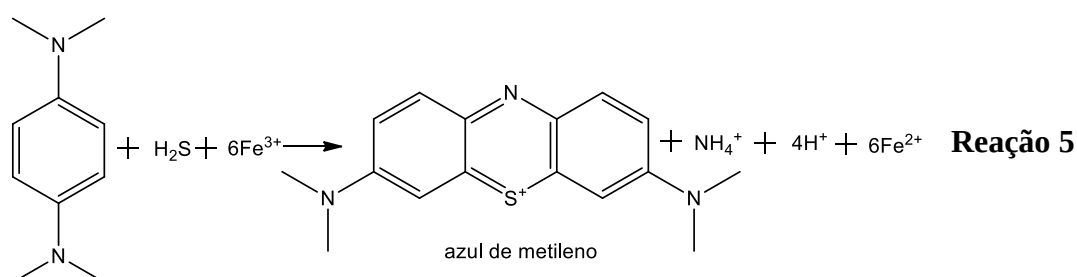
Após a exposição ao analito e adição dos íons prata, uma coloração amarronzada brilhante foi obtida, tanto na aplicação do reagente na forma de gel, quanto na aplicação direta do reagente sobre o filtro. Porém, mesmo deixando que a reação de formação do sulfeto de

zincos ocorresse durante uma hora não foi possível visualizar nenhuma coloração em concentrações abaixo de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2S .

Figura 3. Fotografias das superfícies dos filtros que receberam o reagente precursor aplicado na forma de gel (superiores) e dos filtros que receberam o reagente precursor aplicado diretamente na sua superfície (inferiores) após exposição a diferentes concentrações de H_2S e adição do sal de prata. Concentrações de H_2S $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



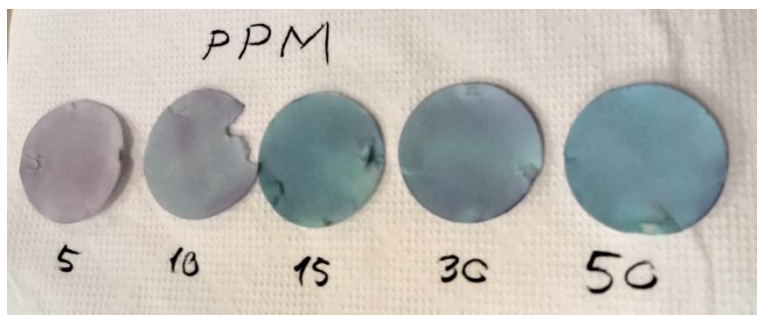
Buscando uma nova alternativa, foi verificado que em 2016 foi publicado um trabalho que relatou a determinação das concentrações de H_2S em corpos d'água e atmosfera.²¹ Buscou-se seguir então o mesmo caminho inicial para a detecção do analito. Nessa proposta, o sulfeto de hidrogênio que chega por difusão até a superfície coletora (filtro de celulose) encontra uma suspensão básica de hidróxido de zinco. O sulfeto de zinco formado é então colocado em meio fortemente ácido de N,N-dimetil-p-fenildiamina (N,N) e cloreto férrico. O produto dessa reação é um composto colorido conhecido como azul de metileno (Reação 5). Neste método utilizamos concentrações de 5, 15, 30 e 50 ppm de sulfeto.



Os filtros de celulose foram embebidos em solução de cloreto férrico e glicerol (umectante) e deixados em dessecador por uma hora, e, após a exposição a baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio e imersão dos papéis de filtro em solução contendo o N,N nenhuma coloração foi observada.

Foram então realizadas tentativas de se mergulhar os filtros diretamente na solução que continha o sulfeto de sódio. Desta forma não houve a produção do H_2S que chega por difusão sobre o filtro, e sim, o contato direto com íons sulfeto presentes na solução de Na_2S . A formação da coloração referente ao azul de metileno pôde ser evidenciada em concentrações mais baixas de sulfeto que as testadas até o momento, porém a coloração apresentou baixa homogeneidade.

Figura 4. Coloração apresentada pelos papéis de filtro após a imersão em solução de sulfeto de sódio em diferentes concentrações.



Novos estudos devem ser conduzidos de modo a verificar se alterações na metodologia poderiam levar a resultados satisfatórios na formação de uma coloração homogênea e proporcional à concentração do analito.

3. CONCLUSÃO

Na amostragem ativa o método apresenta boas respostas porém trabalhos são necessários para que se possa obter medidas mais precisas e exatas a fim de se obter um resultado final satisfatório para ser utilizado em ambientes externos e internos para detecção do H_2S .

