

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais-
PPGEM

**Desenvolvimento de método coulométrico para a
determinação de compostos gasosos de enxofre em
atmosferas urbanas e industriais**

Magali da Silva

Engenheira Química

Dissertação para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre – RS

-2000-

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais-
PPGEM

**Desenvolvimento de método coulométrico para a
determinação de compostos gasosos de enxofre em
atmosferas urbanas e industriais**

Magali da Silva
Engenheira Química

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Porto Alegre – RS

-2000-

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^o. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
PPGEM - UFRGS

Co orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Raya Rodriguez
Dept^o. de Ecologia - UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild
PPGEM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Nerilso Bocchi
Instituto de Química – Universidade Federal de São Carlos

Dr^a. Maria Dolores Pineda
FEPAM- Fundação Estadual de Proteção Ambiental

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

À minha família e ao meu noivo que sempre
confiaram no meu sucesso profissional.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof^o Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos e oportunidade da realização deste trabalho;

Ao pessoal da SMAM, REFAP e 8^o Distrito de Meteorologia pelo auxílio prestado na parte experimental;

Aos colegas do ELETROCORR pela amizade, auxílio e companheirismo;

Aos funcionários do PPGEM, DEMET pela colaboração;

À CAPES pelo auxílio financeiro;

À Biblioteca da UFRGS pela colaboração;

À Escola de Engenharia pela oportunidade oferecida;

À minha família pelo apoio, auxílio, amizade e carinho.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS	IX
RELAÇÃO DE TABELAS	XV
SIMBOLOGIA	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1 Parâmetros Atmosféricos e a Corrosão dos Metais.....	2
2.2 Viabilidade da Prata como Sensor no Monitoramento da Poluição Atmosférica.....	7
2.2.1 Corrosão atmosférica da prata e suas ligas.....	8
2.3 Corrosão Atmosférica de Outros Metais.....	15
2.3.1 Corrosão atmosférica do cobre.....	15
2.3.2 Corrosão atmosférica do níquel.....	17
2.3.3 Corrosão atmosférica do cobalto.....	18
2.3.4 Corrosão atmosférica do ferro.....	18
2.3.5 Corrosão atmosférica do zinco.....	19
2.4 Fontes de Emissões Atmosféricas e seus Riscos à Saúde da População.....	19
2.5 Monitoramento Atmosférico.....	22
2.5.1 Descrição da situação atual em Porto Alegre.....	24
3. MATERIAL e MÉTODOS	30
3.1 Áreas de Amostragem.....	30
3.1.1 Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) – Petrobrás.....	30
3.1.2 Região central de Porto Alegre.....	31

3.1.3	Preparação das amostras.....	32
3.1.4	Distribuição e coleta das amostras nos pontos de amostragens.....	32
3.1.5	Procedimento de análise para a determinação de sulfeto de prata.....	33
4.	RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	36
4.1	Ensaio Preliminares.....	36
4.2	Análise do Erro de Medidas do Método.....	36
4.3	Voltamogramas de Redução.....	38
4.3.1	Aparecimento de segundo pico de redução.....	39
4.4	Retas de Sulfetação.....	40
4.4.1	Determinações no período de janeiro a março- início simultâneo.....	41
4.4.2	Determinações de janeiro a março- início progressivo.....	42
4.4.3	Determinações de abril a junho- início simultâneo.....	42
4.4.4	Análise geral dos resultados da taxa de sulfetação.....	43
4.4.5	Determinação das concentrações de SO ₂ pelo método da Pararrosanilina.....	44
4.4.6	Comparação da taxa de sulfetação com parâmetros atmosféricos e fluxo de veículos.....	45
4.4.6.1	Influência da umidade relativa.....	45
4.4.6.2	Influência do índice pluviométrico.....	46
4.4.6.3	Influência da velocidade dos ventos.....	47
4.4.6.4	Influência da temperatura.....	47
4.4.6.5	Influência da intensidade de tráfego.....	48
4.4.7	Comparação entre as medidas de SO ₂ pelos métodos Pararrosanilina e Coulométrico.....	48
4.5	Morfologia dos produtos de sulfetação.....	49

5. CONCLUSÕES.....	50
6. FIGURAS.....	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
8. ANEXOS.....	93

RELAÇÃO DE FIGURAS

FIG. 1.	Dependência da taxa de corrosão com a espessura do filme úmido.....	51
FIG. 2.	Locais na superfície do metal sujeitos a corrosão.....	51
FIG. 3.	Diagrama esquemático do mecanismo de crescimento de um <i>whisker</i> de Ag_2S	52
FIG. 4.	Diagrama de equilíbrio Potencial-pH para o sistema $\text{Ag-H}_2\text{O}$ a 25°C e a $1\mu\text{M}$ de Ag^+	52
FIG. 5.	Diagrama de equilíbrio Potencial-pH para o sistema $\text{Ag-S-Cl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C e a $0,1\text{M}$ de S, $0,05\text{M}$ de Cl, $0,01\text{M}$ de C, $1\mu\text{M}$ de Ag.....	53
FIG. 6.	Média aritmética anual da concentração de SO_2 nas quatro estações de monitoramento.....	53
FIG. 7.	Média aritmética mensal da concentração de SO_2 nas quatro estações de monitoramento.....	54
FIG. 8.	Mapa da localização das áreas de estudo no Estado do Rio Grande do Sul.....	55
FIG. 9.	Mapa da localização dos pontos de amostragem e fonte de emissão em Canoas.....	56
FIG. 10.	Mapa da localização dos pontos de amostragem em Porto Alegre.....	57

FIG. 11.	Ponto de amostragem localizado na Estação Rodoviária de Porto Alegre.....	58
FIG. 12.	Desenho esquemático da célula de permeação eletroquímica utilizada.....	59
FIG. 13.	Redução Potenciodinâmica da prata após contato com solução Na ₂ S 4M. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	60
FIG. 14.	Curva de redução da prata pura não exposta comparada com a curva de redução da prata exposta na região metropolitana da cidade.....	60
FIG. 15.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP1, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	61
FIG. 16.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP 1, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	61
FIG. 17.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP 1- determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	62
FIG. 18.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP 2, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	62
FIG. 19.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP 2, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	63
FIG. 20.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP 2, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	63
FIG. 21.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Rodoviária, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	64

FIG. 22.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Rodoviária, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	64
FIG. 23.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Rodoviária, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	65
FIG. 24.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Azenha, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	65
FIG. 25.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Azenha, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	66
FIG. 26.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Azenha, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	66
FIG. 27.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Salgado Filho, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	67
FIG. 28.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Salgado Filho, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	67
FIG. 29.	Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Salgado Filho, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log i \times E$	68
FIG. 30.	Retas de sulfetação para o sítio REFAP1- determinações de janeiro a março com início simultâneo.....	68
FIG. 31.	Retas de sulfetação para o sítio REFAP1- determinações de janeiro a março com início progressivo.....	69
FIG. 32.	Retas de sulfetação para o sítio REFAP1- determinações de abril a junho.....	70

FIG. 33.	Retas de sulfetação para o sítio REFAP2- determinações de janeiro a março com início simultâneo.....	70
FIG. 34.	Retas de sulfetação para o sítio REFAP2- determinações de janeiro a março com início progressivo.....	70
FIG. 35.	Retas de sulfetação para o sítio REFAP2- determinações de abril a junho.....	71
FIG. 36.	Retas de sulfetação para o sítio Rodoviária- determinações de janeiro a março com início simultâneo.....	71
FIG. 37.	Retas de sulfetação Retas de sulfetação para o sítio Rodoviária- determinações de janeiro a março com início progressivo.....	72
FIG. 38.	Retas de sulfetação para o sítio Rodoviária- determinações de abril a junho.....	72
FIG. 39.	Retas de sulfetação para o sítio Azenha- determinações de janeiro a março com início simultâneo.....	73
FIG. 40.	Retas de sulfetação para o sítio Azenha- determinações de janeiro a março com início progressivo.....	73
FIG. 41.	Retas de sulfetação para o sítio Azenha- determinações de abril a junho.....	74
FIG. 42.	Retas de sulfetação para o sítio Salgado Filho- determinações de janeiro a março com início simultâneo.....	74
FIG. 43.	Retas de sulfetação para o sítio Salgado Filho- determinações de janeiro a março com início progressivo.....	75
FIG. 44.	Retas de sulfetação para o sítio Salgado Filho- determinações de abril a junho.....	75
FIG. 45.	Análise de EDS sobre uma plaqueta de prata exposta no ponto de amostragem REFAP1.....	76
FIG. 46.	Análise de EDS sobre uma plaqueta de prata exposta no ponto de amostragem REFAP2.....	77

FIG. 47.	Taxa de sulfetação média de todo o período estudado (janeiro a junho de 1999).....	78
FIG. 48.	Concentração de SO ₂ determinada pelo método da Pararrosanilina durante os diversos meses de exposição das amostras de Ag na REFAP1.....	78
FIG. 49.	Concentração de SO ₂ determinada pelo método da Pararrosanilina durante os diversos meses de exposição das amostras de Ag na REFAP2.....	79
FIG. 50.	Concentração de SO ₂ determinada pelo método da Pararrosanilina durante os diversos meses de exposição das amostras de Ag na Estação Rodoviária de Porto Alegre.....	79
FIG. 51.	Comparação da taxa de sulfetação urbana com a umidade relativa (UR%) média no período de exposição e com dados obtidos em câmara climática com 1ppm de H ₂ S [23, 34].....	80
FIG. 52.	Comparação da taxa de sulfetação urbana com índice pluviométrico (mm) no período de exposição.....	80
FIG. 53.	Comparação da taxa de sulfetação pelo método coulométrico com a velocidade dos ventos.....	81
FIG. 54.	Comparação da taxa de sulfetação pelo método coulométrico com a temperatura média do período.....	81
FIG. 55.	Comparação da taxa de sulfetação pelo método coulométrico com a intensidade de tráfego nas Avenidas Azenha a Salgado Filho.....	82
FIG. 56.	Comparação entre as medidas de SO ₂ pelos métodos da Pararrosanilina e Coulométrico.....	82
FIG. 57.	Sulfeto de prata (Ag ₂ S) formado a partir da exposição a solução de Na ₂ S . 9H ₂ O.....	83
FIG. 58.	Sulfeto de prata (Ag ₂ S) formado sobre a amostra com 41 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem REFAP1.....	83
FIG. 59.	Sulfeto de prata (Ag ₂ S) formado sobre a amostra com 41 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem REFAP2.....	84

FIG. 60.	Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 40 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem Estação Rodoviária.....	84
FIG. 61.	Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 40 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem Av. Azenha.....	85
FIG. 62.	Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 40 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem Av. Salgado Filho.....	85

RELAÇÃO DE TABELAS

Tab. 1 Expressões para as retas de sulfetação por local e período.

SIMBOLOGIA

UR	umidade relativa
MP	material particulado
m	massa de Ag_2S formada por unidade de área da placa de prata
A	área sob a da curva $i \times E$
M	massa molar de Ag_2S
v	velocidade de varredura
zF	carga necessária para reduzir um mol de Ag_2S
E	potencial
i	densidade de corrente
r	coeficiente de correlação da reta
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
SCE	Saturated Calomel Electrode
NHE	Normal Hydrogen Scale
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
AES	Auger Electron Spectroscopy
Rx	Raios -x
DMAE	Departamento Municipal de Águas e Esgotos
CENECO	Centro de Ecologia da UFRGS
SMAM	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
8° DISME	Oitavo Distrito de Meteorologia
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualine
EPTC	Empresa Pública de Transportes de Circulação

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

URE Unidade Recuperadora de Enxofre

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um método prático, de baixo custo e eficiente para medir a concentração de dióxido de enxofre em atmosferas, urbanas ou nas proximidades de grandes indústrias. Para isso, estudos potenciodinâmicos foram realizados em placas de prata após sua exposição, no período de janeiro a junho de 1999, na região central de Porto Alegre-RS e em uma refinaria de petróleo. Esse monitoramento foi realizado com frequência semanal.

O método desenvolvido se baseia em ser constante a taxa de sulfetação da prata em atmosferas contendo H_2S e SO_2 . Devido à alta condutividade iônica do Ag_2S esta taxa não depende da espessura do produto de corrosão formado (Ag_2S).

As taxas de sulfetação da prata medidas foram comparadas com concentrações de SO_2 determinadas pelo método da pararrosanilina, atualmente utilizado no monitoramento de SO_2 em alguns dos locais aqui estudados. Os resultados obtidos mostraram existir uma boa correlação entre o método “coulométrico” e o método da “pararrosanilina” quando somente SO_2 está presente, como normalmente é esperado para atmosferas urbanas. Quando H_2S está também presente, como no caso das áreas industriais, a nova metodologia tende fortemente a superestimar derivados gasosos de enxofre.

ABSTRACT

The present work aimed to develop a practical, inexpensive and efficient method to measure atmospheric sulfur dioxide concentrations, in urban and in industrial environments. For this purpose electrochemical studies were accomplished on silver coupons after exposure during the first semester of 1999, in the city of Porto Alegre-RS and near an oil refinery plant. The exposure times and the averaged concentration periods were weekly divided.

The developed method is based on the constant tarnishing rate expected for Ag in H₂S and SO₂ containing atmospheres. Due to the high ionic conductivity of Ag₂S this rate do not depend on the thickness of the formed corrosion product (Ag₂S).

The obtained results of Ag- tarnishing rates were compared to the well established method of the pararosaniline, currently used for the determination of SO₂ in the same places here studied. A good correlation between the "coulometric" and the "pararosaniline" method was observed, when sulfur compounds are present only in the form of SO₂, as usually expected for urban environments. When H₂S is also present, as in the case of industrial areas, the new methodology tends strongly to overestimate the concentration of gaseous sulfur compounds.

1 INTRODUÇÃO

Compostos tais como o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂) e de enxofre (SO₂) estão frequentemente presentes em atmosferas urbanas. Na cidade de Porto Alegre, por exemplo, são lançadas diariamente 3,7 toneladas de SO₂ na região central e 7,4 toneladas em toda a região metropolitana [1].

O controle da emissão desses poluentes se faz necessário para que a cidade tenha melhor qualidade do ar. A principal fonte de dióxido de enxofre (SO₂) na área urbana é a queima de combustíveis (principalmente do óleo diesel), devido ao grande fluxo de veículos em determinadas regiões. Já na área industrial, parte do enxofre total encontrado no ar provém do sulfeto de hidrogênio (H₂S), sendo o restante decorrente da combustão em chaminés (SO₂). O SO₂ é responsável por causar danos aos pulmões, aumentando a incidência de doenças respiratórias, além de corroer materiais de construção, tanto metálicos, como cerâmicos.

Com o objetivo de desenvolver um método alternativo para o monitoramento da concentração de compostos de enxofre, decidiu-se estudar a sulfetação de um metal em atmosferas urbanas e compará-la com o método da pararrosanilina, atualmente utilizado para o monitoramento de SO₂ na cidade de Porto Alegre. Dentre os diferentes metais existentes, escolheu-se a prata porque para espessuras consideráveis do sulfeto formado, Acantita (β -Ag₂S), a prata ainda apresenta uma taxa de sulfetação constante, proporcional à concentração de H₂S e SO₂, não dependendo, portanto, do tempo de exposição. A prata é um bom condutor eletrônico e iônico e o produto de corrosão formado, insolúvel [2]. Sendo assim, é possível medir o efeito integrado de compostos de enxofre no ar, o que possibilita determinar coulometricamente a taxa de sulfetação da prata e, indiretamente, a concentração de compostos de enxofre na atmosfera.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Parâmetros Atmosféricos e a Corrosão dos Metais

Componentes atmosféricos que influenciam a corrosão metálica são tão variados quanto os tipos de metais [3]. Alguns desses componentes são claramente estabelecidos, incluindo o dióxido de enxofre, gases de enxofre reduzido e partículas de sal. O contato de tais componentes com a grande maioria dos metais é muitas vezes desastroso, pois podem causar danos irreparáveis aos materiais [3].

De acordo com estimativas recentes, a corrosão de metais custa aos Estados Unidos quase \$300 bilhões por ano. Estima-se que 40% do aço produzido naquele país tem que repor partes atacadas pela corrosão, causando um grande prejuízo às indústrias [4]. No Brasil, esses custos não foram ainda contabilizados, mas com certeza são também bastante alarmantes.

A prevenção da corrosão não envolve somente questões econômicas, mas tem também um impacto significativo na segurança e saúde da população. A corrosão por compostos agressivos da atmosfera tem causado colapso em pontes, gasodutos e oleodutos. Além do efeito corrosivo dos componentes gasosos da atmosfera, o qual afeta indiretamente a qualidade de vida da sociedade, existe o efeito direto, pois esses mesmos componentes agressivos também são poluentes, causando dano à saúde humana.

A umidade relativa (UR) é um dos fatores mais importantes no estudo da corrosão atmosférica dos metais. A taxa de corrosão pode ser uma função da UR. Payer e Chawla [5] relacionaram a presença de *clusters* de água com a alta taxa de corrosão observada no estágio inicial da sulfetação da prata (Ag) e do cobre (Cu). Amostras expostas a uma mistura gasosa com umidade relativa controlada apresentaram, após a exposição ao ambiente corrosivo, danos em sua superfície, sendo a morfologia e a taxa de crescimento do dano uma função do tempo de exposição da amostra [6, 7]. A adsorção de sais higroscópicos pode influenciar significativamente a quantidade de água acumulada em determinados pontos da superfície do metal, resultando na corrosão localizada deste [8].

A água não é adsorvida como um filme uniforme na superfície do metal, exposto a atmosferas úmidas, mas sim como *clusters* de moléculas de água. Estes levam à acumulação de volumes locais de água na superfície do metal, onde a água adsorvida apresenta a condição inicial para a corrosão atmosférica. Segundo Payer e Chawla [5], a água forma uma camada de oxihidróxido hidratado do metal. Ocorre a formação de *clusters* em umidades relativas médias e, para umidades elevadas, forma-se em um filme de água contínuo na superfície do metal. Os *clusters* de água podem efetivamente “limpar” poluentes atmosféricos, alcançando assim uma alta concentração iônica e grande condutividade. O *cluster* condensado fornece uma trilha de condução iônica entre regiões catódicas e anódicas dentro da célula de microcorrosão.

Elevadas taxas de corrosão são observadas em elevadas umidades, entretanto, há corrosão também a baixas umidades (20%UR). *Clusters* de água são apresentados na superfície de metais a umidades menores do que 40%, principalmente na presença de gases higroscópicos, como Cl_2 e HCl , que influenciam na quantidade de água adsorvida [9]. Isto quer dizer que não apenas a umidade é responsável pela corrosão, mas sim sua combinação com poluentes comumente encontrados na atmosfera, tais como: SO_2 , NO_2 , H_2S , O_3 , HCl , Cl_2 , e NH_4 . As diferenças nas taxas de corrosão, considerando-se as mesmas umidades relativas são atribuídas por Rice *et al.* [6] à influência na solubilidade dos poluentes.

A taxa de corrosão atmosférica mostrada na **Fig.1** está relacionada com a quantidade de água na superfície (geralmente um filme fino invisível que age como eletrólito em ambiente corrosivo) [9]. A baixas umidades, quando o filme úmido tem espessura menor do que uma monocamada, a corrosão procede pelo processo de corrosão seca, tal como a oxidação (**Fig.1-região I**). Em umidades mais elevadas, a espessura do filme aumenta formando uma camada contínua que assume o papel de um eletrólito. Neste caso, a taxa de corrosão aumenta (**Fig. 1-região II**), e em umidades ainda mais elevadas o filme se torna visível (**Fig. 1-regiões III e IV**), e o mecanismo muda novamente [9]. Metais usados para contato elétrico corroem pelo mecanismo de corrosão eletroquímica, (**Fig.1-região II**). A quantidade de água (H_2O) presente na superfície depende do tipo de metal e varia com a umidade relativa (UR), portanto, a umidade relativa tem papel relevante na taxa de corrosão. Além disso, os materiais também podem estar sujeitos a condensação a partir da adsorção física da água, como mostra a **Fig. 2**, em sítios na superfície sujeitos ao efeito capilar, tais como : frestas, porosidades, contato partícula-superfície e material particulado (sujeira) que se deposita sobre o metal, permitindo assim, a condensação de água em umidades inferiores a 100%.

Gases orgânicos contendo enxofre e cloretos são bastante utilizados como pesticidas e fungicidas, podendo aumentar a corrosão de metais na presença de elevadas umidades. Por outro lado, gases provenientes de atividades industriais como o Cl_2 e o HCl aceleram a corrosão do Ni , Co e Ag e degradam superfícies expostas sob a ação do sol [3]. Os níveis típicos de Cl_2 e HCl em ambientes urbanos são $0,1$ a $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($34,5$ a 3.353ppt) [10]. Fontes antropogênicas destes gases são a incineração de sintéticos, queima de combustíveis fósseis, tratamento de água, além, do já citado uso de inseticidas. Poluentes atmosféricos, como H_2S são encontrados com maior frequência em ambientes industriais. Apresentam baixa reatividade com muitos metais como o cobalto, níquel e ferro [10], sendo o cobre e a prata uma exceção, pois estes se mostram sensíveis à corrosão pelo sulfeto de hidrogênio (H_2S), principalmente em presença de ozônio (O_3) que aumenta a taxa de oxidação de H_2S e resulta em um aumento da concentração do S livre. Concentrações urbanas típicas de O_3 estão na faixa de 10 a $115\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5.094 a 5.858ppt) e H_2S em torno de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ (717ppt) [10]. Por outro lado, Graedel et al. [11] relatam que em áreas urbanas e industriais a concentração de H_2S média está entre 15 e 5000ppt e que a concentração de sulfetos orgânicos, como por exemplo, o dimetilsulfeto fica entre de 42 e 62ppt . Ao contrário de muitos poluentes, concentrações de espécies de sulfetos orgânicos são, indubitavelmente, muito mais elevadas em ambientes fechados, como resultado de cozimentos e metabolismo humano, do que na troposfera [10].

Zhu *et al.* [12] estudaram a corrosão de metais como aço carbono, zinco puro e vários tipos comerciais de aço galvanizado em alojamentos de animais, pois existe uma fonte de corrosão potencial nestes locais, incluindo umidade, gases poluentes, partículas e microorganismos. Estes fatores combinados aceleram significativamente a deterioração de metais nestes locais, sendo suas taxas de corrosão comparáveis, no mínimo, com a severa atmosfera de uma cidade ou com a atmosfera de indústrias químicas.

Em áreas urbanas encontram-se elevadas concentrações de SO_2 , devido à queima de combustíveis fósseis, a taxa de corrosão da prata e do cobre entre outros metais é afetada por este composto de enxofre, que é facilmente solúvel em água e reage com ela para formar ácidos sulfurosos [10, 13]. Thourmas e Potts [14] verificaram que metais como cobre e prata, quando submetidos à sulfetação por SO_2 formam sulfetos ou uma mistura de sulfetos e óxidos. Outro poluente bastante encontrado em atmosferas urbanas é o dióxido de nitrogênio (NO_2), resultante da oxidação do óxido de nitrogênio (NO). RICE *et al.* [10] verificaram que o NO_2

exerce baixa influência na taxa de corrosão dos metais. Isso se deve à baixa solubilidade em água do NO_2 e ao fato do HNO_2 ser um ácido fraco. Logo, a corrosão atmosférica da prata diminui quando o principal poluente passa do H_2S para o NO_2 . Concentrações típicas de NO_2 em centros urbanos são de $44\mu\text{g}/\text{m}^3$ (23.392ppt) [10]. Ao contrário do NO_2 , a amônia (NH_3), originária de atividades antropogênicas e fontes naturais, possui elevada solubilidade em água, e apresenta concentrações típicas de 6 a $12\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8.695 a 17.391ppt) em áreas urbanas. As taxas de corrosão atmosférica dos metais prata e cobalto são aumentadas com o aumento da concentração de NH_3 . Por outro lado, esse aumento na concentração de NH_3 inibe a corrosão atmosférica do níquel e do cobre, pois os produtos dessa corrosão promovem a redução da oxidação pela limitação de cátions e/ou fluxo ânions [3].

Além dos gases emitidos diariamente em nossa atmosfera, material particulado tem papel fundamental na corrosão atmosférica dos metais, pois pode fixar-se sobre a superfície daqueles, e com isso aumentar a quantidade de água local, induzindo a um aumento na resistência elétrica, provocada pela corrosão de contatos elétricos [3]. No entanto, Campbell e Thomas [15] verificaram que a taxa de sulfetação da prata não é afetada ou pouco aumenta pela remoção da sujeira, sendo levemente aumentada no período do inverno e não afetada no período do verão. Por outro lado, a taxa de sulfetação do latão é afetada pela presença de material particulado. Sinclair e Psota-Kelty [16], determinaram a velocidade de deposição de substâncias iônicas transportadas pelo ar e a concentração de partículas acumuladas na superfície de equipamentos eletrônicos, nas cidades de Newark e Neenah. Os pesquisadores verificaram que a taxa de deposição de partículas de sulfato associadas com partículas finas se situa no intervalo de 0,002-0,010 e 0,0002-0,004cm/s, estando a concentração de partículas na superfície entre 0,83-1,08 e 0,73-0,81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (221-275 e 185-206ppt), nas duas cidades do referido estudo, respectivamente. As variações da acumulação na superfície foram atribuídas às correntes de ar e não à concentração de partículas. As partículas são provenientes de fontes industriais, combustíveis fósseis e fontes naturais e têm uma concentração média de aproximadamente 61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em atmosferas urbanas [3].

As emissões atmosféricas de gases e partículas, entretanto, não são os únicos fatores que têm influência sobre a cinética de corrosão. Burda [17] estudou, por exemplo, a relação entre as propriedades dos materiais, tais como massa, capacidade de calor, condutividade e calor específico, e os parâmetros atmosféricos, como temperatura e umidade relativa, na

condensação de água sobre o aço, alumínio, cobre e superfícies condutoras. O autor verificou que as maiores taxas de corrosão se deram sob intensa condensação causada por diferença de temperatura entre os metais e o ambiente, sendo observadas nas maiores massas de metal as mais elevadas taxas de corrosão. Além disso, a cinética de corrosão atmosférica e a taxa de condensação se mostraram fortemente dependentes da capacidade calorífica do substrato, mas não da condutividade.

Sharma [18], estudando a corrosão atmosférica de metais e ligas para contato elétrico, verificou que o cobre e o níquel apresentam taxas parabólicas de crescimento de produtos de corrosão, enquanto que a prata demonstra uma taxa de sulfetação linear, com pouca dependência da temperatura. Possíveis explicações para o fato de a taxa de sulfetação não depender da temperatura podem ser dadas através da redução da solubilidade dos gases dissolvidos no filme de água adsorvida na superfície do metal com o aumento da temperatura [19]. Outro fator pode ser a pequena energia de ativação, resultando em uma baixa dependência da taxa de sulfetação com a temperatura, sendo que também a quantidade de água adsorvida na superfície poderia diminuir com o aumento da temperatura. Franey *et al.* [20], no entanto, constataram que a taxa de sulfetação sofria forte influência da temperatura, sendo o filme de água médio formado sobre a prata, dentro do intervalo de temperaturas entre 20 e 40°C, de pequena espessura e, a partir desta temperatura até aproximadamente 80°C, a dependência com a temperatura da reação de sulfetação tornava-se uma característica dominante, como tem sido visto em estudos de sulfetação da prata a elevadas temperaturas [20].

Forslund e Leigraf [21], através de medidas de ganho de peso, mapearam a corrosão atmosférica de uma planta industrial para a fabricação de papéis e tecidos. Esse tipo de fábrica emite elevadas concentrações diárias de H₂S, SO₂, ClO₂, Cl₂, mercaptanos e peróxidos. Os autores verificaram, através dos metais prata e cobre, que não houve nenhuma variação sazonal estatisticamente significativa para o ganho de peso. A contaminação por partículas não foi a maior razão para a corrosão desses metais, ao contrário dos níveis de H₂S, que se mostraram os grandes responsáveis pelo ganho de peso de ambos os metais, sendo as elevadas variações locais na concentração deste gás decorrentes da exaustão de poluentes e das condições do vento. Entretanto, Mansfeld e Vijayakumar [22], ao estudarem a corrosão atmosférica de amostras de aço galvanizado, níquel, tinta látex e concreto, no sul da Califórnia, verificaram uma elevada variação sazonal nas taxas de corrosão do aço e do níquel, sendo os meses de

inverno, com maior ocorrência de chuvas, os períodos em que os valores das taxas de corrosão se mostraram mais baixos. Aparentemente, a chuva tem o efeito de “limpar” mais a atmosfera do que o de auxiliar na corrosão; assim, taxas de corrosão elevadas durante o inverno só poderão ser observadas quando concentrações de SO_2 alcançarem seu valor máximo [22].

2.2 Viabilidade da Prata como Sensor no Monitoramento da Poluição Atmosférica

Muitos metais, tais como cobre, prata, níquel, ferro, cobalto, alumínio, chumbo e suas respectivas ligas, têm sido objeto de estudos de corrosão atmosférica frente a vários gases poluentes ou misturas de gases (SO_2 , NO_2 , Cl_2 , HCl , H_2S e O_3), os quais são geralmente encontrados em nossa atmosfera. Esses gases atuam sinergicamente com a umidade do ar na corrosão e sulfetação dos materiais.

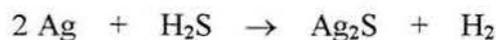
O dióxido de enxofre (SO_2), um dos gases mais abundantes na atmosfera, e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) são os principais causadores da corrosão dos metais, e, sendo a prata largamente utilizada para compor ligas de materiais para contato elétrico [10], fabricação de jóias e próteses dentárias, este metal está constantemente sujeito à corrosão pela sua sulfetação tanto pela atmosfera, que contém água e poluentes, quanto pela saliva humana, através de compostos de enxofre (Tiuréia) nela contidos [23].

A prata é um bom condutor iônico, por isso apresenta uma taxa de sulfetação constante, proporcional à concentração de H_2S e SO_2 , não dependendo do tempo de exposição. Sendo assim, é possível monitorar o efeito integrado de compostos de enxofre no ar, pela determinação da taxa de sulfetação da prata, o que possibilita identificar regiões de maior concentração de gases poluentes na cidade. Como o Ag_2S é insolúvel e bom condutor elétrico é possível determinar a taxa de sulfetação atmosférica pela posterior redução coulométrica do filme de Ag_2S formado. Essas propriedades garantem que todo o Ag_2S formado seja reduzido na coulometria, não havendo perdas para a solução nem a permanência de sulfetos na superfície da prata ainda após a coulometria.

2.2.1 Corrosão atmosférica da prata e suas ligas

A formação de compostos de enxofre e prata tem chamado a atenção de diversos pesquisadores [3, 8 e 9], pois dentre os diferentes metais existentes, a prata e suas ligas têm algumas características próprias que possibilitam estudá-las frente a esses compostos. Gases reduzidos de enxofre, que incluem H_2S , vapor de enxofre e mercaptanos influenciam significativamente a corrosão do cobre e prata, bem como aceleram a corrosão por fresta do aço [3]. No estágio inicial da sulfetação da prata forma-se uma camada contínua e homogênea de Ag_2S sobre o metal. Após a formação do filme contínuo inicial ($t=800\text{h}$ para 1ppm de H_2S , ou seja, $1393\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou $1.000.000\text{ppt}$ de H_2S) [23], com maior taxa de sulfetação, cresce em uma segunda etapa um filme colunar, constituído de agulhas de Ag_2S , conhecido por *whiskers*. Nessa segunda etapa, a velocidade de sulfetação é menor e permanece constante para camadas de sulfeto com espessura de até $1\mu\text{m}$ [23]. A taxa de crescimento de sulfeto depende da concentração de gases de enxofre. Se o poluente for o H_2S , agente sulfetante mais comum, a reação só ocorrerá na presença de oxigênio (O_2) e vapor d'água [24]. Em atmosferas úmidas de 10% de H_2S , taxas de crescimento muito maiores do que $10\text{nm}/\text{h}$ de Ag_2S sobre a prata pura podem ser obtidas [24].

Na sulfetação por H_2S as moléculas facilmente se dissolvem na água do filme superficial atmosférico e se dissociam. Devido a esta solubilidade, a água absorve o H_2S e o torna facilmente disponível para o metal. A absorção do H_2S só pode ocorrer quando a água está na fase líquida sobre a superfície metálica. Esta condição parece oferecer uma razoável explicação para o aumento da taxa de sulfetação, quando a água adsorvida no substrato alcança a espessura de várias monocamadas [25]. Já que água tende a estar presente em *clusters* ou gotículas, o volume dentro do qual as moléculas são absorvidas será maior do que o sugerido pela espessura de uma monocamada. A camada de água sobre a prata é fracamente ácida por causa do dióxido de carbono (CO_2) dissolvido na atmosfera. Para essas condições o H_2S irá estar predominantemente na forma molecular. A estequiometria total para a reação de sulfetação da prata é:



Ions prata difundem através do cristal de Ag_2S para o topo e são sulfetados pelo sulfeto dissolvido no filme de água [26]. Mesmo após a formação de milhares de monocamadas de

Ag_2S a taxa de sulfetação da prata permanece constante. Isto é coerente com a alta mobilidade de Ag^+ no filme de sulfeto (Ag_2S), não sendo este produto um impedimento para a formação de maiores quantidades de sulfeto de prata, ao contrário de outros metais, para os quais o transporte de massa através do sulfeto formado limita a taxa de sulfetação [27].

Pope *et al.* [28], estudando a taxa de sulfetação da prata em 1ppm de H_2S (ou seja, $1393\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou 1.000.000ppt de H_2S) em ar seco, com uma contaminação máxima de ferro na superfície na ordem de $150\text{ng}/\text{cm}^2$, verificaram que esta é aumentada em até 75 vezes quando comparada com a taxa de sulfetação da prata pura. A partir desta concentração limite de ferro, segundo Pope *et al.* [28], um pequeno aumento causa uma queda na taxa. Isto mostra que o ferro catalisa a dissociação do H_2S , sendo o passo controlador da sulfetação a reação na superfície [8], ao contrário do enxofre gasoso, onde a taxa de sulfetação é determinada pela difusão através do filme de sulfeto. A queda na taxa de sulfetação pode ser interpretada em termos de crescimento de cristais, pois os locais da prata, os quais podem ativamente incorporar enxofre são ocupados por pequenos cristais de ferro e quando esta quantidade de ferro aumenta estes cristais crescem e alcançam um tamanho suficientemente grande para bloquear os locais de sulfetos ativos.

Muitos pesquisadores estudam a sulfetação de metais em atmosferas contendo vapores de enxofre, [8, 23, 24]. No entanto, mercaptanos, sulfetos, dissulfetos, OCS e SO_2 são as espécies sulfetantes mais amplamente encontradas na atmosfera como resultado de processos naturais e atividades antropogênicas. Os produtos de corrosão formados sobre a prata exposta ao ar livre são geralmente sulfeto, cloreto, hidróxido e nitrato de prata [3]. Reagor e Sinclair [29] têm relatado que mercaptanos não sulfetam a prata, enquanto que trabalhos realizados em laboratório indicam que atmosferas geradas por sulfetos orgânicos e dissulfetos rapidamente sulfetam a prata, principalmente em presença de luz, pois esta atua como catalisador do processo de sulfetação [30]. Sinclair [31] estudou a formação de filmes de sulfetos sobre a prata a partir de vapores gerados por compostos de enxofre orgânico (dimetilsulfeto). Estas atmosferas rapidamente sulfetavam o metal, sendo o comprimento da cadeia de enxofre e a intensidade de luz U.V de comprimento de onda maior do que 2900Å os maiores responsáveis pelo aumento da taxa.

Mais recentemente, Franey *et al.* [20] verificaram que o OCS (sulfeto de carbonila), maior constituinte natural da atmosfera que contém enxofre, sulfeta a prata em elevadas umidades. Resultante de processos naturais, sua concentração varia de 430 a 570 ppt, tanto para áreas industriais quanto urbanas [31]. A hidrólise do OCS é conhecida por dar H₂S como produto, embora a presença de oxigênio dissolvido reduza o H₂S produzido pela molécula de OCS para 50% do valor esperado [25]. Segundo Graedel *et al.* [25], a formação de Ag₂S a partir de OCS se dá através da quebra da ligação C=S da molécula produzindo o CO, que é pouco absorvido sobre a prata, cobre e superfícies oxidadas, e assim escapa para a atmosfera. O produto final é o sulfeto de prata, Ag₂S, cuja taxa de formação é limitada pelo fornecimento de gases sulfurosos para baixos e moderados tempos de exposições. Outros estudos relacionados com a sulfetação da prata a partir do H₂S e OCS em umidades relativas constantes demonstraram que um aumento na taxa de sulfetação ocorre com a elevação da temperatura por uma reação de sulfetação independente da água e com forte dependência da temperatura [20]. Em 3,5ppm (3.500.00ppt) as taxas de sulfetação dos gases agressivos H₂S e OCS são similares, sendo, portanto, o transporte para a superfície o passo controlador [25]. Essa constatação não explica, no entanto, a influência da umidade relativa [23].

Diferentemente da sulfetação por H₂S e OCS, a sulfetação da prata por SO₂ ou CS₂ em concentrações equivalentes, é um processo muito mais lento, sendo estas no mínimo uma ordem de magnitude menor [20]. Os resultados mostram que os efeitos do SO₂ não são grandes e que os de CS₂ podem ser negligenciados. A reação da prata com o SO₂ forma o sulfeto Acantita, β-Ag₂S. O óxido de prata, não é termodinamicamente estável ($\Delta G^\circ = +57\text{kcal/mol}$), entretanto a produção de sulfato é possível ($\Delta G^\circ = -4\text{kcal/mol}$). Esta baixa reatividade da prata com SO₂ está de acordo com a sua resistência ao (ácido sulfúrico) H₂SO₄ diluído. Potinecke [32], estudando o comportamento dos contatos de superfície da prata (Ag) e ligas AgPd e AgCu em atmosferas corrosivas contendo simultaneamente H₂S, SO₂ e NO₂, verificou que um aumento na concentração de SO₂ diminui a taxa de aumento da resistência elétrica dos contatos de prata, enquanto que um aumento no teor compostos como (dióxido de nitrogênio) NO₂ e (sulfeto de hidrogênio) H₂S produz uma elevação na taxa de aumento da resistência elétrica. Além disso, foi estabelecido, por investigação de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), que a espessura das camadas de sulfeto formados após exposição em uma atmosfera com 4ppm (4.000.000ppt) de SO₂ eram muito mais finas do que aquelas formados a 1ppm (1.000.000ppt). Em outras palavras, o SO₂ inibe a atuação do H₂S.

Alguns autores sustentam que a sulfetação não ocorre na ausência de umidade, e. g. [5, 18]. Graedel *et al.* [25], relataram uma dependência positiva da umidade com a taxa de sulfetação da prata, sendo esta fortemente aumentada para valores maiores do que 70%. Reagor e Sinclair [29] constataram, entretanto, que a taxa média de formação de Ag_2S é bem menos dependente da umidade relativa, principalmente em ambientes fechados, do que tem sido observado em testes de laboratório com H_2S . Rice *et al.* [10] também discutiram a falta de dependência da umidade relativa para finos filmes de prata a baixas concentrações do agente sulfetante. Diferentemente de outros metais, como, por exemplo, o cobre, as taxas de corrosão da prata em ambientes fechados e ao ar livre são similares. Tal similaridade se deve ao fato de a taxa de corrosão deste metal ser pouco dependente ou independente da umidade [3].

Na literatura existem citações contraditórias para a lei de sulfetação da prata: taxas de crescimento parabólica [3, 8], cúbica [33] e linear [34] têm sido relatadas para a formação da camada de sulfeto de prata (Ag_2S). No entanto, em acordo com a alta mobilidade iônica do cátion Ag^+ no Ag_2S , a lei linear é mais aceita. Sharma [18], demonstrou que a taxa de sulfetação da prata era linear e que esta corroía a uma razão de 30 a 35 $\text{Å}^2/\text{mês}$.

Sharma [18] e Dick [34] demonstraram que para a concentração de H_2S de 1ppm [34] e para ambiente industrial [18] com umidades relativas entre 70 e 90% [34] e 80% [18] a taxa de sulfetação da prata é linear até a espessura de no mínimo $1\mu\text{m}$ [34]. Apenas nas primeiras horas uma taxa superior e não linear é observada. Dick [34] afirmou que a taxa de sulfetação da prata é constante para tempos de exposição inferiores a 800 horas. Segundo Franey *et al.* [20], a difusão na fase gás é o passo controlador, exceto para tempos moderados de exposição, em que a taxa de reação na superfície controla a taxa de sulfetação. Se o filme de Ag_2S formado sobre a superfície da prata fosse contínuo em uma reação limitada pela difusão, a taxa de crescimento deveria ser parabólica. Entretanto, a camada de sulfeto formada é altamente descontínua e não se adapta a esse modelo.

Trabalhos similares [35, 36] mostraram que há linearidade na taxa de sulfetação da prata, indicando que o processo é controlado pela reação de superfície e não pela difusão do Ag^+ no Ag_2S , sendo este o passo controlador do processo somente a partir de taxas de aproximadamente $10\text{Å}^2/\text{h}$ [29]. Para as ligas de AgAu , após a formação de cerca de 5nm de espessura de filme de sulfeto, a lei passa de linear para uma lei aproximadamente parabólica,

sendo observada na sulfetação atmosférica dessas ligas, em 1ppm de H_2S , a formação de sulfetos adicionais mistos, tais como $AgAuS$ e Ag_3AuS_2 [23].

O sulfeto de prata (Ag_2S) apresenta condutividade iônica elevada, sendo que 80% desta surge da elevada mobilidade dos íons Ag^+ . Devido a essa mobilidade o Ag_2S pode crescer até 2mm sobre isolantes, sendo a sulfetação da prata causa freqüente de curtos em placas de circuito integrado. A taxa de sulfetação deixa de ser linear para elevadas concentrações de H_2S , ou seja, para grandes tempos de exposição. Franey *et al.* [20] verificaram que o estágio inicial da sulfetação da prata por sulfeto de hidrogênio (H_2S) envolve rápido ataque deste em locais com defeitos na superfície. A formação do produto corrosivo Ag_2S vai diminuindo, pois a difusão da prata para a superfície do metal diminui com o passar do tempo. Os resultados mostraram que a fração de moléculas de H_2S que bate na superfície e é incorporada no filme de sulfeto reduz de aproximadamente $3 \cdot 10^{-6}$ (em $t=5min.$) para $1 \cdot 10^{-6}$ (em 500h). Kovacs [37], estudando a formação de sulfeto sobre filmes de prata evaporados em ar ambiente, constatou que a formação da camada de Ag_2S sobre a prata crescia aproximadamente 5 nm por semana, sendo a incorporação de sulfetos bem mais lenta do que em atmosferas controladas por poluentes agressivos, como por exemplo o H_2S . Segundo Franey *et al.* [20], após a formação de aproximadamente 10 monocamadas de Ag_2S , há uma redução na taxa de sulfetação, fato este também observado por Dick [23, 34]. Outros pesquisadores deram a isso o nome de “barreiras corrosivas”, sendo este o ponto em que as barreiras de Ag_2S coalescem dentro do filme de sulfeto, impedindo a difusão dos íons Ag^+ retardando assim, a formação do filme sobre o metal.

A camada espessa de Ag_2S dificulta o transporte de reagentes (Ag^+) para a superfície do sulfeto para este reagir com o SO_2 ou H_2S , sendo que o controle agora é feito por difusão [24]. Quando a espessura média de Ag_2S é cerca de $160A^\circ$, ocorre a formação de agulhas, e a taxa aumenta repentinamente, pois as agulhas fornecem canais de fácil difusão para os reagentes através da camada de sulfeto espessa [33].

Taxas de crescimento linear são bastante acentuadas quando condições para mecanismo de corrosão eletrolítica são mantidas, como, por exemplo, pela presença de um sal higroscópico ($NaCl$) na superfície do metal e pela umidade relativa suficientemente alta. Dick [23] verificou, através de método coulométrico, que a prata a 70%UR apresentava uma taxa de sulfetação de

0,14nm/h, a 80% de 0,15nm/h e que a 90% essa taxa aumentava para 0,19nm/h. O mesmo foi verificado para as ligas AgAu10 e AgAu20, que apresentavam uma taxa de sulfetação para 70%UR de 0,07nm/h e 0,04nm/h, respectivamente. A 80%UR uma taxa de sulfetação de apenas 0,04nm/h foi observada para ambas ligas, e a 90% essas taxas passaram a 0,16 e 0,12nm/h. A taxa de crescimento de sulfeto é inicialmente constante nesse metal, tornando-se menor com o maior conteúdo de ouro da liga e com a redução da umidade relativa.

A incorporação de certa quantidade de átomos de material menos corrosivo do que a prata pode aumentar a resistência à corrosão do sistema proveniente de ambientes agressivos. Wronkowska e Wronkowski [38] verificaram que a presença de pequena quantidade de estanho (Sn) reduzia a susceptibilidade à corrosão atmosférica da superfície Ag-Sn, sendo essa redução da corrosão um resultado da difusão dos átomos de estanho para a superfície, o qual formaria uma camada protetora compacta que bloqueia o processo de sulfetação.