Para o amostrador passivo as reações testadas mostraram-se ineficazes a curto tempo no que se refere a formação de uma coloração significativa e homogênea ao serem expostos a concentrações muito baixas do analito. Sendo assim, novos estudos visando a melhoria da metodologia devem ser feitos para que se possa obter uma reação mais sensível e viável para dar início a etapa de tratamento de imagem.

4. RESUMO

O H_2S é um gás, tóxico e corrosivo e odor desagradável. De acordo com a Segurança Ocupacional e Administração Saudável dos EUA (do inglês OSHA), o limite de exposição permissível (durante 8 horas) é de 10 ppm. Concentrações de 20 ppm são o limite para problemas críticos de saúde. Em ambientes de trabalho a exposição humana ao H_2S , pode ocorrer durante a extração de petróleo e por trabalhadores no interior de galerias subterrâneas de cidades. A determinação previa de H_2S é importante sob o ponto de vista da higiene ocupacional. Um procedimento interessante, para fazer isso de maneira simples, utilizando equipamento portátil, de baixo custo e de fácil manuseio é a utilização de amostradores passivos e ativos.

Primeiramente foi montado um amostrador passivo com a superfície coletora (filtro de celulose) impregnada com suspensão básica de hidróxido de zinco. O H_2S é coletado na forma de sulfeto de zinco sobre o filtro de celulose. A superfície do filtro é tratada posteriormente com solução ácida de N,N-dimetil-p-fenildiamina (N,N) e cloreto férrico. O produto dessa reação é um composto de cor azul e é conhecido com nome comercial de azul de metileno.

A intensidade de cor formada é proporcional à concentração média do analito (H_2S) presente durante o período de amostragem. A determinação do H_2S pode ser feita diretamente por comparação visual ou mesmo por digitalização da imagem obtida. Neste caso pode-se usar uma câmara fotográfica simples embutida em celular e utilização de software Digital Image-Based (DIB). Como vantagem o método não requer fonte de energia e a reação química feita no filtro amostrado pode ser feita no local da amostragem. A concentração de H_2S pode ser conhecida imediatamente, in situ, no final do período de amostragem.

Posteriormente foi realizada a construção de um amostrador-ativo para determinação de H_2S com leitura direta do sinal analítico sobre um filtro de celulose impregnado com reagente fluorescente e através do contato entre o gás e o composto a fluorescência do filtro diminui e assim é possível quantificar a quantidade de ácido sulfídrico no ambiente.

Ambas as técnicas se mostram eficazes porém a superfície coletora impregnada com o reagente deve ser altamente homogênea e dificuldades são encontradas para se obter tal em um período de amostragem pequeno.

5. REFERÊNCIAS

¹ ZHOU, Xin; LEE, Songyi; XU, Zhaochao; YOON, Juyoung. Recent Progress on the Development of Chemosensors for Gases. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 115, n. 15, p. 7944-8000, 4 fev. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr500567r>.

² GUIDOTTI, Tee L.. Hydrogen Sulfide. **International Journal Of Toxicology**, [S.L.], v. 29, n. 6, p. 569-581, 12 nov. 2010. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/1091581810384882>..

³CHAIPRAPAT, Sumate; MARDTHING, Rohana; KANTACHOTE, Duangporn; KARNCHANAWONG, Seni. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 46, n. 1, p. 344-352, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2010.09.007>.

⁴ ANDREAE, Meinrat O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. **Marine Chemistry**, [S.L.], v. 30, p. 1-29, jan. 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90059-l](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(90)90059-l).

.

⁵STUART, Amy L.; MUDHASAKUL, Sarantharm; SRIWATANAPONGSE, Watanee. The Social Distribution of Neighborhood-Scale Air Pollution and Monitoring Protection. **Journal Of The Air & Waste Management Association**, [S.L.], v. 59, n. 5, p. 591-602, maio 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3155/1047-3289.59.5.591>.

⁶ HEMINGWAY, M. A.; WALSH, P. T.; HARDWICK, K. R.; WILCOX, G.. Evaluation of Portable Single-Gas Monitors for the Detection of Low Levels of Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide in Petroleum Industry Environments. **Journal Of Occupational And Environmental Hygiene**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 319-328, maio 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15459624.2012.670794>.