Ligas de prata originam produtos de corrosão que refletem o mais reativo dos metais da liga. A liga Ag90Cu10, por exemplo, tem como principal produto de corrosão, em atmosfera de enxofre, o Cu_2S , provando que a taxa de sulfetação do cobre é maior, no mínimo, em uma ordem de magnitude do que a da prata. Quando a prata é ligada com ouro, o principal produto de corrosão é o Ag_2S , mas sulfetos mistos são também formados [23, 34]. A camada de produtos de corrosão sobre a liga Ag-Zn contém Ag_2S , ZnO e ZnS. Assim como as ligas de Ag-Zn, as ligas de Ag-Pd produzem Ag_2S e também $PdCl_2$ ou $AgCl$ em ambientes ricos em cloro [39].

Schiff e Becker [7], estudando a sulfetação da prata e das ligas AgPd e AgAu, frente aos gases agressivos SO_2 e H_2S , além da mistura $H_2S-SO_2-NO_2$, observaram que o SO_2 não provocou mudanças na aparência do metal nem na resistência ao contato elétrico. Já o H_2S provocou alterações tanto na prata quanto em suas ligas, ocasionando a formação de camadas de sulfeto escuras com elevada resistência ao contato elétrico, sendo a liga Ag30Pd, que é resistente à sulfetação em atmosferas com H_2S , fortemente atacada quando em contato com a mistura ($H_2S-SO_2-NO_2$). Além disso, o autor constatou que essa liga é resistente à sulfetação apenas para certos níveis de H_2S , mas não em atmosfera contendo grandes quantidades de sais higroscópicos. Resultados similares são relatados por Graedel [39]. Borchert *et al.* [40] mostraram que placas de prata, quando submetidas à sulfetação em misturas H_2S-NO_2 , apresentam um efeito sinérgico da corrosão de aproximadamente cinco vezes o efeito esperado.

Courty *et al.* [30] observaram, através de análises por AES (Auger Electron Spectroscopy) e de teste coulométrico, que a liga AuAgCu apresentava sulfetação seletiva do cobre e da prata, sendo a formação da camada de sulfetos seguida por uma lei de crescimento linear. Em testes de pequena duração (0,5 a 5 horas), essas camadas eram compostas, principalmente, de Ag_2S , CuS e de Cu_2S ou compostos próximos desta estequiometria. No entanto, para longas exposições, análises de RX indicaram a presença de outros sulfetos.

A sulfetação de liga de prata é considerada um caso de corrosão seletiva, com a formação de agulhas de Ag_2S , as quais crescem sob atmosferas secas de enxofre a temperatura ambiente [18]. Na prata pura, os cristais maiores de sulfetos, identificados por difração de elétrons como Acantita ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$), com hábito cristalino monoclinico, estão dispersos homogeneamente na superfície [23]. A Acantita apresenta direção alongada e superfície amplamente expandida, sendo [100] e (001), respectivamente [26]. A nucleação inicial do Ag_2S se dá preferencialmente nos contornos de grão e em defeitos na superfície, como as falhas de empilhamento decorrentes, principalmente, de recozimentos [34]. Na fase inicial a nucleação é tão intensa, que ocorre recobrimento quase total da superfície da prata com sulfetos com diâmetro médio de 30nm, antes da formação de partículas maiores [34]. Em uma fase posterior a velocidade de sulfetação é menor e permanece para camadas de sulfeto de até 1 μm [23]. Os cristais de Ag_2S crescem na forma de agulhas, sendo o ponto de crescimento o topo do cristal, com forma de crescimento final dendrítica a elevadas temperaturas e/ou longos tempos de crescimento. Para temperaturas maiores do que 40°C, ramificações com direções de [310] ou [410] ocorrem, e o crescimento alongado é rapidamente saturado [26]. Os produtos de corrosão observados são Ag_2S além de Ag_2O e Ag_2SO_4 [23, 34].

A **Fig. 3** mostra o diagrama esquemático do mecanismo e da taxa de crescimento de um *whisker* de Ag_2S , onde a superfície do metal prata é sulfetada e um fino filme de Ag_2S se forma. Cristais de Ag_2S são formados em locais preferenciais sobre a superfície, devido à difusão dos íons Ag^+ através do filme de Ag_2S e da superfície desorganizada. Forma-se, então, uma multicamada de enxofre adsorvido. Como resultado, a forma de crescimento torna-se colunar ou em agulhas, sendo a taxa de crescimento, de cada agulha, inversamente proporcional ao seu comprimento [26]. O crescimento de agulhas ocorre pois, a concentração de excesso de íons Ag^+ é mantida em um valor constante (C_0) na interface $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ e é considerada por ser zero na interface $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}_{\text{adsorvido}}$, já que a sulfetação continua constante.

Longas exposições, porém, produzem pequenas quantidades de um segundo componente, que pode ser Ag_2SO_4 (sulfato de prata) [20, 42]. Além disso, em atmosferas específicas é possível a formação de AgCl [39].

Reagor e Sinclair [29], usando 2% H_2S , notaram que o aparecimento de agulhas ocorreu simultaneamente com um repentino aumento da taxa de reação. Bennet e Fischmeister [24, 33], mostraram que agulhas se formam a elevadas concentrações de H_2S , pois o filme formado cria avenidas para fácil disponibilidade da prata. Para ambientes fechados, nos quais a quantidade do agente sulfetante limita o crescimento dessas agulhas, estas formam-se menos provavelmente e, quando ocorrem, se dão preferencialmente nas extremidades. Outros estudos, porém, têm documentado não apenas o crescimento de *whiskers* (agulhas), mas também o crescimento de outras formas de cristais, como dendritas, ou plaquetas.

Ao contrário de muitos metais, a prata a baixas umidades não forma quantidade significativa de óxido em sua superfície em pressão e temperatura ambientes [39]. Sob condições úmidas, o Ag_2O é estável somente em uma estreita região (**Fig. 4**), a pH elevado e na presença de oxidantes fortes. A **Fig.5** apresenta o diagrama potencial vs pH para a corrosão atmosférica da prata, onde podemos observar o grande campo de estabilidade existente para a Ag , Ag_2S e AgCl . Já que a maior parte da água exposta ao ar e sujeira terão um potencial redox de poucos décimos de Volt e um pH entre 2 e 6, a prata e seu sulfeto são considerados as espécies predominantes sobre a sua superfície. Sob condições extremamente oxidantes, AgCl pode ser encontrado também, sendo que as seguintes fases não apresentam campos de estabilidade significativos: Ag_2CO_3 , Ag_2SO_4 ou Ag_2O .

2.3. Corrosão Atmosférica de Outros Metais

2.3.1 Corrosão atmosférica do cobre

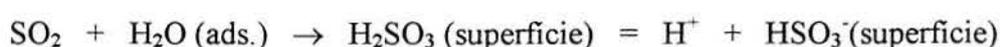
O estudo da corrosão atmosférica de metais tem crescido desde a descoberta de que o OCS, encontrado na atmosfera, sulfetava o Cu, ligas de Cu e Ag.

Graedel *et al.* [25] verificaram uma forte dependência da umidade em relação à sulfetação do cobre frente aos principais corrodentes atmosféricos, H_2S e OCS. A elevadas

umidades relativas, o filme de sulfeto que cresce sobre o cobre, o Cu_2S , é mais espesso do que aquele formado a baixas umidades. Fica claro que a água está envolvida no processo de sulfetação deste metal, ocorrendo o início da sulfetação sobre a camada de óxido cuproso de aproximadamente 4nm de espessura. Alguns autores afirmam que a taxa de sulfetação do cobre pode ser aumentada por mais de uma ordem de magnitude quando a umidade for aumentada de 0 para 100%. Sharma [18], trabalhando em concentrações mais baixas, confirma esses resultados. Graedel *et al.* [25] obtiveram resultados similares usando um teste envolvendo gases corrosivos como o SO_2 , H_2S , O_3 , HCl e Cl_2 . Entretanto, Rice *et al.* [3] concorda com Graedel *et al.* [25] quanto à influência dos gases SO_2 , H_2S e O_3 na corrosão do cobre, mas afirma que o NO_2 , Cl_2 e NH_3 não apresentam influência na taxa de corrosão desse metal.

A exposição do cobre ao SO_2 produz, inicialmente, Cu_2O e pequenas quantidades de sulfeto [43, 44]. Semelhante ao caso da prata apresentado por Potinecke [32], no cobre a espessura das camadas de sulfeto formados após exposição em uma atmosfera com 75ppb (75.000ppt) de SO_2 eram muito mais finas do que aquelas produzidas por 50ppb (50.000ppt) de H_2S [43, 44], embora o SO_2 também tenha o poder de aumentar a taxa de sulfetação do cobre a elevadas umidades relativas [10]. Muller [41] confirma os efeitos corrosivos dominantes do H_2S .

Rice *et al.* [10] propõem que o SO_2 controla o pH na superfície e, portanto, a dissolução do óxido se dá através da seguinte reação :



Os ácidos sulfurosos são as espécies ácidas dominantes na superfície porque esses são formados apenas pela reação com uma molécula de H_2O . Rice *et al.* [10] propuseram que o SO_2 aumenta a taxa de sulfetação pela despolarização da região catódica da superfície.

A reação apresentada acima descreve bem a acidificação dos metais cobalto e níquel; entretanto, para o cobre a reação é mais complexa. O cobre é claramente menos sensível às mudanças na concentração de SO_2 . Uma possível explicação para isso é que o cobre cataliza a formação do ácido sulfúrico, como mostra a reação a seguir:



A taxa de corrosão do Cu é controlada pela dissolução do CuO_2 , a qual aumenta com a diminuição do pH.

Rice *et al.* e Sharma [3, 18], analisando a corrosão atmosférica do cobre em compostos de enxofre, observaram que havia um decréscimo na taxa de corrosão com o aumento do tempo de exposição, caracterizando uma cinética de corrosão parabólica. Já as ligas Ag-Cu corroem mais lentamente em atmosferas com sulfetos do que o cobre puro, além de não apresentarem cinética de corrosão parabólica [45]. Os produtos da corrosão do cobre tendem a promover a inibição de sua oxidação pela limitação do transporte do cátion e/ou do ânion. Campbell e Thomas [15] observaram um comportamento similar desse metal. O cobre, assim como o níquel, corrói cem vezes mais rápido ao ar livre do que em ambientes fechados. Os produtos de corrosão para ambos os locais são similares, configurando-se de complexas combinações de hidróxido de cobre, cloretos, sulfatos e carbonatos, além de nitratos [3].

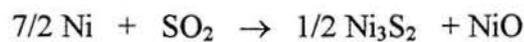
Fukushima *et al.* [46] estudaram a corrosão, em ambientes fechados, do cobre e da prata a partir de poluentes atmosféricos como o SO_2 , $\text{Cl}^-(\text{sólido})$, $\text{Cl}^-(\text{gás})$, NO_2 e S^{2-} . Os autores verificaram, através da análise da superfície por EDS, que o cobre esporadicamente formava um produto de corrosão espesso, o qual não pode ser identificado por redução eletrolítica, pois não concordava com o potencial de redução de nenhum possível composto formado entre o substrato e os componentes da atmosfera. Já a superfície da prata era uniformemente coberta por um filme identificado na redução eletrolítica como sendo, sulfeto de prata (Ag_2S), reduzido a partir do potencial de $-0,75\text{V SCE}$, sendo o aumento da espessura do Ag_2S devido ao aumento da taxa de deposição de H_2S ou SO_2 .

2.3.2 Corrosão atmosférica do níquel

As taxas de corrosão do níquel têm sido mostradas em estudos de laboratório por serem fortemente influenciadas pela umidade relativa, bem como por SO_2 , NO_2 , Cl_2 e sais higroscópicos [3].

Rice *et al.* [3], estudando a taxa de corrosão do níquel, verificaram que esse metal apresenta cinética de corrosão linear para tempos de exposição maiores do que 1,5 anos. Entretanto, Sharma [18] observou que o níquel apresenta cinética parabólica.

Sharma [18], ao estudar a oxidação do níquel em atmosferas contendo SO₂ em elevadas temperaturas, notou que a composição do filme em ambientes com SO₂ era de NiO e Ni₃S₂, formados conforme a equação abaixo:



Ambos os autores concluíram também que a pré-oxidação do níquel reduzia a sensibilidade deste ao ataque do SO₂.

Campbell e Thomas [15] mostraram a elevada dependência sazonal para a corrosão do níquel em ambientes fechados, sendo seus produtos de corrosão compostos de S, Cl, O, C e N, e, para as amostras expostas ao ar livre, o produto foi uma complexa combinação de sulfato clorohidróxido de níquel básico. O níquel, diferentemente do cobre e da prata, apresenta pouca correlação com concentrações ambientais de compostos de enxofre reduzido do ambiente.

2.3.3 Corrosão atmosférica do cobalto

Muito pouco tem sido publicado sobre a corrosão atmosférica do cobalto, embora ele seja um elemento de liga importante na resistência à corrosão de muitos materiais [3].

A química do cobalto é bastante parecida com a do níquel, e suas taxas de corrosão são muito similares, próximas da cinética linear, para ambientes pouco poluídos. Assim como a do níquel, a corrosão do cobalto é significativamente influenciada pela UR, SO₂ e Cl⁻ [3], mas não tem boa correlação com a grande maioria dos poluentes.

2.3.4 Corrosão atmosférica do ferro

A cinética da corrosão atmosférica do ferro varia de parabólica para os locais menos corrosivos, à cinética linear para os locais mais agressivos [3]. O ferro corrói duas mil vezes mais rápido ao ar livre do que em ambientes fechados. Isso ocorre porque a corrosão do ferro é altamente influenciada pelas elevadas umidades. Como produto de corrosão, tem-se sulfatos,

nitritos, hidróxidos, óxidos, carbonatos e, em poucos casos, também cloretos de ferro. Não existe correlação simples entre a concentração de poluentes e as taxas de corrosão do ferro.

2.3.5 Corrosão atmosférica do zinco

O zinco, utilizado como revestimentos protetores do aço, é largamente empregado em materiais estruturais na indústria automobilística, enquanto suas ligas são usadas como material base em equipamentos eletrônicos. A sulfetação do zinco, embora lenta se comparada com a da prata e a do cobre, é, portanto, de interesse aplicado.

A corrosão atmosférica do zinco tem sido foco de muitas investigações, incluindo testes de laboratório e testes ao ar livre [47]. Além do efeito da água em suas diferentes formas e o pH da chuva, esses estudos dão ênfase à corrosividade do cloreto e do SO_2 para o metal.

Svensson Jonhansson [47] relatam que o NO_2 por si só não é considerado reativo para o zinco, enquanto que a combinação SO_2/NO_2 é muito corrosiva em elevadas umidades relativas. Já a reação entre o H_2S e o zinco é lenta, tendo como principal produto de corrosão o ZnS . Ao contrário, a combinação dos gases agressivos H_2S e NO_2 resulta em um forte efeito sinérgico, tendo também como principal produto o ZnS . O crescimento do filme de sulfeto sobre o zinco é considerado como controlado por difusão de íons no estado sólido. O passo controlador desta sulfetação é a desprotonação do H_2S adsorvido na superfície do ZnS . O NO_2 atua como um despolarizador, formando $\text{HNO}_2(\text{g})$, o que resulta em um aumento da taxa de sulfetação do zinco.

2.4 Fontes de Emissões Atmosféricas e seus Riscos à Saúde da População

Gases poluentes como SO_2 , H_2S , NO_2 , NH_3 , HCl , Cl_2 e O_3 , assim como material particulado, são constantemente lançados na atmosfera de nossas cidades, provocando tanto a deterioração de materiais, como danos à saúde da população.

Um dos principais poluentes lançados na atmosfera é o SO_2 , decorrente do alto fluxo de veículos que circulam nas ruas e avenidas e da fumaça das chaminés das indústrias, em decorrência de seus processos produtivos. Esse SO_2 tem forte tendência a reagir com o oxigênio do ar e formar SO_3 , que por sua vez, reage com a água formando H_2SO_4 (aq.), ou seja,

a “chuva ácida”, responsável por reações alérgicas e ataque a materiais cerâmicos, como o concreto e pedras ornamentais. Assim, sua determinação é um dos parâmetros da caracterização da poluição do ar [13].

Levine [48] estima que a concentração natural de SO_2 na atmosfera seja de $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (191ppt). As emissões de enxofre, originadas pelas atividades humanas, tiveram sua origem a partir da Revolução Industrial, por volta do século XIX. Atualmente, chegam a atingir cerca de 50% das emissões naturais desse elemento [48].

A RESOLUÇÃO 003/90 CONAMA (ver anexo) estabelece como padrão primário de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população e como padrão secundário, as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Para o SO_2 , o padrão primário de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA é de $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ (30.534ppt) para média aritmética anual e de $365\mu\text{g}/\text{m}^3$ (139.313ppt) para a concentração média de 24h. Já o padrão secundário, é de apenas 40 e $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (15.267 e 38.138ppt) para a média aritmética anual e para a concentração média de 24 hs, respectivamente. Tanto para o padrão primário quanto para o padrão secundário a concentração média de 24 hs não deve ser excedida mais de uma vez por ano. Sabe-se que problemas de visibilidade ocorrem quando a concentração de SO_2 no ar supera o valor de $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ (99.236ppt). A OMS (Organização Mundial da Saúde) relata como típicas as concentrações médias aritméticas anuais de SO_2 em valores que oscilam entre 100 a $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ (38.168 a 76.336ppt), sendo que as médias diárias mais elevadas estão entre 300 a $900\mu\text{g}/\text{m}^3$ (114.504 a 343.511ppt) [13].

O valor máximo permitido de SO_2 no ar pela American Conference of Governmental Industrial Hygienists é de $13000\mu\text{g}/\text{m}^3$ (4.961.832ppt). Contudo para valores menores que $2600\mu\text{g}/\text{m}^3$ (992.366ppt), o SO_2 pode corroer materiais metálicos e de construção [50]. Além disso, concentrações entre 50 e $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ (19.084 e 57.252ppt) de SO_2 , capazes de provocar reduções no crescimento de líquens e plantas sensíveis, são amplamente encontradas em ambientes urbanos [51, 52, 53].

Outro poluente comumente encontrado, principalmente em atmosferas industriais, é o H_2S , gás altamente tóxico que constitui um sério problema de segurança. Sua concentração mínima letal é de 600ppm (600.000.000ppt), sendo a concentração aceitável para a inalação de apenas 20ppm (20.000.000) para a média de 8 horas [54]. Entretanto, exposições a esse gás, mesmo que em concentrações sub-letais são prejudiciais. A exposição ocupacional ao sulfeto de hidrogênio tem sido extensivamente documentada [55]. O sulfeto de hidrogênio é considerado um dos gases mais danosos à saúde humana, sendo o seu efeito agravado pela paralisia olfativa. É impossível detectar esse gás pelo seu odor em concentrações superiores a 150ppm (150.000.000ppt). Inalações desse gás em concentrações de 500 a 2000ppm (500.000.000 a 2.000.000.000ppt), mesmo por poucos minutos, podem ser letais [56].

A amônia (NH_3), é considerada bem menos agressiva do que os compostos de enxofre, citados acima. Baixas concentrações de amônia, têm sido apontadas como causadoras de problemas de odor e de visibilidade [54]. A amônia é um constituinte natural da atmosfera. As maiores fontes desse gás são a decomposição de animais, a aplicação de fertilizantes e a combustão [57]. Outras fontes de amônia são o alto fluxo de veículos, o solo, a respiração humana e o tratamento de esgoto. Embora exposições a baixas concentrações de amônia sejam consideradas seguras, exposições a concentrações suficientemente elevadas podem queimar a pele, olhos e tecido dos pulmões [58].

Exposições crônicas a esses gases agressivos e a material particulado inalável, proveniente tanto da queima em chaminés, quanto do grande fluxo de veículos, têm sido ligadas a doenças respiratórias crônicas em crianças [59, 60].

Os padrões nacionais de saúde para a qualidade do ar nos Estados Unidos estão baseados na concentração de massa de “partículas inaláveis”, que incluem partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que $10\mu m$ [61]. Ar contaminado com material particulado fino inclui partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a $2,5\mu m$. Essas partículas finas são derivadas, principalmente, da combustão de combustíveis fósseis e são mais prejudiciais à saúde, pois podem ser inaladas, alojando-se nos pulmões [61].

Estudos com crianças americanas demonstraram que a presença de material particulado inalável, proveniente de fontes de combustão, estava associado ao aumento de sintomas

respiratórios, como a bronquite [62, 63] e a redução das funções pulmonares [64, 65]. Resultados similares foram encontrados em estudos recentes com crianças européias [66, 67] e canadenses [68]. Outros trabalhos têm feito associações entre a taxa de mortalidade e a poluição por partículas em áreas metropolitanas nos Estados Unidos [69]. Dockery [61] *et al.* relatam que essa mortalidade está associada com partículas finas, incluindo sulfatos.

A predominância de sintomas respiratórios aumenta com exposições freqüentes e prolongadas à partículas contendo SO_4^{2-} . Outros poluentes, como o SO_2 e partículas fortemente ácidas, apresentaram efeitos similares ou mais fracos [70].

O fato é que a interdependência entre infecções virais e ar poluído ainda permanece em aberto. Contudo, observa-se que áreas com maiores concentrações de ar poluído apresentaram maiores incidências de infecções respiratórias [66, 71].

2.5 Monitoramento Atmosférico

A estimativa das taxas de emissão de gases agressivos é essencial para determinar o impacto ambiental causado por elas e para verificar sua concordância com a regulamentação da legislação.

Dentre os diferentes métodos de monitorar gases sulfurosos na atmosfera, destaca-se o método das placas alcalinas, o da pararrosanilina e o do peróxido de hidrogênio, sendo esses dois últimos utilizados, atualmente, para o monitoramento desse gás na atmosfera da cidade de Porto Alegre.

O método das placas alcalinas é um método indireto, utilizado pela CETESB, para avaliação da exposição dos gases sulfurosos [ver anexo]. Consiste basicamente em uma placa de Petri, plástica, onde é colocado um disco de fibra de vidro embebido em solução a 10% de carbonato de potássio (K_2CO_3), solução essa capaz de reagir com SO_2 . Após um mês de exposição, as placas com os discos de fibra de vidro devem ser retiradas, cobertas com tampa e levadas assim para o laboratório. Os discos são lavados, a solução originada é filtrada, e através dessa mede-se a absorvância em um espectofotômetro. Determina-se a concentração de SO_3 na

atmosfera em $\text{mgSO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$. A faixa de concentração que o método atua é de 0,01 a 5,0 $\text{mgSO}_3/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$. O método sofre interferência de material em suspensão ou colorido na solução após filtração. Outra interferência se dá quando está presente quantidade muito grande de silicatos solúveis. A precisão é de 0,01 a $0,05\mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia} \pm 30\%$ e 0,05 a $1,0\mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia} \pm 10\%$. Esse método apresenta custos bastante inferiores aos métodos convencionais, além de ser muito prático.

A determinação da concentração do dióxido de enxofre (SO_2) no ar ambiente pode ser feita pelo método da pararrosanilina. Nesse método, a amostra de SO_2 é coletada em um período de vinte e quatro horas em cada estação. Utiliza-se como instrumento de coleta uma maleta que possui um borbulhador, uma bomba de vácuo e um medidor de vazão (rotâmetro). O SO_2 é absorvido do ar através de uma solução de tetracloromercurato de potássio (TCM), onde forma um diclorossulfitomercurato complexo que resiste a oxidação por oxigênio no ar; é um complexo estável e reage com a pararrosanilina e formaldeído para formar o ácido metil sulfâmico pararrosanilínico que é intensamente colorido. A absorbância da solução é medida em espectrofotômetro. O método é seletivo, sensível, apresenta boa reprodutibilidade, sendo adequado para o uso no campo. O custo é relativamente elevado, principalmente, devido ao equipamento portátil (tipo maleta) com solução química. Os principais interferentes são os óxidos de nitrogênio, o ozônio e os metais pesados. A precisão do método, conforme Norma ABNT/NBR 9546 (Dióxido de enxofre no ar ambiente determinação da concentração pelo método da pararrosanilina- set/1986) em um nível de confiança de 95%, é de 4,6%, sendo o limite de determinação de SO_2 de 25 a $1050\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,01 a 0,40ppm ou 10.000 a 400.000ppt). Podem-se medir concentrações abaixo de $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ (10.000ppt), amostrando-se volumes maiores de ar, desde que se determine antes a eficiência de absorção do sistema particular (a 50ml de solução absorvente, uma vazão de 0,2l/min durante 24h o limite inferior é de $4\mu\text{g}/\text{m}^3$, ou seja, 1.527ppt). Concentrações mais altas que $1050\mu\text{g}/\text{m}^3$ (400.000ppt) podem ser medidas coletando-se volumes menores de amostra de ar, usando-se um maior volume de reagente absorvente

Assim como no método da pararrosanilina, na determinação da concentração de dióxido de enxofre pelo método do peróxido de hidrogênio a amostra de SO_2 também é coletada por um período de vinte e quatro horas em cada estação, conforme Norma ABNT/NBR 12979 (Atmosfera- Determinação da concentração de dióxido de enxofre, pelo método do peróxido de

hidrogênio-set/1993). O SO_2 é aspirado e absorvido por borbulhamento pela solução de peróxido de hidrogênio, formando ácido sulfúrico, o qual posteriormente é quantificado em laboratório através de uma solução de tetraborato de sódio. O ponto de viragem é determinado com um indicador. O limite inferior é de $20\mu\text{g}$ de SO_2 em 100ml de solução absorvente, que corresponde a $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1.527ppt) para amostragem de vinte e quatro horas a uma vazão de 2l/min. Outros gases ácidos presentes interferem positivamente, enquanto os alcalinos, negativamente. Em atmosferas urbanas, o NH_3 tem-se mostrado como um dos principais interferentes. Ensaio feitos com H_2SO_4 mostram que quando $1531\mu\text{g}$ de ácido, equivalentes a $1000\mu\text{g}$ de SO_2 , são adicionados à solução absorvente e analisados por este método, a média de 10 determinações é de $1022\mu\text{g}$ de SO_2 . O desvio-padrão é de $16\mu\text{g}$ e os valores obtidos variam de $994\mu\text{g}$ a $1024\mu\text{g}$ de SO_2 .

A bioindicação é um método alternativo para a avaliação da qualidade do ar. Esse método já foi utilizado na cidade de Porto Alegre; nele as plantas são analisadas através da acumulação de poluentes em seus tecidos ou através de efeitos (anatômicos, fisiológicos, etc.) que possa indicar o grau de exposição de poluentes. Essas plantas proporcionam, por comparação, responder perguntas, tais como: local de maior concentração de determinados poluentes, épocas do ano onde os poluentes contribuem significativamente com doenças respiratórias.

Em Estocolmo, por exemplo, um sistema de sensores de alta resolução, colocado junto à fonte de emissão tem sido utilizado para monitorar emissões atmosféricas através da corrosão atmosférica de diversos metais como ouro, prata e cobre. Nesse sistema, sondas para corrosividade atmosférica baseadas na técnica da microbalança de cristal de quartzo são usadas junto a sondas para temperatura e umidade relativa, além de analisadores para gases, como H_2S , SO_2 , NO_2 e O_3 . Observa-se que esse método não diferencia os produtos de corrosão a base de sulfeto, sulfato, cloreto e óxidos, assim como material particulado que se deposita e adere à superfície dos metais. No Brasil, o monitoramento e controle de emissões gasosas seguem as resoluções do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

2.5.1 Descrição da situação atual em Porto Alegre

Em 1987, o famoso relatório Brundtland (Nosso Futuro Comum) já afirmava que o futuro seria predominantemente urbano [72]. A discussão ocorrida em 1996 durante

conferência do Habitat II, em Istambul, apresentou o prognóstico de que grande parte da população do planeta estará localizada nas cidades.

Dentre os problemas ambientais que se apresentam em metrópoles como Porto Alegre, tem importância inegável a poluição do ar decorrente das atividades urbanas, em particular do setor de transportes, uma vez que este é responsável por quase 60% de todo o consumo de energia deste Município [73]. Diariamente, a cidade gera mais de três mil toneladas de poluentes atmosféricos (quase quatro vezes mais do que a quantidade de lixo) [72].

Porto Alegre é uma das poucas cidades do Terceiro Mundo que avalia a qualidade do ar que é respirado. A Prefeitura Municipal, em parceria com instituições de diferentes níveis do governo e de diversas origens setoriais, tem trabalhado ativamente para a melhoria da qualidade do ar. Vários projetos de pesquisa entre a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a Petrobrás (REFAP) e a Prefeitura Municipal têm sido desenvolvidos para avaliar a atmosfera da cidade frente aos gases emitidos diariamente, conforme descrito a seguir.

Dentre os trabalhos conduzidos na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, destaca-se o de Flores e Guedes [74], que analisaram o enxofre e o nitrogênio na água da chuva, o enxofre na atmosfera e o enxofre absorvido por plantas de alfafa. Para isso, foram implantadas oito estações de amostragem na região metropolitana de Porto Alegre, em áreas rurais e urbanas. Já Flores e Mazzitelli [75], estudaram os efeitos de emissões aéreas de compostos de enxofre sobre a estrutura fisiológica de alguns líquens, em um total de doze pontos de amostragem, sendo dez na REFAP, um no Parque de exposições Assis Brasil e outro na Reserva Biológica do Lami, com o objetivo de determinar o tipo de líquen mais apropriado para ser utilizado como bioindicador. Flores e Divan [76], avaliaram o uso do azevém (*Graminease*) como bioindicador de enxofre a partir das emissões de SO₂ atmosférico da REFAP. Foram instalados quatro pontos de amostragem, que foram escolhidos com base nos dados de monitoramento da Refinaria (método Pararosanilina). Devido à correlação linear entre o conteúdo de enxofre e a taxa de sulfatação da planta, o azevém se mostrou apto para ser utilizado como bioindicador.

O monitoramento da qualidade do ar na região Metropolitana de Porto Alegre vem sendo realizado através de convênio entre PETROBÁS (Refinaria Alberto Pasqualini -

REFAP), Prefeitura Municipal de Porto Alegre (Secretaria Municipal do Meio Ambiente SMAM – e Departamento Municipal de Águas e Esgoto - DMAE) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (CENECO – Centro de Ecologia). A rede de monitoramento da qualidade do ar iniciou-se em junho de 1992, ano em que foi lançado o Diesel Metropolitano pela PETROBRÁS, possuindo apenas 0,3% (massa) de teor de enxofre contra 1% do Diesel tradicional, o que reduz, desta maneira, as emissões de dióxido de enxofre (SO₂) [77].

As redes de monitoramento destinam-se a medir diariamente as concentrações de dióxido de enxofre (SO₂) e, semanalmente, as de dióxido de nitrogênio (NO₂), obedecendo a metodologia de amostragem determinada na RESOLUÇÃO 003/90 CONAMA. Isso permitiu a avaliação das concentrações atmosféricas desses poluentes, na cidade de Porto Alegre, provenientes tanto da emissão atmosférica fixa quanto móvel. O monitoramento também propicia a adoção de medidas para garantir uma boa qualidade do ar.

Na primeira fase de operação das redes de monitoramento, iniciada em junho de 1992, foram selecionados, pelo critério de intensidade de tráfego, quatro pontos na cidade: o Largo Edgar Köetz, em frente à Estação Rodoviária; a Estação Obirici do corredor de ônibus da Av. Assis Brasil; a avenida Osvaldo Aranha, próximo ao Hospital de Pronto Socorro (HPS) e no bairro Azenha, no entroncamento entre as avenidas João Pessoa e Princesa Isabel [78].

Os resultados do monitoramento da qualidade do ar, mostraram que o HPS, Azenha e Rodoviária permaneceram com valores abaixo dos padrões permitidos, conforme RESOLUÇÃO 003/90 CONAMA. Entretanto, na Estação Obirici, foi detectada uma concentração média superior ao padrão primário de qualidade do ar (padrão primário = 80µg/m³, ou seja, 30.534ppt) [1, 72, 79], como mostra a **Fig. 6**.

Isso veio a confirmar a necessidade da adoção de medidas corretivas por parte da Administração Municipal: como a obrigatoriedade do uso do Diesel Metropolitano, produzido pela REFAP, com a metade do teor de enxofre. Desta forma, o Executivo Municipal, através do decreto 10.432, de 23 de outubro de 1992, instituiu a obrigatoriedade de distribuição e uso do Diesel Metropolitano no município de Porto Alegre. A partir daquela data, conseguiu-se uma considerável queda nos índices de SO₂, que ficaram abaixo da concentração média prevista em legislação [1, 72, 79], conforme mostra a **Fig. 7**.

A **Fig. 7**, além de apresentar uma redução do teor de enxofre lançado na atmosfera da cidade de Porto Alegre após a implantação do novo Diesel, mostra uma tendência de elevação dos índices no período de inverno. Isto está relacionado à maior incidência de inversões térmicas no período de inverno [80].

Livi [81] verificou o comportamento da concentração de SO_2 em uma região de grande fluxo de veículos, principalmente de transporte coletivo, como é o corredor de ônibus Assis Brasil (Estação Obirici), na Zona Norte de Porto Alegre. O comportamento da concentração de SO_2 foi estudado tanto em relação ao uso de dois tipos de diesel, o tradicional (primeiro período de estudo) e o metropolitano (segundo período), quanto no que se refere às influências do tempo atmosférico, como inversões térmicas, temperatura do ar, velocidade dos ventos e chuva. Livi observou que, tanto no primeiro período (segundo semestre de 1992) quanto no segundo período (segundo semestre de 1993), houve a ocorrência de inversões térmicas, sendo que o segundo período foi mais favorável ao acúmulo de poluentes com mais inversões térmicas, velocidade média dos ventos mais baixa e menor número de dias e horas de chuva.

A pesquisa mostrou que o uso do Diesel Metropolitano reduziu, em no mínimo 57% a concentração média de SO_2 do ar na Estação Obirici, sendo que os picos, nos dois períodos de amostragem, se devem à ocorrência das inversões térmicas. Apesar de ter havido uma sensível redução nos valores médios de concentração de SO_2 , as características climáticas de Porto Alegre possibilitam a ocorrência de dias propícios a altas concentrações diárias desse gás na atmosfera da cidade. Como consequência, há necessidade de um controle efetivo sobre as emissões, visando mantê-las em níveis que evitem concentrações diárias elevadas, passíveis de provocar danos aos equipamentos urbanos e à saúde da população.

Em decorrência das conclusões a respeito da qualidade do ar na cidade de Porto Alegre, o programa “Operação Ar Puro”, que teve início em março de 1995, tinha por objetivo reduzir a emissão de fumaça preta gerada por veículos movidos à óleo diesel, promover a educação ambiental da população para manter seus veículos regulados e incentivar o uso do transporte coletivo.

Posteriormente, o Decreto Municipal 11.541/96 estabeleceu a obrigatoriedade do uso do escapamento vertical nos ônibus de transporte coletivo como forma de reduzir a exposição da população à fumaça preta dos veículos a diesel. Através desse decreto, a fiscalização de rua

foi viabilizada, intensificando-se também a rotina de fiscalização e controle das grandes fontes fixas de poluição atmosférica, tais como caldeiras de lavanderias e hospitais, fornos de padarias, atividades de pintura, queima de lixo e outras que possam comprometer a qualidade do ar.

Dentro do Programa de Poluição Industrial, cerca de 90 empresas são fiscalizadas. Nesses casos, a situação exige medidas mais complexas, como a apresentação, por parte das indústrias, de projetos detalhados visando ao controle de emissões fuliginosas de caldeiras e fornos e de emissões odoríferas dispersas.

Na segunda fase de operação da rede de monitoramento, iniciada em 1998, novas estações foram instaladas, como é o caso dos pontos de amostragem localizados no entroncamento entre as avenidas Azenha e Princesa Isabel, no bairro Azenha, na Av. Bento Gonçalves esquina Aparício Borges, bairro Partenon, e no centro da cidade, na Av. Salgado Filho esquina Borges de Medeiros. A estação de monitoramento Obirici foi desativada já em 1997, a rede da Rodoviária permaneceu com medições de SO_2 , NO_2 . Tanto a estação da Av. Salgado Filho quanto a estação localizada entre as avenidas Azenha e Princesa Isabel (Praça Princesa Isabel) foram projetadas para medição de quatro parâmetros atmosféricos (SO_2 , NO_2 , CO e MP), mas, atualmente, têm monitoramento apenas para MP (material particulado), estando em fase de implantação para o monitoramento também de CO, e futuramente para medição de SO_2 e NO_2 , sendo o início das operações previsto para o final do primeiro semestre desse ano. Já a estação do bairro Partenon, recentemente instalada para futuras medições de SO_2 , NO_2 ainda não começou a operar por falta do equipamento portátil (tipo maleta). Para os pontos de amostragem de SO_2 e de NO_2 que iniciaram na primeira fase de operação da rede de monitoramento, os quais localizam-se na Av. Osvaldo Aranha, próximo ao Hospital de Pronto Socorro (HPS) e no bairro Azenha entre as avenidas João Pessoa e Princesa Isabel existe hoje, uma indefinição quanto a permanência ou extinção desses.

A redistribuição dos novos pontos de monitoramento, feita pela SMAM, busca verificar a qualidade do ar em regiões de tráfego intenso e grande circulação de pedestres.

Existem também estações de monitoramento na cidade de Porto Alegre de responsabilidade da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) que analisam SO_2 e MP. Diferentemente das estações de monitoramento da SMAM, que analisam o dióxido de

enxofre pelo método da pararrosanilina, conforme Norma ABNT/NBR 9546, a FEPAM, por sua vez, monitora as emissões de dióxido de enxofre, em suas estações, pelo método do peróxido de hidrogênio, conforme Norma ABNT/NBR 12979 (em anexo), sendo essas assim distribuídas: na Av. Benjamin Constant, entre as ruas Dom Pedro II e Souza Reis, na CEASA (Centro de Abastecimento do Rio Grande do Sul), localizada na Rua Fernando Ferrari, nº1001, na Estação no Oitavo Distrito de Meteorologia, Rua Professor Cristiano Fischer, nº1297 e na Estação CEEE, na Free-Way, próximo a empresa Merlin de Óleos Vegetais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido em estações de amostragem implantadas na área da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) e na região central da cidade de Porto Alegre.

Foram feitos dois tipos de exposições, sendo o primeiro tipo com todas as amostras expostas a partir do mesmo dia e retiradas progressivamente. Esse tipo de exposição é denominada posteriormente, como **início simultâneo**. No segundo tipo, o início da exposição de cada amostra se deu em tempos progressivos com a retirada simultânea das amostras no último dia. Esse tipo de exposição é denominada no texto de **exposição progressiva**, ver representação esquemática em anexo.

Eventuais mudanças permanentes na composição atmosférica média durante o período de exposição produzirão diferenças nos valores da taxa de sulfetação determinados por exposições simultâneas e progressivas, descritas acima. Nesse caso, a exposição com início simultâneo refletirá mais a composição atmosférica média inicial e a exposição com início progressivo, a composição média final do período.

3.1 Áreas de Amostragem

3.1.1 Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) – Petrobrás

A refinaria de petróleo Alberto Pasqualini (REFAP) foi selecionada para o desenvolvimento deste trabalho por ser fonte emissora praticamente constante de poluentes atmosféricos, como gases de enxofre e material particulado, provenientes da queima de combustíveis em fornos e caldeiras, e também por possuir uma rede de monitoramento químico das emissões de dióxido de enxofre (SO₂).

A REFAP, localizada junto a BR101, na divisa dos municípios de Canoas e Esteio (**Fig. 8**), a 20km do centro de Porto Alegre, está situada em uma área de aproximadamente 560 ha. Desse total, 35ha são de pomares e mata natural e 161ha abrigam um bosque de eucaliptos, situado ao norte da planta industrial. A área do complexo industrial é relativamente uniforme quanto ao relevo, apresentando uma vegetação predominante de campo. A direção predominante do vento é sudeste.

As emissões de poluentes se dão através de seis chaminés, totalizando, em média 700 ton/mês de SO₂ [82]. Entre as fontes mais importantes de emissão estão a “caldeira de CO”, os fornos de pré-aquecimento de carga das unidades de destilação e vácuo (F-101 e F201), a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) e as caldeiras de vapor da casa de força (D 801-A e D-801 –B). A caldeira de CO, que é responsável pela maior carga de emissão de enxofre para a atmosfera, converte através da queima 180ton.dia⁻¹ de CO em CO₂ e a URE converte a corrente gasosa, rica em gás sulfídrico, em enxofre elementar, produzindo cerca de 17ton.dia⁻¹ de enxofre.

Para esta pesquisa, foram instalados dois pontos de amostragem dentro da refinaria, aqui designados por REFAP1 e REFAP2. Estes pontos coincidiram com os pontos PT-5 e PT-9 da rede de amostragem da REFAP e distam 750 e 1500m da principal fonte de emissão, a caldeira de CO. A Fig. 9 representa a localização destes pontos em relação à principal fonte de emissão. Os pontos foram escolhidos com base nos dados de monitoramento das emissões de SO₂ de 24h por Pararrosanilina, fornecidos pelo SEAMB/REFAP. A apresentação contínua de dados sobre a emissão permite que seja determinada uma correlação entre os dois métodos: Pararrosanilina e Coulométrico.

3.1.2 Região central de Porto Alegre

Foram escolhidos três locais de amostragem para a área de Porto Alegre: dois situados na região central e outro em um bairro movimentado da cidade. Os pontos foram selecionados por apresentarem uma rede de monitoramento químico das emissões de SO₂ de 24h por Pararrosanilina, de responsabilidade da SMAM/REFAP. Porém, desses locais, apenas o ponto da Estação Rodoviária vem sendo monitorado para as emissões de SO₂ e NO₂. Os demais pontos de amostragem, situados na esquina da Av. Salgado Filho com Borges de Medeiros e na Praça Princesa Isabel, no bairro Azenha, (Fig. 10), têm, atualmente, monitoramento para material particulado, e estão em fase de implantação para o monitoramento também de CO e, futuramente para medição de SO₂ e NO₂.

A localização estratégica destes pontos de amostragem se deve principalmente à possibilidade de avaliação das condições de dispersão de poluentes na cidade, emitidos predominantemente por veículos automotores. Esses locais foram identificados por serem vias de tráfego intenso, ou seja, apresentam um fluxo de, no mínimo, 40.000 veículos em doze

horas, segundo a Empresa Pública de Transporte e Circulação (EPTC). A Av. Azenha apresenta um fluxo de 65.000 veículos em doze horas, a Av. Salgado Filho de 33.000, e a Estação Rodoviária, 21.500, a maioria devido ao grande fluxo de ônibus nas proximidades da Rodoviária.

Outro fator importante considerado pela SMAM para a definição dos locais de amostragem foi o alto potencial de acumulação de poluentes no centro da cidade. O centro está situado ao longo da trajetória dos ventos predominantes e condutores da poluição emitida em avenidas e ruas que convergem em sua direção. Além disso, a superfície bastante edificada desta região dificulta a passagem dos ventos e não propicia melhores condições de dispersão. Os poluentes que chegam ao centro da cidade acumulam-se em áreas fechadas, somente sendo dispersos através da ação dos ventos fortes ou chuvas prolongadas.

3.1.3 Preparação das amostras

As amostras para o monitoramento foram preparadas a partir de placas de prata (Sigma –Aldrich 99,99%) fornecidas com área geométrica de 25cm^2 e 1mm de espessura. As amostras de prata foram então cortadas e laminadas até chegarem à espessura de aproximadamente 0,5mm. Após, sofreram um recozimento ($T=650^\circ\text{C}$, 1h, 10^{-2} atm) para que fosse eliminado qualquer tipo de deformação e tensões do material.

Seguindo esse procedimento, as amostras foram cortadas para a obtenção de corpo de prova de 5 a 6cm^2 de área geométrica e, finalmente, lixadas até uma granulometria final de 2400#. Evitou-se polir as amostras até granulometrias menores, para aumentar a superfície de contato. As amostras foram, então, desengraxadas em álcool e acetona, e a seguir, secas a quente e armazenadas em dessecadores até a data de sua exposição.

3.1.4 Distribuição e coleta das amostras nos pontos de amostragens

Em cada ponto de amostragem foram suspensos por um fio de PTFE inicialmente, oito corpos de prova de prata, e retirados no período de janeiro a março, sendo esse procedimento repetido de abril a junho de 1999. O fio de PTFE foi preferido ao fio de Nylon, pois o primeiro tem características hidrofóbicas, não influenciando na sulfetação da amostra.

As plaquetas foram dispostas sob uma cobertura de modo que ficassem protegidas contra a chuva, pois gotículas de água sobre o metal podem acelerar a corrosão atmosférica [5], em locais semelhantes ao apresentado na **Fig.11** (ponto de amostragem localizado na Estação Rodoviária). O tempo mínimo para a detecção de compostos de enxofre foi de sete dias para a área industrial e de quinze dias para a área urbana.

Do lote de oito amostras expostas inicialmente, foi retirada apenas uma de cada vez para a análise. As amostras não sofreram manuseio direto, evitando-se danificar a camada sulfetada, pois o contato com o suor das mãos poderia prejudicar a determinação da real quantidade de sulfeto formado sobre a placa de prata.

3.1.5 Procedimento de análise para a determinação da quantidade de sulfeto de prata

Após a exposição urbana por diferentes tempos, as amostras de prata eram levadas ao laboratório e lavadas com água destilada/deionizada e acetona para a remoção de sais solúveis (sujeira) e orgânicos e imediatamente reduzidas, através de método coulométrico, em uma célula eletrolítica convencional com três eletrodos, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência. O desenho esquemático da montagem do experimento é mostrado na **Fig. 12**. O eletrólito era um tampão de borato de pH=10 (3,092g/l H_3BO_3 , 3,728g/l KCl e 1,756g/l NaOH), com a adição inicial de pequenas quantidades de Na_2S . A solução era previamente borbulhada com N_2 por oito horas antes de se iniciarem os testes para eliminar o oxigênio (O_2) e reduzir a corrente de fundo que este provoca. A presença de O_2 no eletrólito provoca interferências nas determinações coulométricas, já que o oxigênio é facilmente reduzido ao mesmo intervalo de potenciais de diversos óxidos e de vários tipos de filmes de sulfetos [83]. Por outro lado, sua presença leva a oxidação do HS^- presente na solução e conseqüente alteração do Potencial de Equilíbrio, $E (Ag_2S/Ag)$.