⁷ PETRUCI, João Flavio da Silveira; WILK, Andreas; CARDOSO, Arnaldo Alves; MIZAIKOFF, Boris. Online Analysis of H₂S and SO₂ via Advanced Mid-Infrared Gas Sensors. *Analytical Chemistry*, [S.L.], v. 87, n. 19, p. 9605-9611, 24 set. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02730A>

⁸ SEN,; ALBARELLA, J; CAREY, J; KIM, P; MCNAMARAI, W. Low-cost colorimetric sensor for the quantitative detection of gaseous hydrogen sulfide. *Sensors And Actuators B: Chemical*, [S.L.], v. 134, n. 1, p. 234-237, 28 ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2008.04.046>

⁹ PETRUCI, João Flávio da Silveira; CARDOSO, Arnaldo Alves. Portable and Disposable Paper-Based Fluorescent Sensor for In Situ Gaseous Hydrogen Sulfide Determination in Near Real-Time. *Analytical Chemistry*, [S.L.], v. 88, n. 23, p. 11714-11719, 16 nov. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03325>

¹⁰ RÍOS, Ángel; ZOUGAGH, Mohammed; ZOUGAGH, Mohammed. Sample preparation for micro total analytical systems (μ-TASs). *Trac Trends In Analytical Chemistry*, [S.L.], v. 43, p. 174-188, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.009>.

¹¹ KIM, Ki-Hyun. Some Insights into the Gas Chromatographic Determination of Reduced Sulfur Compounds (RSCs) in Air. *Environmental Science & Technology*, [S.L.], v. 39, n. 17, p. 6765-6769, set. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es050497i>

¹² GARCIA, Gabriel; ALLEN, Andrew George; CARDOSO, Arnaldo Alves. A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air. *Water, Air, & Soil Pollution*, [S.L.], v. 225, n. 2, p. 1836-1836, 3 jan. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-013-1836->

¹³ GARCIA, Gabriel; ALLEN, Andrew George; CARDOSO, Arnaldo Alves. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. *Journal Of Environmental Monitoring*, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 1325-1329, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b920254d>.

-
- ¹⁴ GELADI, Paul. Some special topics in multivariate image analysis. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**, [S.L.], v. 14, n. 1-3, p. 375-390, abr. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-7439\(92\)80119-o](http://dx.doi.org/10.1016/0169-7439(92)80119-o).
- ¹⁵ MALEKI, N. Single-step calibration, prediction and real samples data acquisition for artificial neural network using a CCD camera. **Talanta**, [S.L.], v. 64, n. 4, p. 830-835, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.02.041>
- ¹⁶ SILVALYRA, W; DOSSANTOS, V; A DIONIZIO,; MARTINS, V; ALMEIDA, L; NOBREGAGAIAO, E; DINIZ, P; SILVA, E; ARAUJO, M. Digital image-based flame emission spectrometry. **Talanta**, [S.L.], v. 77, n. 5, p. 1584-1589, 15 mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.057>.
- ¹⁷ TÔRRES, Adamastor Rodrigues; LYRA, Wellington da Silva; ANDRADE, Stéfani Iury Evangelista de; ANDRADE, Renato Allan Navarro; SILVA, Edvan Cirino da; ARAÚJO, Mário César Ugulino; GAIÃO, Edvaldo da Nóbrega. A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid–base titration without indicator. **Talanta**, [S.L.], v. 84, n. 3, p. 601-606, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.02.002>.
- ¹⁸ DÍAZ, Aurora N.; SÁNCHEZ, Francisco G.; BARO, Enrique N.; DÍAZ, Ana F.G.; AGUILAR, Alfonso; ALGARRA, Manuel. Sensitive chemiluminescent immunoassay of triclopyr by digital image analysis. **Talanta**, [S.L.], v. 97, p. 42-47, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.060>
- ¹⁹ Pavoni, J. F., Neves-Junior, W. F. P., Spiropulos, M. A., & Araújo, D. B. de. (2014). Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 36(4). doi:10.1590/s1806-11172014000400018
- ²⁰ ALMEIDA, J. B. S. Um método quimiluminescente baseado em imagem digitais para determinação de Cr (VI) em águas usando um sistema fluxo batelada. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2012.

²¹ PLA-TOLÓS, J.; MOLINER-MARTÍNEZ, Y.; VERDU-ANDRÉS, J.; CASANOVA-CHAFER, J.; MOLINS-LEGUA, C.; CAMPÍNS-FALCÓ, P. New optical paper sensor for in situ measurement of hydrogen sulphide in waters and atmospheres. **Talanta**, v. 156-157, p. 79-86, 2016.