A massa de Ag_2S formada foi determinada pelo método de varredura potenciodinâmica na direção catódica, a partir do valor estimado de $E (Ag_2S/Ag)$. A velocidade de varredura de 0,1 mV/s foi aplicada através de um programa PINE AQ, controlando e adquirindo dados de um potenciostato PINE. Essa baixa velocidade de varredura foi necessária para evitar a superposição do pico de redução de Ag_2S e a reação de evolução do hidrogênio. Essa reação corresponde à redução de íons de hidrogênio da solução e define um limite, além do qual não é

possível medir adequadamente a carga de redução do Ag_2S [83]. Logo, existe um compromisso entre a veracidade na medida da carga de redução, obtida com menores velocidades de varredura, e a quantidade mínima detectável, obtida com maiores velocidades de varredura. Optou-se neste trabalho preliminar, por velocidades baixas quase estacionárias (0,1mV/s), logo maior precisão, porém com tempo mínimo de exposição de sete dias.

O potencial de equilíbrio E ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$) foi determinado por uma sulfetação e redução potenciodinâmica anterior de uma amostra de prata não sulfetada na mesma solução. Os potenciais foram medidos com um eletrodo de referência de Ag/AgCl em 3,5 M KCl , mas, neste trabalho, estão apresentados na escala normal de hidrogênio (NHE).

Após a aquisição dos dados por computador, obteve-se, como produto desta varredura, a curva densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) vs. potencial (mV) **Figs. de 13 a 29**, sendo a área sob a curva usada para determinar a massa de Ag_2S ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) formada sobre a plaqueta de prata, representada pela seguinte equação:

$$m = \frac{A (\mu\text{A} * \text{mV} / \text{cm}^2) * M (\text{g} / \text{mol})}{v (\text{mV} / \text{s}) * zF (\text{C} / \text{mol})}$$

Onde:

m → é a massa de Ag_2S formada por unidade de área da placa de prata

A → é a área sob a curva $i \times E$,

M → é a massa molar de Ag_2S

v → é a velocidade de varredura

zF → é a carga necessária para reduzir um mol de Ag_2S

Um detalhamento do procedimento de determinação da área acima referida, assim como dos erros possíveis da medida são apresentados no item 4.2.

A partir da massa, determinou-se a taxa de sulfetação, conforme **Figs. de 30 a 45**, que é proporcional à concentração média dos gases agressivos. A espessura do filme foi calculada

supondo-se a formação apenas de β -Ag₂S (Acantita) como produto de corrosão. Algumas amostras após exposição foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JEOL-5800 e submetidas à análise por EDS, para a verificação da camada de sulfeto formada atmosféricamente. Além disso, os resultados foram comparados com medidas da variação da concentração de SO₂ pelo método da pararrosanilina, conforme **Figs. de 46 a 48**, bem como com parâmetros climáticos (**Figs. de 49 a 52**) e fluxo de veículos em cada local de amostragem (**Fig. 53**), relacionando-os com a taxa de sulfetação das amostras. Os resultados da concentração de SO₂ foram determinados pela REFAP, conforme norma ABNT/NBR 9546 (Dióxido de enxofre no ar ambiente determinação da concentração pelo método da pararrosanilina set/1986- em anexo) e repassados a nós, sendo os dados climáticos e de intensidade de tráfego obtidos do 8º DISME - Oitavo Distrito de Meteorologia e da EPTC - Empresa Pública de Transporte e Circulação, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio Preliminares

Inicialmente, foi necessário verificar a sensibilidade do método, isto é, o tempo mínimo de exposição para a detecção de sulfetos ser possível. Assim, ensaios preliminares foram feitos expondo amostras de Ag por 48h na Av. Salgado Filho. As amostras tinham entre 5 e 6 cm² de área e tiveram o mesmo tratamento preliminar descrito anteriormente. Nesse curto período, porém, não foi detectada a formação de Ag₂S sobre a Ag para varreduras de potencial de 0,1mV/s.

Para se saber a curva de Ag₂S característica, resultante da redução coulométrica (0,1mV/s a 25°C) a partir da exposição de Ag na atmosfera urbana, sulfetou-se, em laboratório, uma amostra com solução de Na₂S 4N, conforme ilustrado na **Fig. 13**. A solução foi preparada dissolvendo-se Na₂S . 9H₂O (Sulfeto de Sódio P.A Nonahidratado da VETEC) em H₂O.

Após diversos testes preliminares verificou-se que o tempo mínimo de exposição para se determinar a massa de Ag₂S depositada sobre a prata é de 7 dias para a área industrial e de 15 dias para a região metropolitana da cidade. A **Fig. 14** mostra na *curva a* a redução da prata que não foi exposta, sendo no potencial de - 600 mV, aproximadamente, onde começa a redução de hidrogênio. Na *curva b*, tem-se a redução do sulfeto de prata (Ag₂S) formado a partir de 28 dias de exposição da amostra na Av. Azenha em Porto Alegre em abril de 1999, onde a umidade relativa e temperatura média no período foram, respectivamente, 75,24% e 20,15°C.

4.2 Análise do Erro de Medidas do Método

Pode-se prever como fontes de erro na determinação da massa de Ag₂S formada por área de amostra, os seguintes fatores:

a) Corrente limite de difusão de O₂

A presença de oxigênio residual dissolvido no eletrólito provoca interferências nas determinações coulométricas, já que o O₂ é facilmente reduzido no mesmo intervalo de potenciais aqui usados. Na **Fig. 14 a**, observa-se a corrente de redução do oxigênio residual

dissolvido na solução, controlada por difusão e apresentando um valor constante ($i_{\text{limite O}_2}$) de cerca de $0,55\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A densidade de carga associada à esta reação, se não fosse descontada da carga de redução total, equivaleria a uma quantidade de Ag_2S de $1,47\mu\text{gAg}_2\text{S}/\text{cm}^2$. Desconta-se a $i_{\text{limite O}_2}$ traçando-se uma reta entre os dois mínimos de corrente no intervalo em que aparece o pico de Ag_2S . Tomou-se como erro introduzido por i_{O_2} na carga de redução do Ag_2S , a corrente média entre os mínimos de corrente acima descritos, sendo esse erro médio nunca superior a 5% do total de carga medida. Para minimizar a corrente de redução de oxigênio, durante a redução de sulfetos, a desaeração por N_2 foi feita previamente por um período de oito horas e posteriormente a introdução da amostra foi feita com o borbulhador acima do nível do eletrólito com forte fluxo em contra-corrente. Evitou-se assim, agitar a solução e aumentar a corrente de oxigênio. Deve-se ainda observar que a redução de O_2 sobre a prata é inibida, favorecendo as medidas [83].

b) Redução incompleta

Caso a redução de Ag_2S não se complete antes de iniciar o despreendimento de hidrogênio se superestima a massa de Ag_2S formada. Para análises aqui feitas não ocorreu esse fato, pois a velocidade de varredura era muito baixa ($0,1\text{mV}/\text{s}$), as quantidades formadas foram pequenas até $75,13\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e também pelo fato da redução de hidrogênio ter baixa densidade de corrente de troca sobre a prata.

c) Presença de outros compostos

Outros compostos provenientes de longas exposições poderiam estar presentes, como é o caso do óxido de prata (Ag_2O), sulfato de prata (Ag_2SO_4), cloreto de prata (AgCl) e nitrato de prata (AgNO_3) [20, 42]. O Ag_2O não é estável, termodinamicamente e, caso formado por ação de oxidante forte, se decomporia na atmosfera. O Ag_2SO_4 é estável na atmosfera, havendo relatos na literatura, de sua formação. Sua redução, no entanto, se daria em potenciais muito mais positivos do que o observado para a redução do Ag_2S , sendo assim identificável na coulometria. Este segundo pico, no entanto, é citado por Dick [23] e Birss [84] como sendo a redução de um filme menos aderente de Ag_2S .

d) Sensibilidade de corrente do potenciostato

O limite inferior de sensibilidade do potenciostato empregado é de 10nA, perdendo-se precisão, caso as correntes de redução estejam nessa faixa de valores.

e) Orifício feito na plaqueta para sua exposição

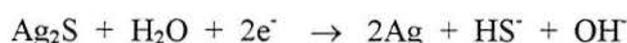
O orifício feito na plaqueta para que esta possa ser suspensa gera uma imprecisão na medida da área. No entanto, para um diâmetro de 1mm e plaquetas com área geométrica de ca. de 5cm² esta representa uma incerteza inferior a 0,3%.

f) Preparação superficial das amostras

Há heterogeneidades na preparação superficial das amostras devido a ondulações decorrentes da laminação das plaquetas, não se podendo prever nenhuma influência nas medidas, já que as amostras de prata foram recozidas e desengraxadas antes do seu uso.

4.3 Voltamogramas de Redução

Os voltamogramas de redução do Ag₂S apresentam geralmente um único pico, sendo este localizado logo após o potencial de equilíbrio E_{Ag/Ag_2S} . As **Figs. de 13 a 29** apresentam voltamogramas para diferentes tempos de exposição para os diversos locais da cidade onde as amostras foram expostas. Para uma maior clareza, tendo em vista uma intensidade de corrente observada muito diferente entre os picos, optou-se por apresentar as curvas tanto na forma de i versus E , como $\log |i|$ vs. E . As várias reduções subseqüentes na mesma solução (tampão de borato) ocasionam um acúmulo de hidrogeno-sulfeto e, por isso, há um deslocamento do $E_{Ag_2S/Ag}$, fazendo com que o pico de redução do Ag₂S fique cada vez mais negativo. A redução do Ag₂S se dá conforme a equação abaixo [85].



Geralmente a constante aparente de Tafel observada na redução do Ag₂S é de aproximadamente $dE/d\log i \cong 95$ mV/década de i , indicando que o processo não é apenas

controlado por transferência de carga. Nesse caso, seria esperado uma $dE/d\log i \cong 59\text{mV/década}$ de i [84].

4.3.1 Aparecimento de segundo pico de redução

Para condições muito agressivas de sulfetação aparece um segundo pico de redução. Isso foi observado na redução de amostras expostas por um tempo prolongado nas áreas industriais (REFAP 1 e REFAP 2) e também na área urbana da cidade (Estação Rodoviária), locais estes de maior concentração de compostos de enxofre entre todos os pesquisados. Para o período do verão, com exposição inicial simultânea das amostras (início 04 de janeiro de 1999) (ver **Fig. 15**), o segundo pico aparece pela primeira vez aos 22 dias, para uma carga total de 15,17mC. Para essa mesma época, na REFAP 2 e Estação Rodoviária, o segundo pico aparece aos 34 e 32 dias de exposição, respectivamente, conforme **Figs 18 e 21**, sendo a carga total para a REFAP 2 de 38,6mC, e para a Rodoviária de 15,25mC. Para o período do verão, com exposição inicial progressiva (**Figs. 16, 19 e 20**) o segundo pico surge na REFAP 1 inicialmente aos 42 dias de exposição, sendo a carga total desta redução de 253,4mC. Observe-se, porém, nessa mesma época, que para a REFAP 2 e Rodoviária não há formação do segundo pico. Já para a segunda etapa de exposição (**Figs. 17, 20 e 23**), que engloba os meses de abril a junho de 1999, o segundo pico aparece aos 35 dias, sendo a carga total da redução igual a 339,1mC. Para a REFAP 2, o segundo pico aparece com 49 dias de exposição, sendo a carga total da voltametria de 114,5mC. Para a mesma época do ano, na Estação Rodoviária não foi observado um segundo pico.

A presença de dois picos de redução de sulfetos em potenciais muito próximos, foi observada anteriormente por outros autores [23, 84] na redução de amostras de prata sulfetadas eletroquimicamente em soluções contendo Na_2S . Nessas condições, um segundo pico ou “ombro” surge apenas em amostras fortemente sulfetadas, tendo sido encontrados por difração de Raios-X dessas amostras apenas picos de difração referentes a $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [23, 34].

Da mesma forma, Birss [84] atribuiu a presença de um segundo pico à redução de um filme aderente e compacto de Ag_2S e, à redução de um filme externo, dendrítico com pouco contato com o substrato (também de Ag_2S).

4.4 Retas de Sulfetação

As **Figs. de 30 a 44** apresentam a massa de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{área}$ vs. o tempo de exposição para todos os locais estudados nos dois períodos de exposição. A determinação das respectivas taxas de sulfetação, foi feita pelo método de erros quadráticos mínimos prevendo-se uma correlação linear para as curvas massa vs. tempo de exposição.

Na **Tabela 1** estão plotadas as expressões para as retas de sulfetação por local e período estudado, conforme apresentado pela equação da reta a seguir:

$$m_{\text{Ag}_2\text{S}}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = m_0 + S * t$$

Onde:

$m_{\text{Ag}_2\text{S}}$ → é a massa de Ag_2S por área de corpo de prova esperada após um tempo “t” de exposição.

m_0 → é a extrapolação da reta para o tempo $t = 0$

S → é a taxa de sulfetação média em $\mu\text{g}/\text{cm}^2 * \text{dia}$

Também estão tabelados os valores de r , coeficiente de correlação linear, N , número de amostras e $P_{N,r}$, a probabilidade de que para dado valor de N e de r se obtenha por acaso esta correlação. A correlação é tão melhor, quanto menor for o valor de $P_{N,r}$. Para $P_{N,r} \leq 5\%$ chama-se a correlação de significativa e para $P_{N,r} \leq 1\%$, ela é dita altamente significativa [86].

Para as retas medidas na indústria (REFAP1 e REFAP2), a correlação é sempre altamente significativa, obtendo-se sempre $P_{N,r} < 0,05\%$. Para os sítios urbanos, Estação Rodoviária e Azenha obtiveram-se $P_{N,r}$ entre 1,4% e 6,4%, indicando correlações significantes ou altamente significantes. Apenas no sítio Salgado Filho, foram obtidas probabilidades de erro elevadas de 15% e de 29%, indicando uma incerteza inaceitável nos valores da taxa de sulfetação medidas. Os valores obtidos para as expressões das taxas de sulfetação são discutidos a seguir.

LOCAL	M ₀ (µg/cm ²)	S(µg/cm ² *dia)	R	N	P _{N,r}	PERÍODO
REFAP1a (simultâneo)	- 2,44	1,003	0,98	8	≤0,05%	04 jan 99 – 15 mar 99
REFAP1 b (progressivo)	0,17	1,077	0,93	13	≤0,05%	04 jan 99 – 22 mar 99
REFAP1 c (simultâneo)	5,15	1,506	0,98	7	≤0,05%	19 abr 99 – 08 jun 99
REFAP2 a (simultâneo)	- 1,79	0,317	0,97	9	≤0,05%	04 jan 99 – 15 mar 99
REFAP2 b (progressivo)	- 0,06	0,289	0,93	12	≤0,05%	04 jan 99 – 22 mar 99
REFAP2 c (simultâneo)	- 0,52	0,526	0,99	9	≤0,05%	19 abr 99 – 08 jun 99
RODOVIÁRIA a (simultâneo)	- 0,13	0,088	1,0	5	≤0,05%	08 jan 99 – 15 mar 99
RODOVIÁRIA b (progressivo)	- 0,31	0,065	0,78	9	1,4%	08 jan 99 – 22 mar 99
RODOVIÁRIA c (simultâneo)	0,04	0,085	0,95	9	≤0,05%	19 abr 99 – 08 jun 99
AZENHA a (simultâneo)	- 0,16	0,043	0,86	5	6,4%	05 jan 99 – 15 mar 99
AZENHA b (progressivo)	- 0,40	0,054	0,86	9	0,3%	05 jan 99 – 22 mar 99
AZENHA c (simultâneo)	0,60	0,047	0,82	9	0,7%	19 abr 99 – 08 jun 99
SALGADO F ^o a (simultâneo)	- 0,02	0,007	0,89	5	4,5%	06 jan 99 – 15 mar 99
SALGADO F ^o b (progressivo)	0,01	0,004	0,52	9	15%	06 jan 99 – 22 mar 99
SALGADO F ^o c (simultâneo)	0,40	0,01	0,39	9	29%	19 abr 99 – 08 jun 99

Tabela 1 Expressões para as retas de sulfetação por local e período

$P_{N,r} \leq 5\% \rightarrow$ Significante

$P_{N,r} \leq 1\% \rightarrow$ Altamente Significante

4.4.1 Determinações no período de janeiro a março- início simultâneo

Considerando-se as amostras expostas a partir do início de janeiro (Figs. 30, 33, 36, 39 e 42), destaca-se a agressividade dos locais e as taxas de sulfetação na seguinte ordem

decrecente: $\delta m/\delta t_{REFAP\ 1} = 1,003$, $\delta m/\delta t_{REFAP\ 2} = 0,317$, $\delta m/\delta t_{RODOVIÁRIA} = 0,088$, $\delta m/\delta t_{AZENHA} = 0,043$ e $\delta m/\delta t_{SALGADO\ FILHO} = 0,007\mu gAg_2S/cm^2*dia$. Tais resultados indicam que existem diferenças em mais de uma ordem de magnitude nas taxas de sulfetação e nas concentrações de SO_2 entre os locais pesquisados na região urbana, como é o caso do centro da cidade (Rodoviária e Salgado Filho). Embora estes locais fiquem separados por uma distância de apenas 1,1km, possuem taxas de agressividade bastante diferentes. Obseva-se também que as atmosferas agressivas na REFAP1 e REFAP2 são, respectivamente, cerca de 11 vezes e de 3,5 vezes mais agressivas do que o local mais agressivo da região urbana no centro de Porto Alegre, ou seja, a Estação Rodoviária.

4.4.2 Determinações de janeiro a março- início progressivo

Considerando-se as amostras expostas no período de verão com exposição inicial progressiva (Figs.31, 34, 37, 40 e 43), destacam-se a agressividade dos locais e as taxas de sulfetação na seguinte ordem decrescente: $\delta m/\delta t_{REFAP\ 1} = 1,077$, $\delta m/\delta t_{REFAP\ 2} = 0,289$, $\delta m/\delta t_{RODOVIÁRIA} = 0,065$, $\delta m/\delta t_{AZENHA} = 0,054$ e $\delta m/\delta t_{SALGADO\ FILHO} = 0,004\mu gAg_2S/cm^2*dia$. Da mesma forma que as taxas de sulfetação das amostras expostas no início de janeiro, esses resultados mostram a existência de uma diferença de mais de uma ordem de grandeza nas taxas de sulfetação e concentrações de SO_2 entre os locais estudados. As atmosferas agressivas na REFAP1 e REFAP2 são, respectivamente, cerca de 16 vezes e 4 vezes mais agressivas do que o local mais agressivo da região urbana da cidade, a Estação Rodoviária.

Em um caso específico de uma amostra exposta na refinaria no ponto de amostragem REFAP1, para exposição inicial progressiva, não foi possível reduzi-la, pois apresentava coloração azulada diferente de todas amostras expostas até então. Como se observa pela análise de EDS da Fig. 45, a amostra não apresentava cloreto ($AgCl$), o que era esperado em uma atmosfera industrial [38].

4.4.3 Determinações de abril a junho- início simultâneo

A agressividade das amostras expostas de abril a junho decrescem da seguinte forma, conforme mostram as Figs. 32, 35, 38, 41 e 44 : $\delta m/\delta t_{REFAP\ 1} = 1,506$, $\delta m/\delta t_{REFAP\ 2} = 0,526$, $\delta m/\delta t_{RODOVIÁRIA} = 0,085$, $\delta m/\delta t_{AZENHA} = 0,047$ e $\delta m/\delta t_{SALGADO\ FILHO} = 0,01\mu gAg_2S/cm^2 *dia$, sendo as atmosferas agressivas na REFAP1 e REFAP2, respectivamente, 17 e 6 vezes mais

agressivas do que a Estação Rodoviária, região central de Porto Alegre de maior concentração de compostos de enxofre.

Foi encontrado cloreto (AgCl) em uma amostra não reduzida exposta no ponto de amostragem REFAP2, durante o período de 28 dias no segundo período de exposição (abril a junho), conforme está representado pela análise de EDS na **Fig.46**, indicando a qualidade do método em detectar a presença de outros poluentes, no caso HCl .

4.4.4 Análise geral dos resultados da taxa de sulfetação

A partir da análise da tabela 1, as seguintes observações podem ser feitas:

- a) O valor extrapolado da massa de Ag_2S para $t = 0$, M_0 , (massa inicial de Ag_2S em $t=0$) assume em média valores próximos a zero em todos os sítios e locais estudados. Isto indica que a taxa de sulfetação é linear no período estudado. Uma tendência para valores positivos de M_0 indicaria uma taxa inicial mais intensa, conforme verificado anteriormente por Dick [23, 34] em atmosferas de 1ppm de H_2S . Por outro lado, valores negativos de M_0 , indicariam haver um tempo inicial de indução antes de se iniciar a sulfetação a uma taxa constante.
- b) Dos valores de $P_{N, r}$, r e N conclui-se que o processo é linear e que o número de amostras, N , foi adequadamente escolhido na maioria das situações. Em ambiente industrial a correlação é excelente ($P_{N, r} \approx 0$), indicando uma taxa de sulfetação constante durante os períodos escolhidos. Nesses casos, seria possível o emprego de um número menor de amostras, ou mesmo a divisão dos períodos em intervalos menores de tempo.
- c) Para os sítios urbanos, a correlação é ainda significativa ou altamente significativa, porém não tão boa quanto nos sítios industriais. Essa maior dispersão de valores se deve provavelmente às menores taxas existentes no meio urbano, tendo as fontes de erro do método a corrente limite de oxigênio, a redução incompleta, a presença de outros compostos, a sensibilidade de corrente do potenciostato, o orifício feito na plaqueta e a preparação superficial da amostras, nesse caso, uma importância percentual maior. Observa-se como regra geral uma maior correlação (menores valores de $P_{N, r}$) quando as taxas são maiores.

- d) No caso específico do sítio Salgado Filho, além das baixas taxas de sulfetação existentes, causou a baixa correlação, nesse sítio, provavelmente a presença de fuligem depositada nas amostras, provenientes da fumaça provocada por um comércio de alimentos, onde estes são processados, gerando uma cobertura que impede o enxofre de chegar à superfície da prata e ali formar o Ag_2S .

As taxas de sulfetação médias para o período total estudado e para diferentes sítios estão representadas na **Fig. 47**. Comparando-se esta figura com as **Figs. de 30 a 44**, observa-se uma redução no coeficiente de correlação quando se analisam as retas de sulfetação de todo o período de exposição, desconsiderando-se as estações do ano. A exceção fica com a Av. Azenha, onde houve uma redução no coeficiente de correlação, mantendo-se constante a taxa de sulfetação. Os resultados da **Fig. 47** indicam valores médios para as taxas de sulfetação numa ordem decrescente de agressividade dos locais $\delta m/\delta t_{\text{REFAP1}} = 1,052$, $\delta m/\delta t_{\text{REFAP2}} = 0,318$, $\delta m/\delta t_{\text{Rodoviária}} = 0,068$, $\delta m/\delta t_{\text{Azenha}} = 0,048$ e $\delta m/\delta t_{\text{Salgado Filho}} = 0,003 \mu\text{gAg}_2\text{S}/\text{cm}^2\text{dia}$.

4.4.5 Determinação das concentrações de SO_2 pelo método da Pararrosanilina

As **Figs. 48, 49 e 50** mostram a variação das concentrações de SO_2 com o tempo, sendo as medidas quase que diárias nas estações de monitoramento REFAP1, REFAP2 e Estação Rodoviária. Para os pontos de amostragem REFAP1 e REFAP2, as amostras são coletadas e analisadas pela Refinaria Alberto Pasqualine (REFAP); já para a Estação Rodoviária, são coletadas pelo Departamento Municipal de Águas e Esgotos (DMAE) e analisadas pela REFAP.

Para o sítio REFAP1 (**Fig. 48**), observa-se que nos meses de verão (janeiro a março) existem grandes variações nas concentrações de SO_2 medidas, chegando-se a valores extremos, como por exemplo, $71 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ de ar em 05 de janeiro, enquanto que para o dia 11 de janeiro a concentração ficou em torno de $4 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ de ar. Entretanto, no outono a variação mostrou-se bem menor, como é observado, por exemplo, para o dia 23 de abril quando a concentração de SO_2 teve seu valor mais elevado em torno de $24 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ de ar. A partir do mês de maio, a concentração verificada foi de apenas $4 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ de ar. Observa-se que esse valor representa o valor mínimo detectável desse método, tendo ocorrido um provável erro de análise para esses valores.

As determinações diárias da concentração de SO₂ para a REFAP2 são apresentadas na Fig. 49. Observa-se que para os meses de verão ocorreram picos elevados de concentração, sendo verificado, no dia 26 de janeiro, o maior índice, que chegou a 178µgSO₂/m³ de ar. No entanto, em 28 de janeiro, dois dias mais tarde, a concentração de SO₂ medida foi de apenas 4,6µgSO₂/m³ de ar.

Na Estação Rodoviária também se observou uma elevada variação na emissão de SO₂ (Fig. 49) nos meses de verão, embora maiores concentrações do composto tenham sido verificadas nos meses de outono. Por exemplo, o dia 15 de junho apresentou o maior índice de emissão de SO₂, cerca de 42µgSO₂/m³ de ar, constatando-se o menor índice, de 4,2µgSO₂/m³ de ar, em 18 de junho.

Analisando-se as Figs. 48, 49 e 50 nota-se que o período de verão, em relação aos pontos de análise REFAP1 e REFAP2 (Figs. 48, e 49), em geral, apresenta maiores concentrações de SO₂ do que no outono. Já para Estação Rodoviária (Fig. 50), verifica-se que o outono apresentou maiores concentrações. Porém, nos três pontos de amostragem, verificou-se, a partir de maio, um grande número de amostragens com valores de concentração de SO₂ iguais a 4µgSO₂/m³ de ar. Isso indica uma provável falha no procedimento de análise ou no próprio equipamento, uma vez que não se detectam concentrações inferiores a 4 pelo método da Pararosanilina [85].

4.4.6 Comparação da taxa de sulfetação com parâmetros atmosféricos e fluxo de veículos

As Figs. de 51 a 55 apresentam a taxa de sulfetação em relação aos parâmetros meteorológicos, umidade relativa (UR%), índice pluviométrico, velocidade dos ventos e temperatura, fornecidos pelo 8^o DISME- Oitavo Distrito de Meteorologia, bem como a intensidade de tráfego verificada pela EPTC- Empresa Pública de Transportes e Circulação nas avenidas que foram objeto deste estudo.

4.4.6.1 Influência da umidade relativa

A Fig. 51 mostra a taxa de sulfetação (µg/cm²x dia) vs UR(%) média, para os períodos de análise. Na mesma figura, esses dados são comparados com taxas obtidas anteriormente [23,

34] em câmara ambiental em 1 ppm de H₂S a 25°C nas umidades relativas de 70, 80 e 90%. Observa-se que para ensaios laboratoriais a taxa de sulfetação aumenta com o aumento da umidade relativa [23, 24], o que é atribuída a uma participação da água adsorvida nas reações de sulfetação.

Para os resultados de exposição urbana, verificou-se uma diminuição da taxa de sulfetação com a umidade relativa. Atribuí-se esse resultado contrário aos testes laboratoriais, a associação direta entre a umidade relativa e índice pluviométrico, prevalecendo a influência desse último parâmetro, como é explicado no item 4.4.6.2.

Supondo-se que a taxa de sulfetação é diretamente proporcional à concentração de H₂S, uma concentração de H₂S equivalente pode ser calculada a partir da taxa de sulfetação medida em câmara climática com concentração conhecida de H₂S. Para ensaios realizados tanto em atmosferas urbanas (Rodoviária, Av. Azenha e Av. Salgado Filho), quanto em atmosferas industriais (REFAP1 e REFAP2), verificou-se em todos os casos que a taxa de sulfetação diminui com o aumento da umidade relativa. Considerando-se a UR média de 73% no período em estudo (janeiro a junho de 1999), pode-se determinar concentrações de H₂S equivalentes. Os valores obtidos são: 0,48ppm para a REFAP1, 0,14ppm para a REFAP2, 0,035ppm para a Rodoviária, 0,018ppm para a Av. Azenha. Para a Av. Salgado Filho, não foi possível determinar o valor, visto que os valores para taxa de sulfetação naquele local são muito pequenos.

4.4.6.2 Influência do índice pluviométrico

A Fig. 52 representa a taxa de sulfetação ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times \text{dia}$) *versus* quantidade de chuvas (mm) média nos períodos de análise, em que o índice pluviométrico médio e temperatura média no período de exposição foram respectivamente 73,18mm e 22°C.

Verifica-se que a taxa (velocidade) de sulfetação diminui tanto com o aumento da umidade, descrito anteriormente, como com o aumento da quantidade de chuvas, pois estes estão intimamente relacionados. Isso vem a confirmar, mais uma vez, a diferença entre a taxa de sulfetação para amostras sulfetadas em laboratório (câmara climática) e para aquelas expostas em atmosferas não controladas, que tendem a ter sua velocidade de sulfetação

diminuída com o aumento da quantidade de chuvas. Aparentemente, a chuva tem mais o efeito de “limpar” a atmosfera do que auxiliar na corrosão. Assim, taxas de corrosão elevadas durante o período de chuvas, normalmente o inverno, só poderão ser observadas quando concentrações do agente sulfetante alcancarem um valor máximo [21]. Rice *et al.* [10] também relatam a falta de dependência da umidade relativa na sulfetação da prata a baixas concentrações do agente sulfetante. Por esse motivo, acredita-se que a influência observada da UR e índice pluviométrico na taxa de sulfetação se deva integralmente à ação de limpeza da atmosfera.

Observando-se a **Fig. 52**, verifica-se que a exceção ficou com a estação de monitoramento da Estação Rodoviária, onde a velocidade de sulfetação se mostrou superior para um maior índice pluviométrico. Na rodoviária, as principais fontes poluidoras são aparentemente, os ônibus que permanecem estacionados e com o motor ligado sob o telhado do abrigo de embarque. Possivelmente a explicação para isso está na proximidade entre a fonte poluidora (ônibus) e a estação de medição. Sendo esse trajeto entre a fonte e a estação de medida pequeno, prevê-se uma pequena influência de chuva, pelo menor tempo de exposição.

4.4.6.3 Influência da velocidade dos ventos

A **Fig. 53** representa a relação da velocidade dos ventos com a taxa de sulfetação. Observa-se que o outono, segunda etapa de exposição das amostras, apresentou uma menor velocidade dos ventos em relação ao período de verão- etapa inicial de amostragem.

Uma redução média de 29,22% ocorreu na velocidade dos ventos para o período do outono em relação ao período de verão, provocando um aumento médio de 33,6% na taxa de sulfetação das plaquetas de prata expostas. A relação inversa dos parâmetros, velocidades dos ventos e taxa de sulfetação, pode ser atribuída ao fato de o vento aumentar dispersão dos gases na atmosfera, diminuindo sua concentração nas estações de medição.

4.4.6.4 Influência da temperatura

A **Fig. 54** representa a relação da temperatura com a velocidade de sulfetação (taxa). Através da análise do gráfico, constata-se que, aparentemente quanto menor for a temperatura

ambiente medida, maior será a taxa de sulfetação das amostras. No entanto, a diminuição da temperatura média está associada a diminuição do índice pluviométrico, sendo esse o provável causador o efeito observado.

4.4.6.5 Influência da intensidade de tráfego

Na **Fig. 55**, tem-se a representação da intensidade de tráfego com a taxa de sulfetação, em que a correlação entre os pontos Salgado Filho e Azenha é igual a 1. Observa-se, nesses dois locais, que o aumento do fluxo de veículos proporciona uma taxa de sulfetação maior das amostras. No ponto de amostragem Rodoviária, verifica-se uma elevada taxa de sulfetação, embora a intensidade de tráfego, naquele local, seja bem menor do que nos demais. Isso pode ser facilmente explicado, pelo maior fluxo de veículos coletivos encontrar-se na Estação Rodoviária, sendo estes os maiores responsáveis pela emissão de enxofre na atmosfera urbana devido à queima de óleo diesel, combustível usado em seus motores [1]. Por outro lado, a presença de coletivos estacionados na rodoviária com o motor ligado não é computada na intensidade de tráfego.

4.4.7 Comparação entre as medidas de SO₂ pelos métodos Pararrosanilina e Coulométrico

A **Fig.56** representa a comparação entre os resultados obtidos pelos dois métodos, sendo a concentração de SO₂ determinada quase que diariamente (método Pararrosanilina) durante o mesmo período em que as amostras de prata foram expostas (método Coulométrico). Utilizando-se os dados de dois sítios onde somente SO₂ era esperado (Rodoviária e REFAP2), encontrou-se uma correlação linear entre a concentração de SO₂ e a taxa de sulfetação da prata de $77 (\pm 0,08) \text{ gSO}_2\text{m}^{-3} \text{ de ar/gAg}_2\text{Scm}^{-2}\text{dia}^{-1}$. Tanto para a REFAP1, quanto para a REFAP2 o ponto que representa a etapa final de exposição (outono) não foi utilizado para se determinar a correlação entre os dois métodos, pois os valores fornecidos pela REFAP são constantes por vários dias e no limite mínimo de detecção, sendo um claro indicativo de erro nas análises.

Dentro da refinaria os pontos REFAP1 e REFAP2 distam da principal fonte poluidora a “caldeira de CO” 0,7km e 1,56km, respectivamente, sendo que para a área urbana da cidade como, por exemplo, a Estação Rodoviária, essa distância fica em torno de 18km. Para a

REFAP1, onde H_2S também está presente, encontra-se o dobro da taxa de sulfetação. Isso certamente se deve ao fato de que a prata possui maiores taxas de sulfetação em H_2S do que em SO_2 [19]. Conclui-se que o método Coulométrico sofre interferência do H_2S presente, não separando os efeitos do H_2S e SO_2 . O método coulométrico tende a superestimar a concentração de SO_2 , já que a taxa de sulfetação em H_2S é maior do que em SO_2 .

Pelo método da Pararrosanilina foi verificada uma maior concentração de SO_2 no ponto mais afastado, REFAP2. Isto poderia indicar uma dispersão atmosférica de gases da chaminé, de forma que os poluentes retornassem ao solo a uma distância superior a 0,7Km, que é a posição da estação REFAP1, no entanto, os dados do método Coulométrico indicaram uma taxa de sulfetação sempre cerca de três vezes maior na REFAP1 (ponto próximo) do que na REFAP2. Isto só pode ser explicado pelo fato de ser superior a concentração de H_2S no ponto REFAP1. Esse H_2S é, então oxidado no percurso da fonte até a REFAP2. Como o método da Pararrosanilina não detecta o H_2S e sim apenas o SO_2 , tem-se a impressão de haver uma maior concentração de gases sulfurosos no ponto REFAP2. Isto é apenas verdadeiro para o SO_2 .

4.5 Morfologia dos produtos de sulfetação

As **Figs. de 57 a 62** representam amostras que foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) após sua exposição em atmosfera que continha compostos de enxofre. A **Fig. 57** apresenta o sulfeto de prata (Ag_2S) formado a partir da exposição a solução de $Na_2S \cdot 9H_2O$. Observa-se a formação de um filme cobrindo homogeneamente toda a superfície com cristais grosseiros de Ag_2S com diâmetro até $20\mu m$. As **Figs. 58 e 59** mostram o Ag_2S formado sobre a amostra com 41 dias de exposição a atmosfera industrial nos pontos de amostragem REFAP1 e REFAP2, respectivamente. Na área industrial houve a formação de pequenos cristais dispersos ao longo de riscos de polimento e fino filme homogêneo cobrindo toda a superfície. Já na região urbana, para os pontos de amostragem Rodoviária, Azenha e Salgado Filho, conforme **Figs. 60, 61 e 62** o sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre estas amostras com 40 dias de exposição se caracterizou pela formação de cristais maiores, indicando menor taxa de nucleação. O filme de sulfeto homogêneo não é claramente percebido.

5 CONCLUSÕES

- 1) O método Coulométrico para a determinação de compostos de enxofre na atmosfera provou ser prático, eficiente e de baixo custo.
- 2) Com o método desenvolvido determinou-se uma taxa de sulfetação constante (linear) para exposições tanto em ambientes altamente agressivos, como é o caso da atmosfera industrial, como em ambientes urbanos. Observou-se que para o tempo de 69 dias, tempo máximo de exposição na região industrial, a taxa de sulfetação da prata permaneceu constante, sendo esta de aproximadamente $1,003 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia}$.
- 3) A nova metodologia tende a superestimar a emissão de derivados gasosos de enxofre, quando o H_2S também está presente, como é o caso de atmosferas industriais, porém tem a qualidade de identificar a presença de outros compostos.
- 4) Observou-se para ambientes urbanos, nos quais o único agente sulfetante esperado é o SO_2 , uma relação linear entre a taxa de sulfetação da prata e a concentração de SO_2 determinada pelo método da pararrosanilina, conforme expresso pela relação: $[\text{SO}_2] (\text{g}/\text{m}^3) = 77 (\pm 0,08) * \text{taxa de sulfetação} (\text{gAg}_2\text{S}/\text{cm}^2 \cdot \text{dia})$, isso permite a utilização quantitativa do método para a determinação de concentrações de SO_2 em ambientes urbanos.
- 5) O método pode ser usado como uma verificação preliminar de locais em diversos pontos ao mesmo tempo. Esse método serviria como um mapeamento inicial da taxa de agressividade, com a identificação dos pontos mais críticos, mede-se, então os poluentes.

6 FIGURAS

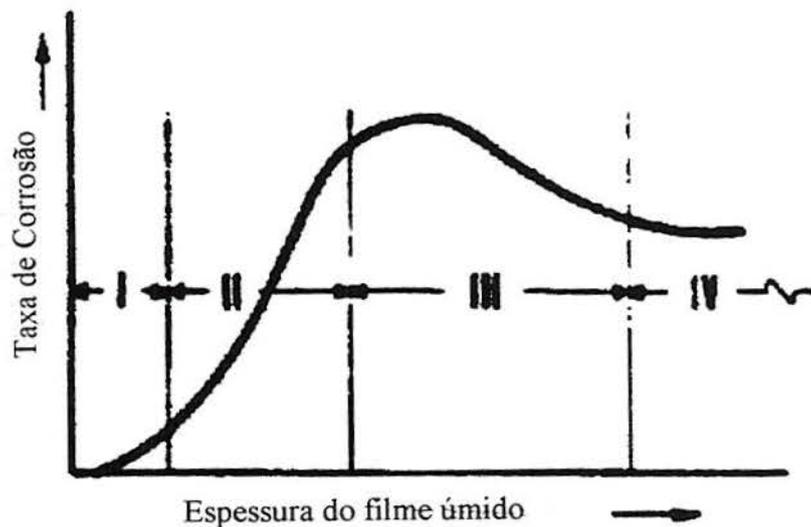


FIG. 1. Dependência da taxa de corrosão com a espessura do filme úmido.
FONTE: SHARMA, S. P.[9].

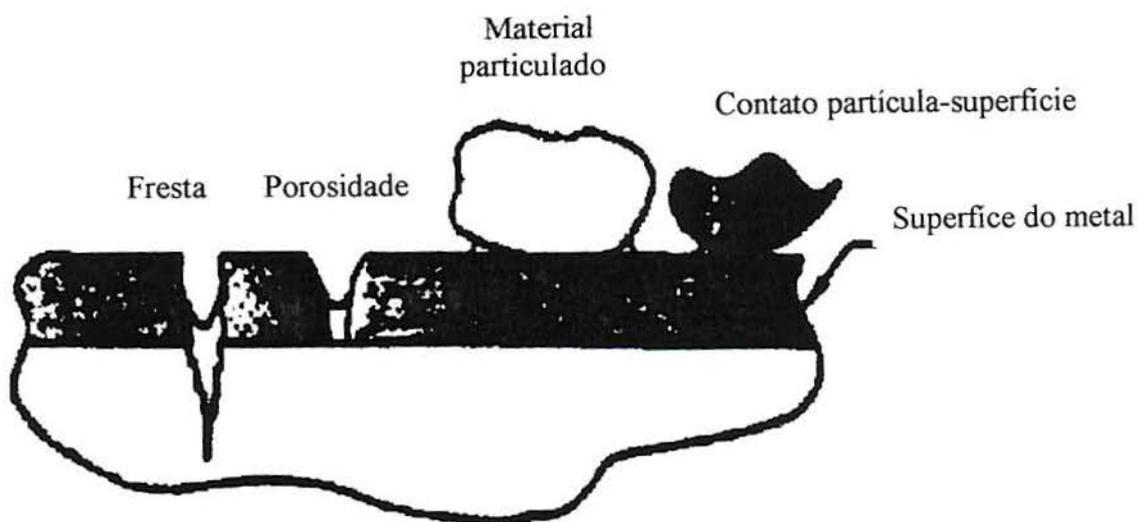


FIG. 2. Locais na superfície do metal sujeitos a corrosão.
FONTE: SHARMA, S. P.[9].

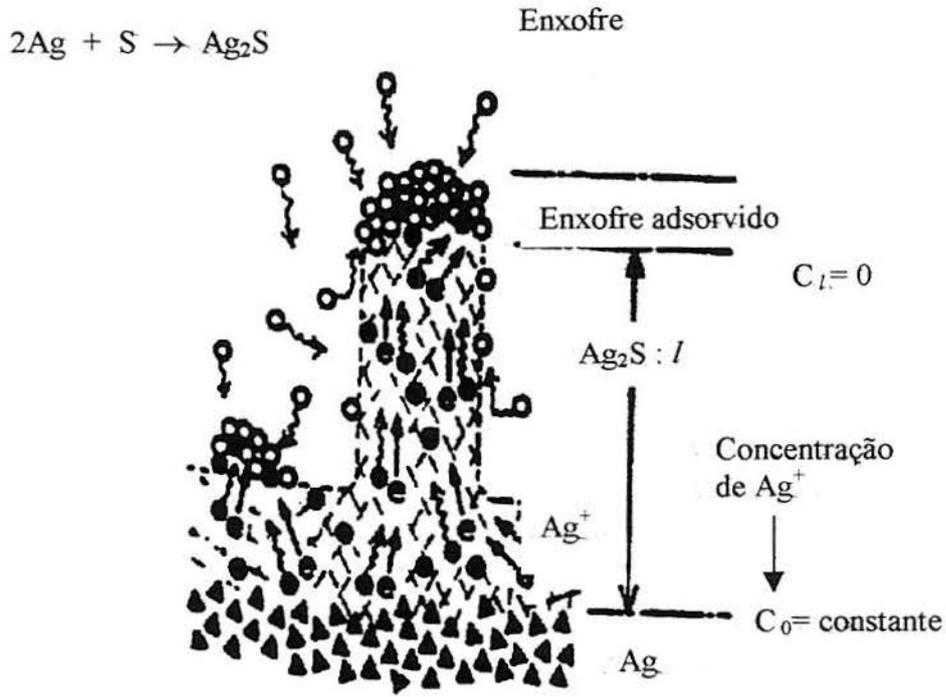


FIG. 3. Diagrama esquemático do mecanismo de crescimento de um *whisker* de Ag_2S .
 FONTE: KASUKABE, S. [25].

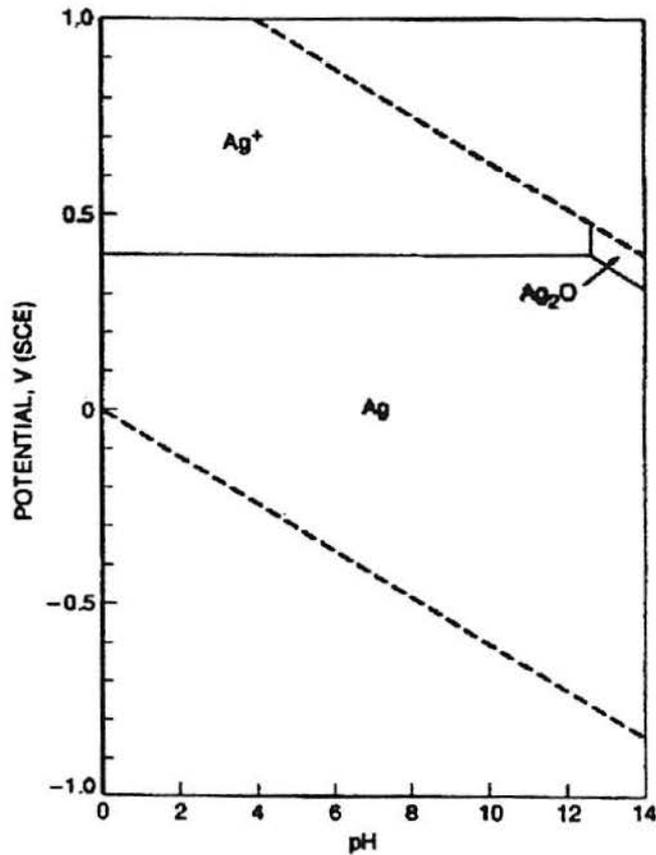


FIG. 4. Diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{Ag}-\text{H}_2\text{O}$ a 25°C e a $1\mu\text{M}$ de Ag^+ .
 FONTE: GRAEDEL, T. E. [38].

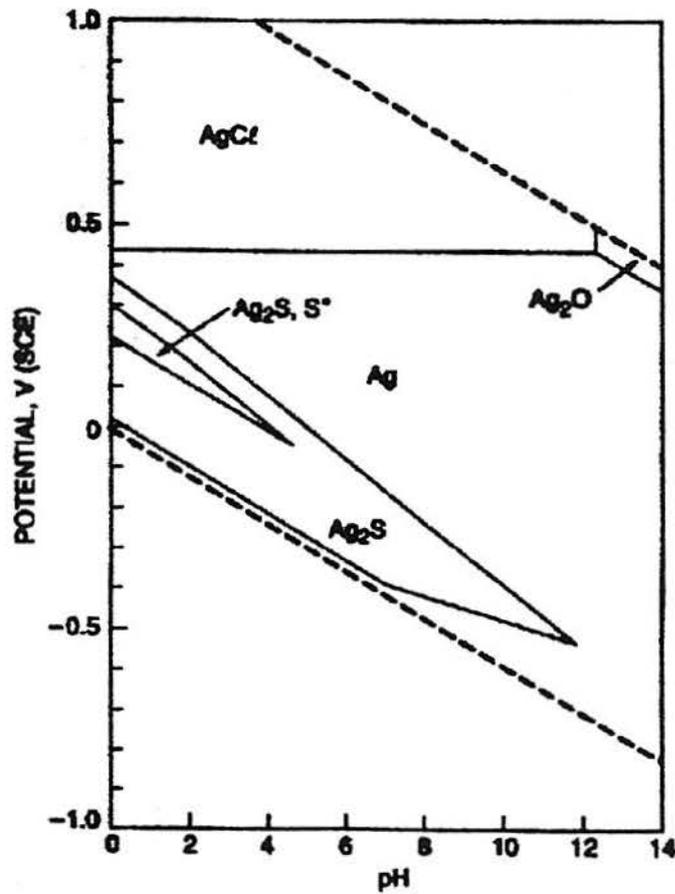


FIG. 5. Diagrama de equilíbrio para o sistema Ag-S-Cl-CO₂-H₂O a 25°C e a 0,1M de S, 0,05M de Cl, 0,01M de C e 1µM de Ag.
 FONTE: GRAEDEL, T. E. [38].

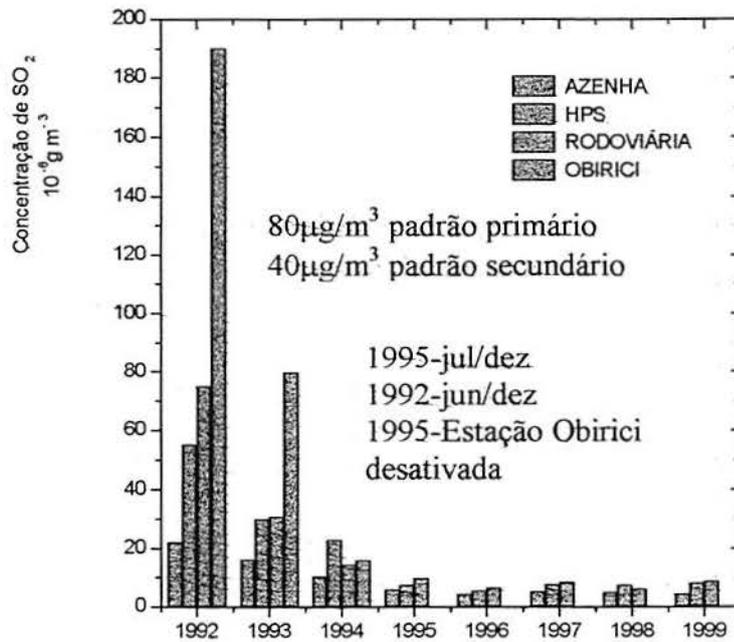


FIG. 6. Média aritmética anual da concentração de SO₂ nas quatro estações de monitoramento.
 FONTE: MENEGAT, R. [1] & RODRIGUEZ, M. T. R. [79]

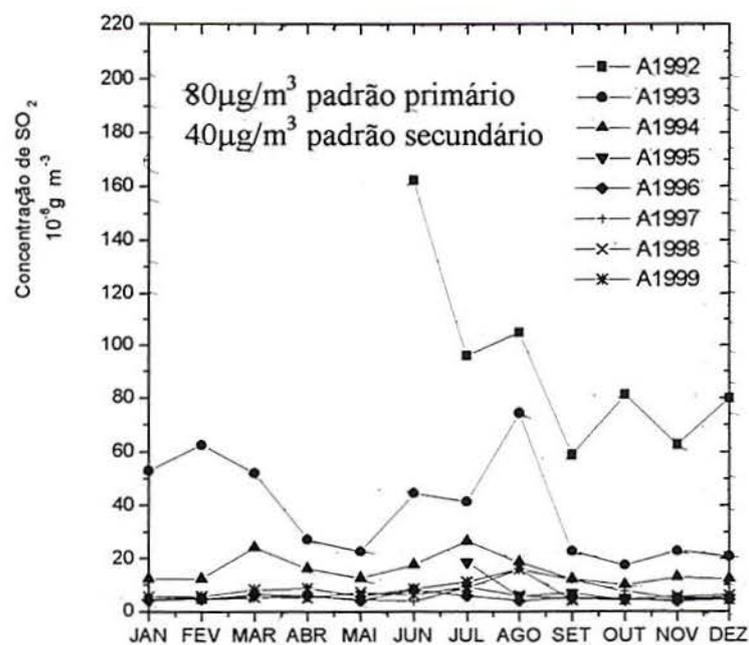


FIG. 7. Média aritmética mensal da concentração de SO_2 nas quatro estações de monitoramento.
FONTE: MENEGAT, R. [1] & RODRIGUEZ, M. T. R. [79]

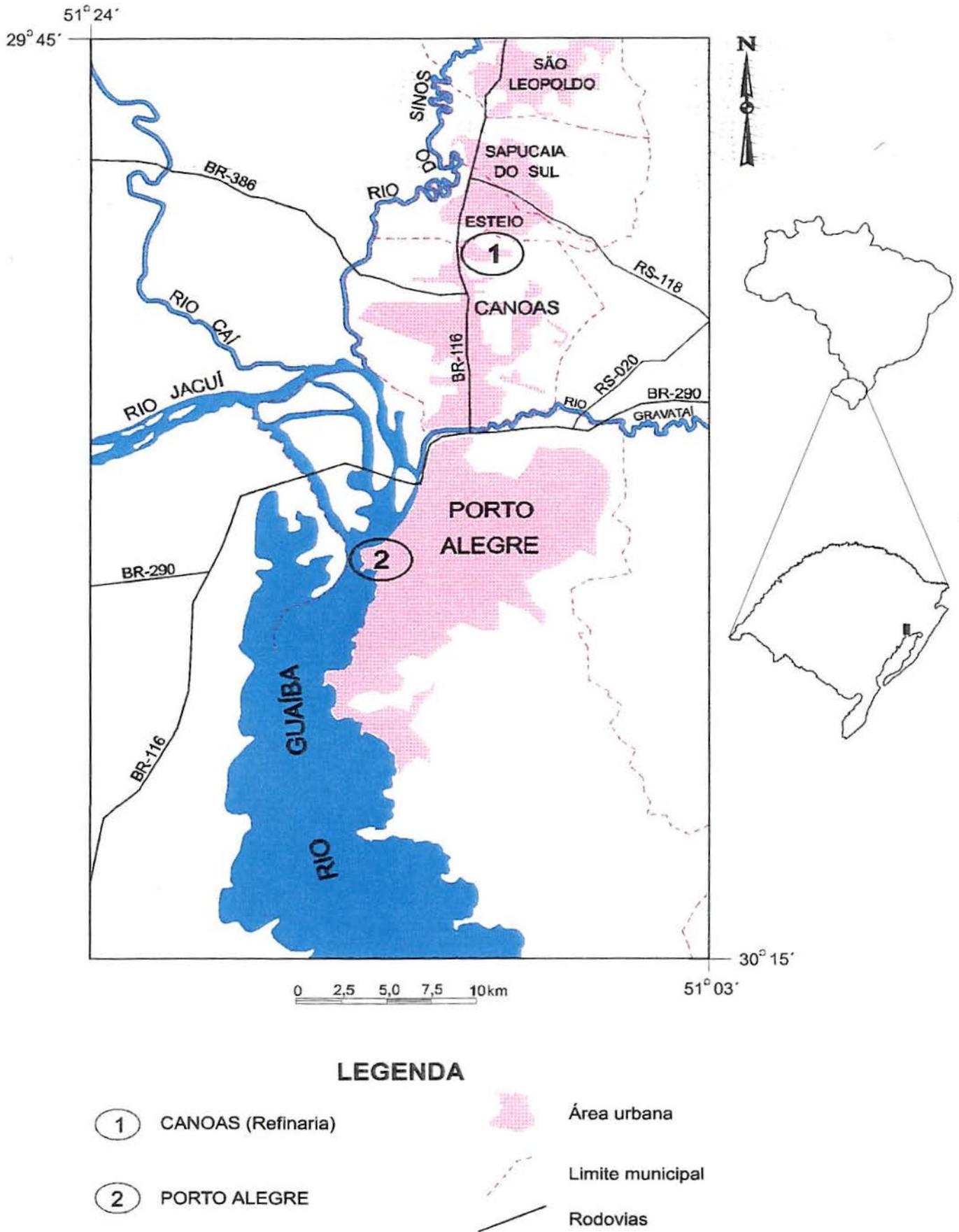


FIG. 8. Mapa de localização das áreas de estudo no Estado do Rio Grande do Sul.

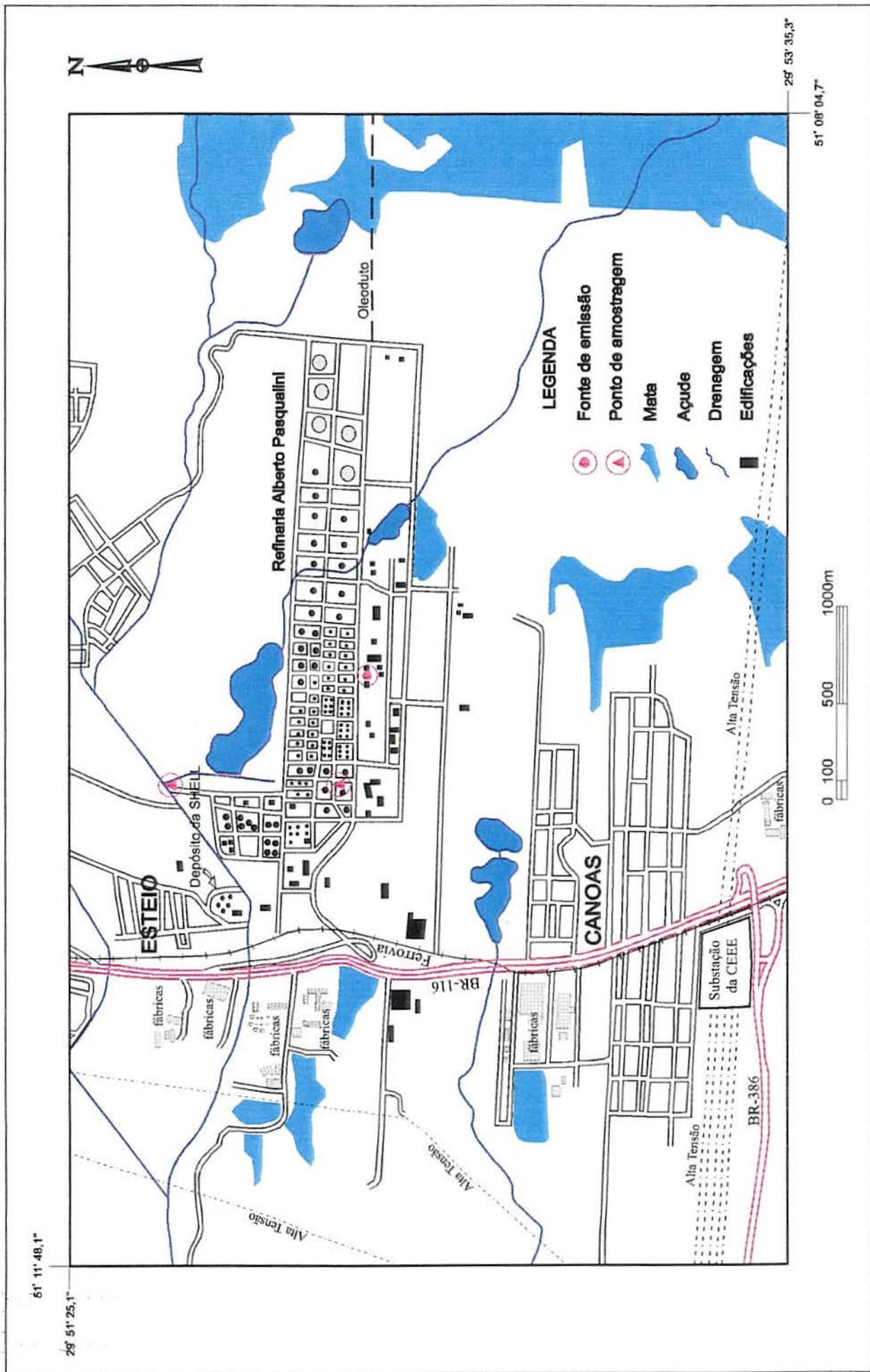
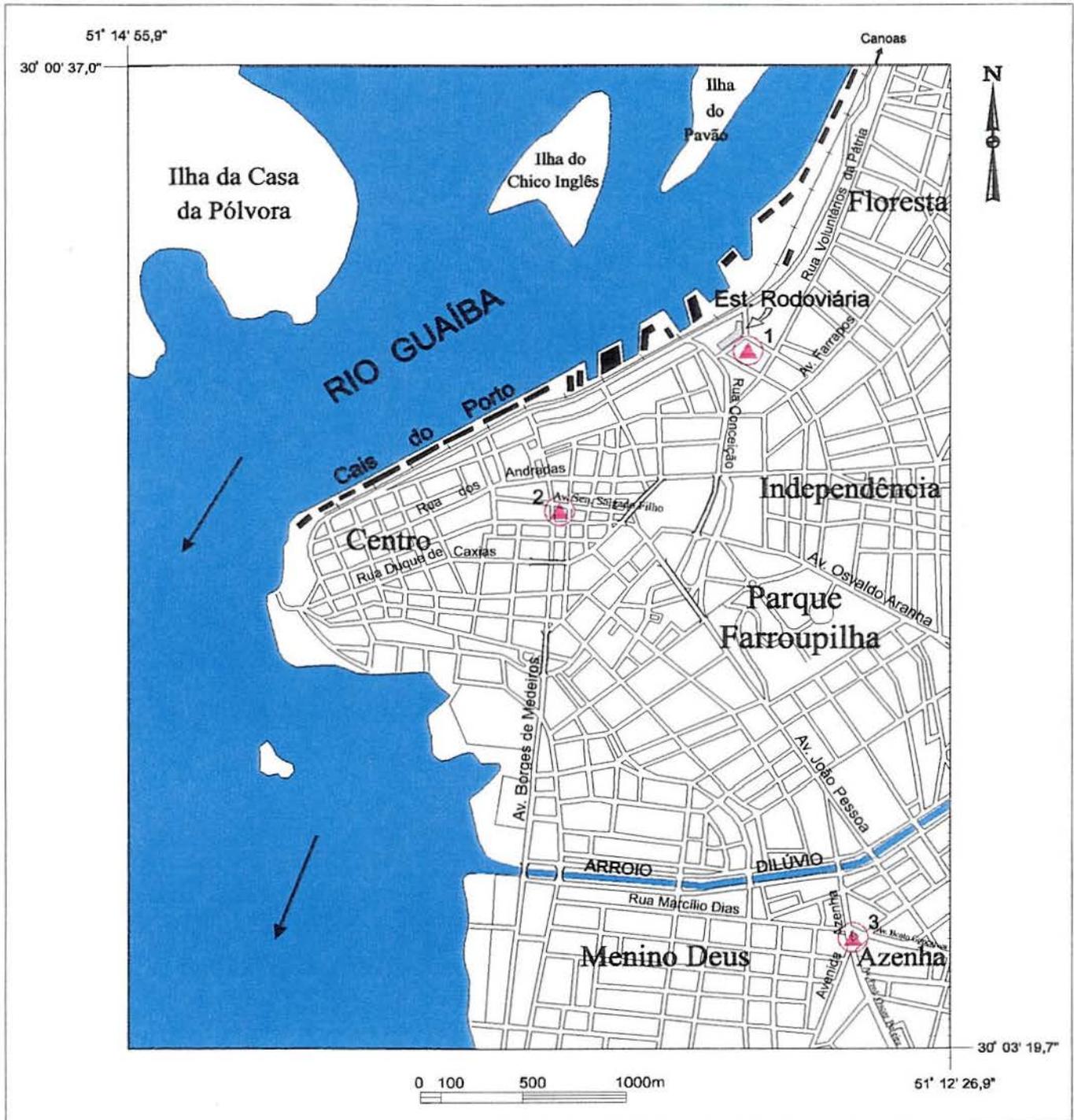


FIG. 9. Mapa de localização dos pontos de amostragem e fonte de emissão em Canoas.



LEGENDA

Pontos de amostragem

- 1 Estação Rodoviária
- 2 Av. Sen. Salgado Filho
- 3 Av. Azenha

- Ponte/Viaduto
- Galpão
- Linha Férrea

| FIG. 10. Mapa de localização dos pontos de amostragem em Porto Alegre.



FIG. 11. Ponto de amostragem localizado na Estação Rodoviária de Porto Alegre.

CÉLULA ELETROQUÍMICA

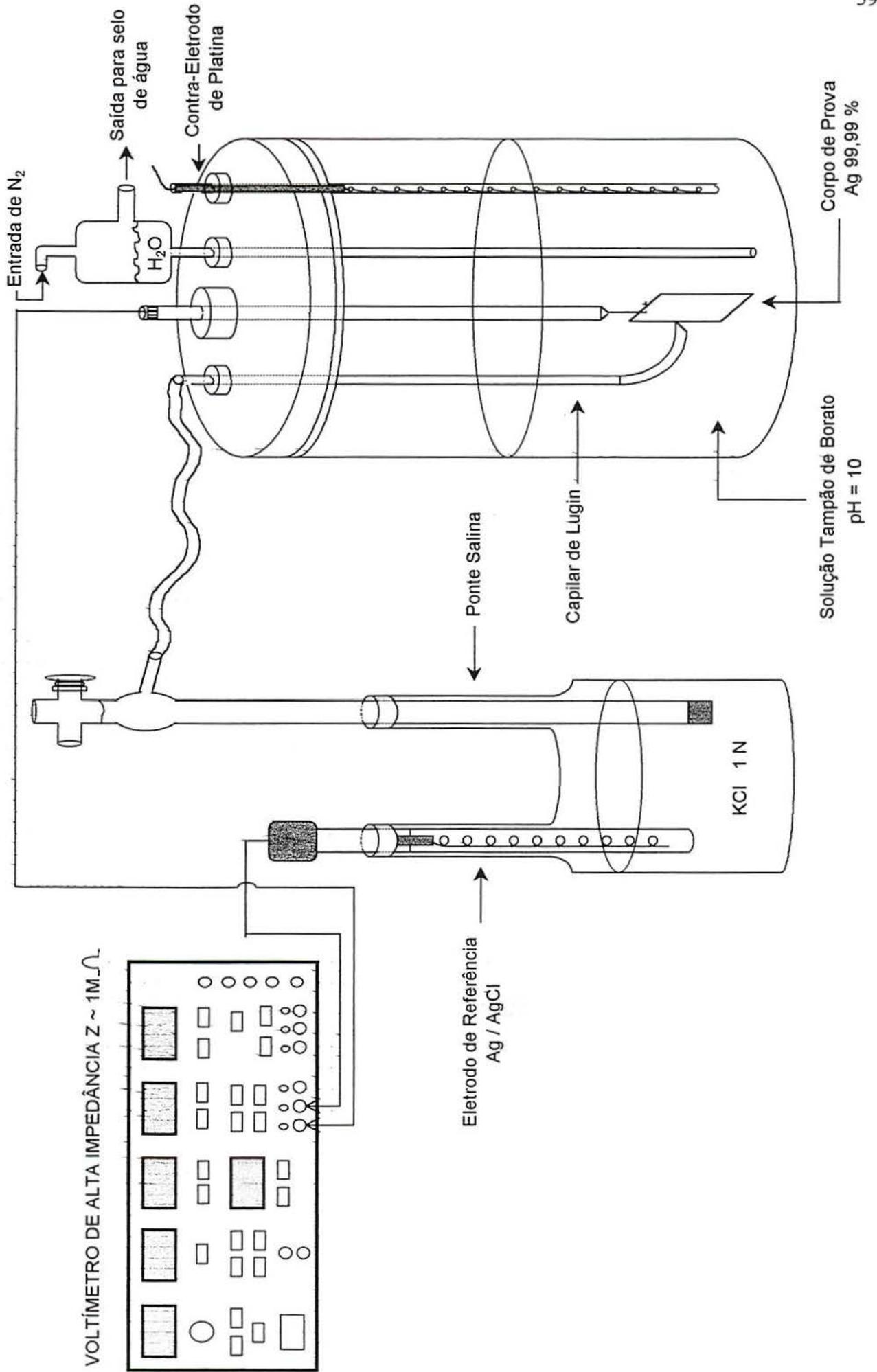


FIG. 12. Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada

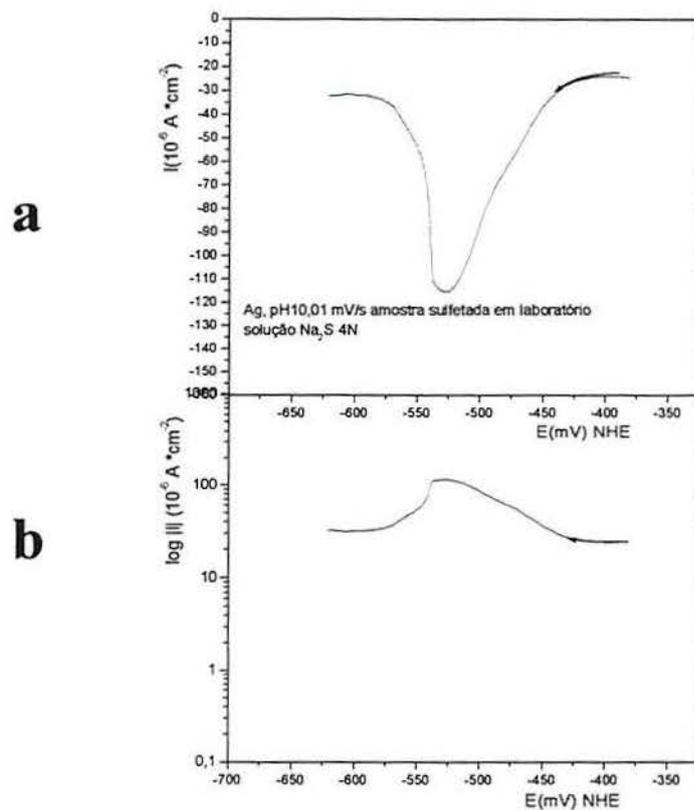


FIG. 13. Redução Potenciodinâmica da prata após contato com solução Na_2S 4M. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

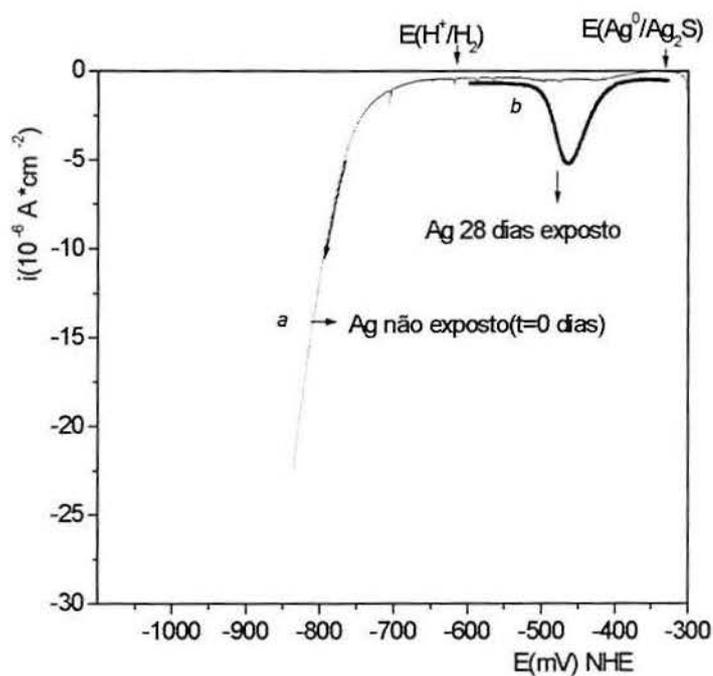


FIG. 14. Curva de redução da prata pura não exposta comparada com a curva de redução da prata exposta na região metropolitana da cidade.

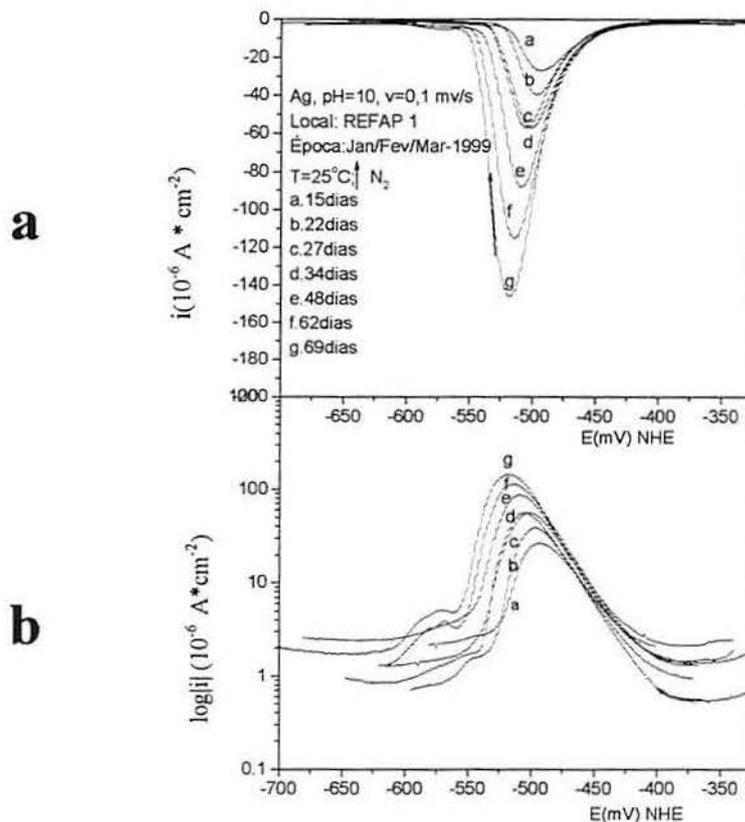


FIG. 15. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP1, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

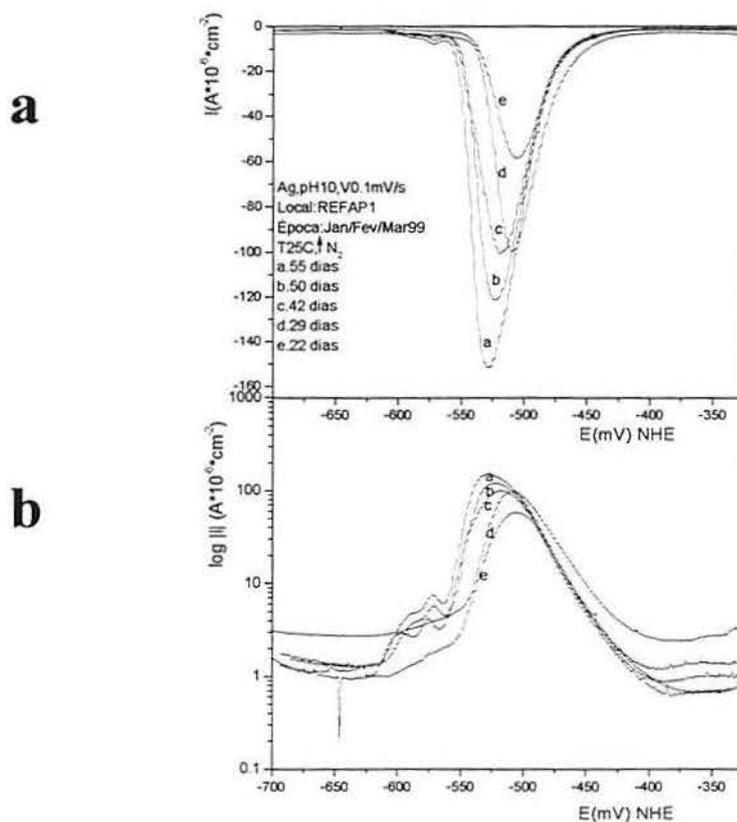


FIG. 16. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP1, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

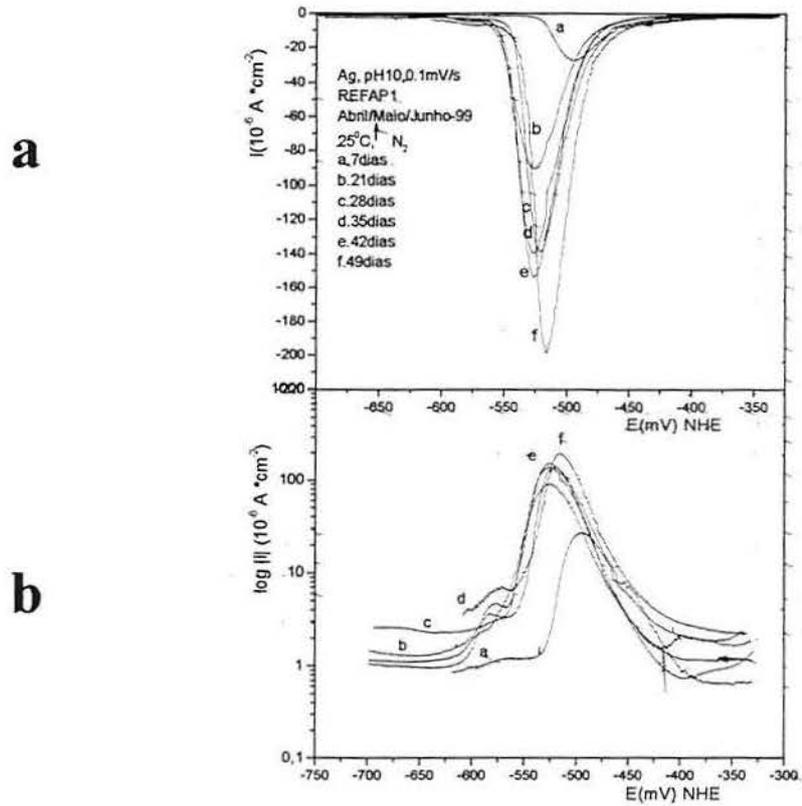


FIG. 17. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP1, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

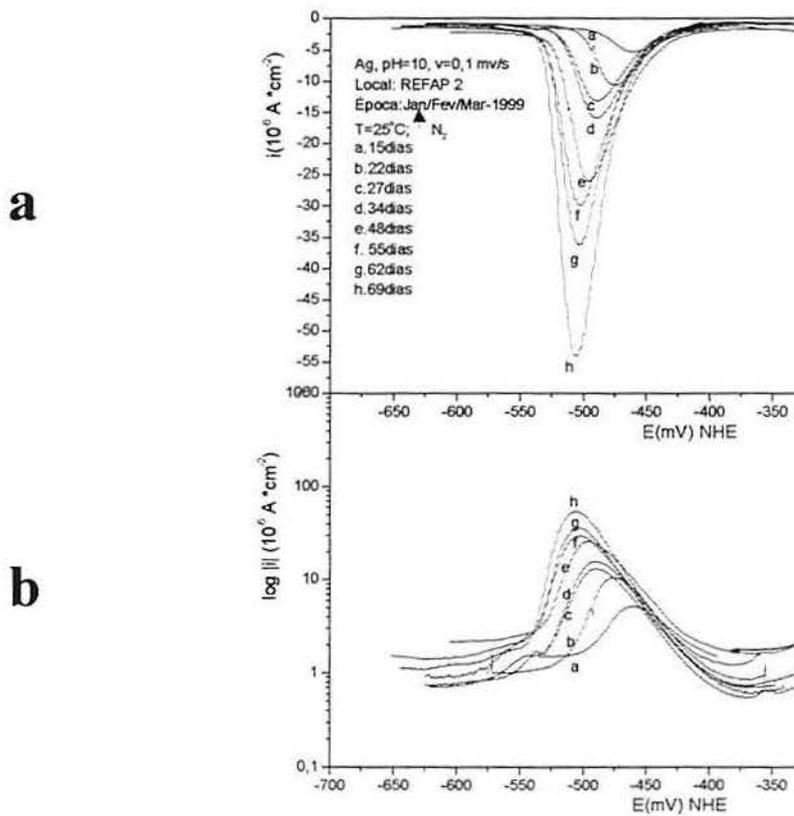


FIG. 18. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP2, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

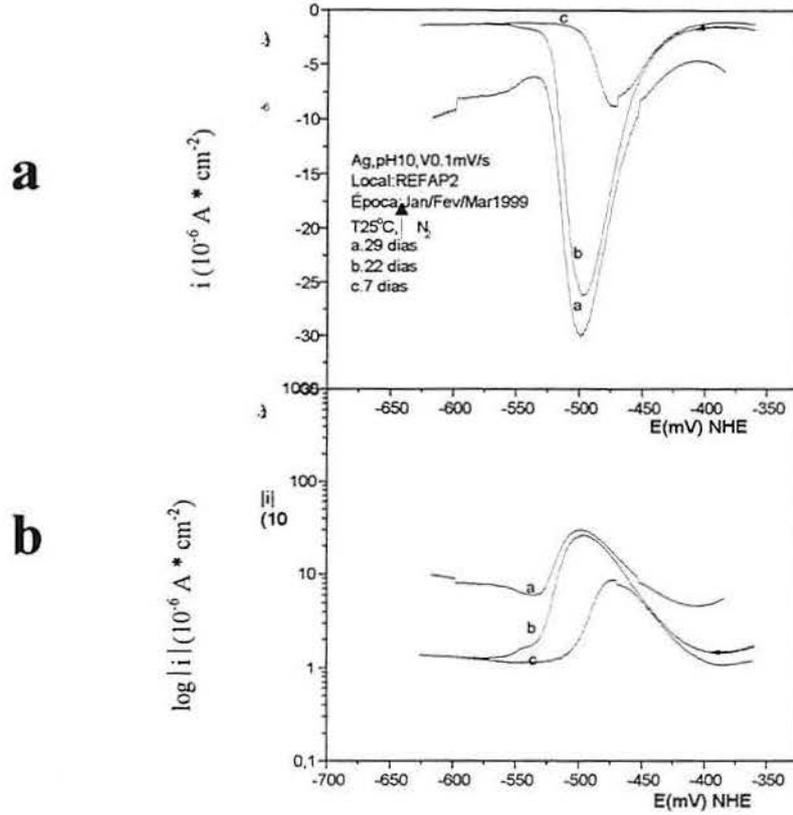


FIG. 19. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP2, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

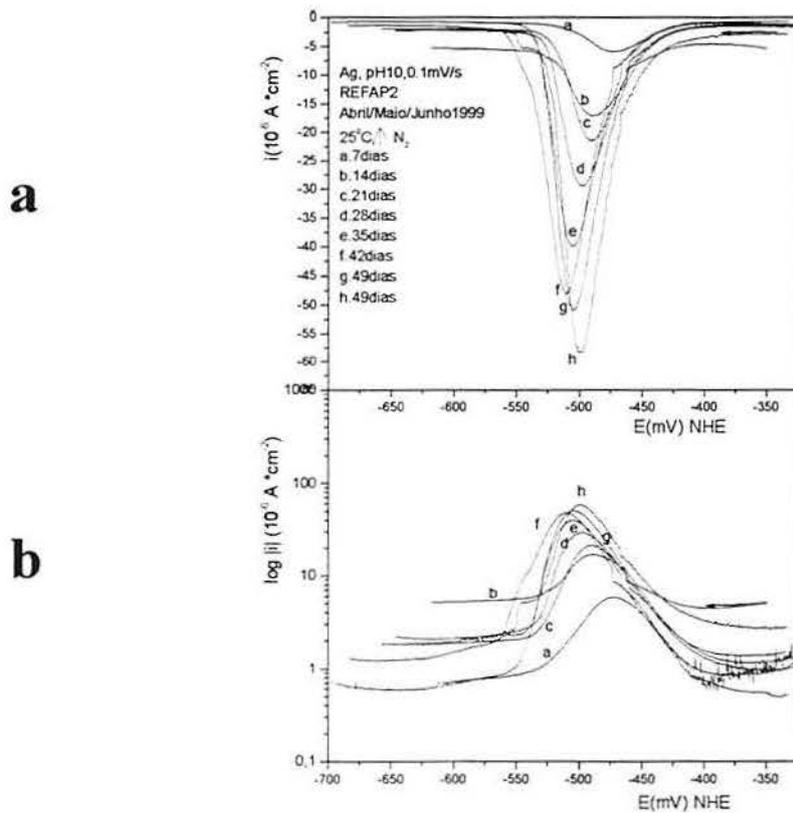


FIG. 20 Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera industrial, sítio REFAP2, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

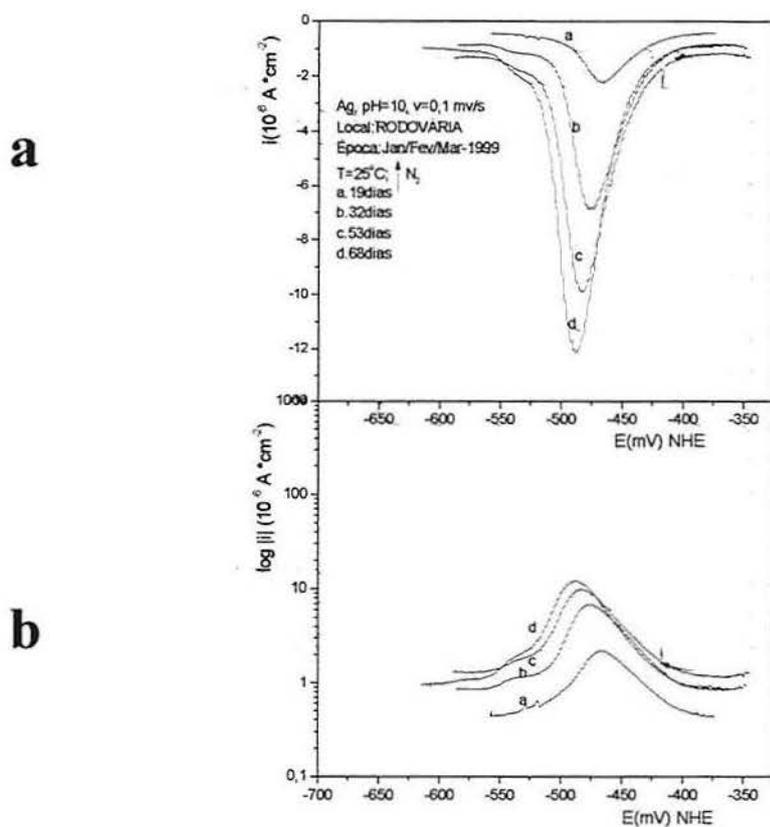


FIG. 21. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Rodoviária, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

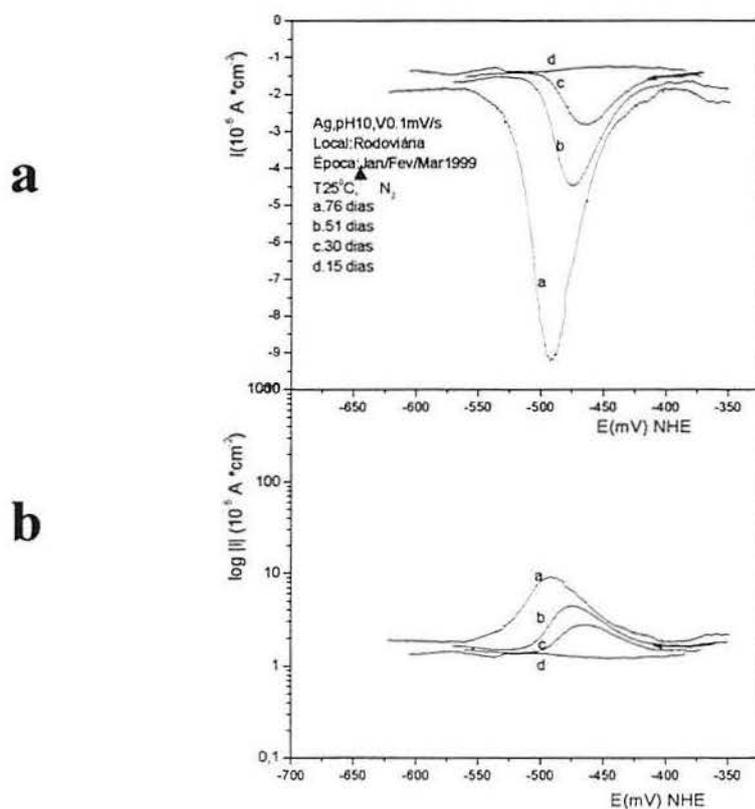


FIG.22. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Rodoviária, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

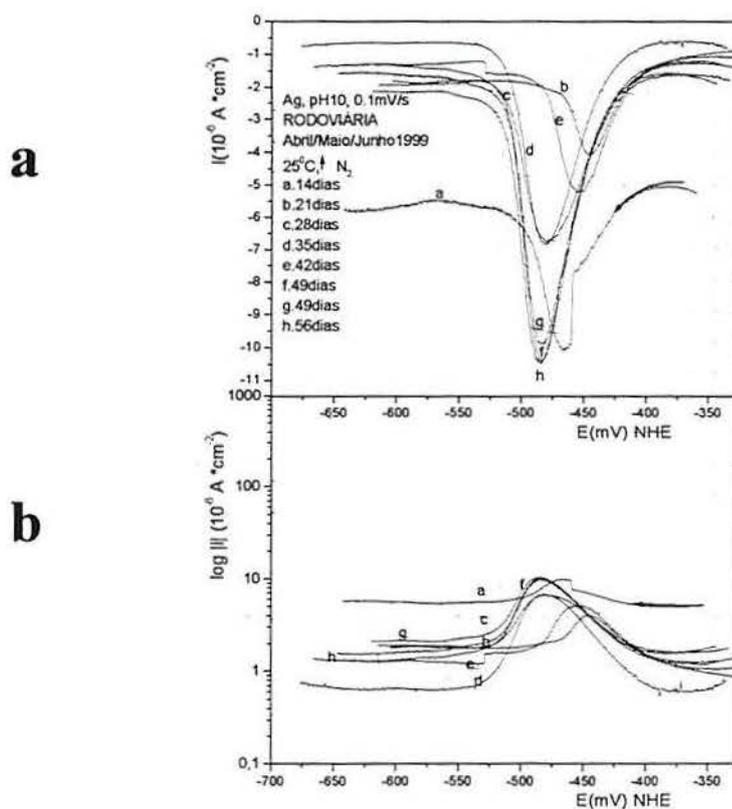


FIG. 23. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Rodoviária, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

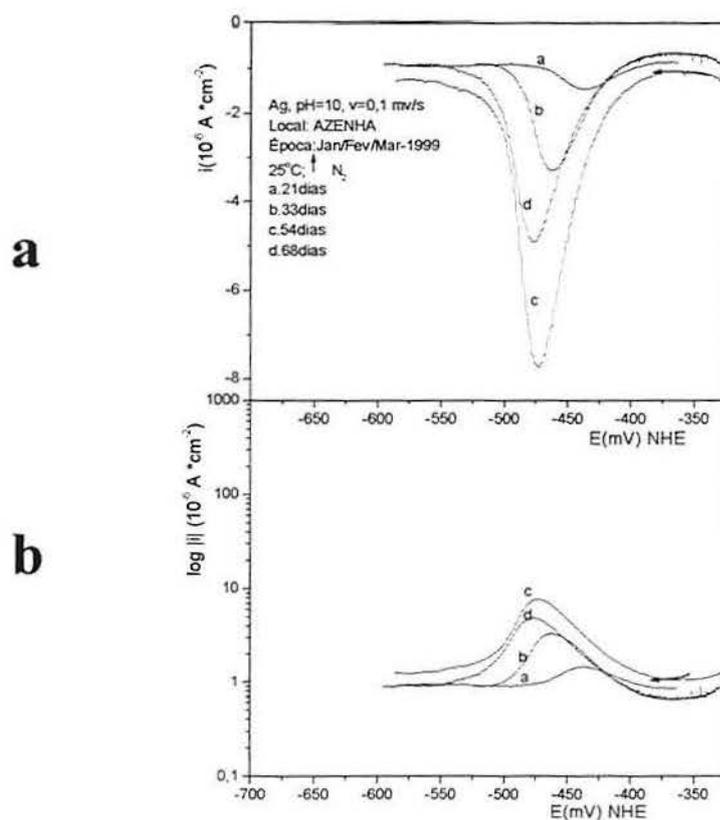


FIG. 24. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Azenha, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

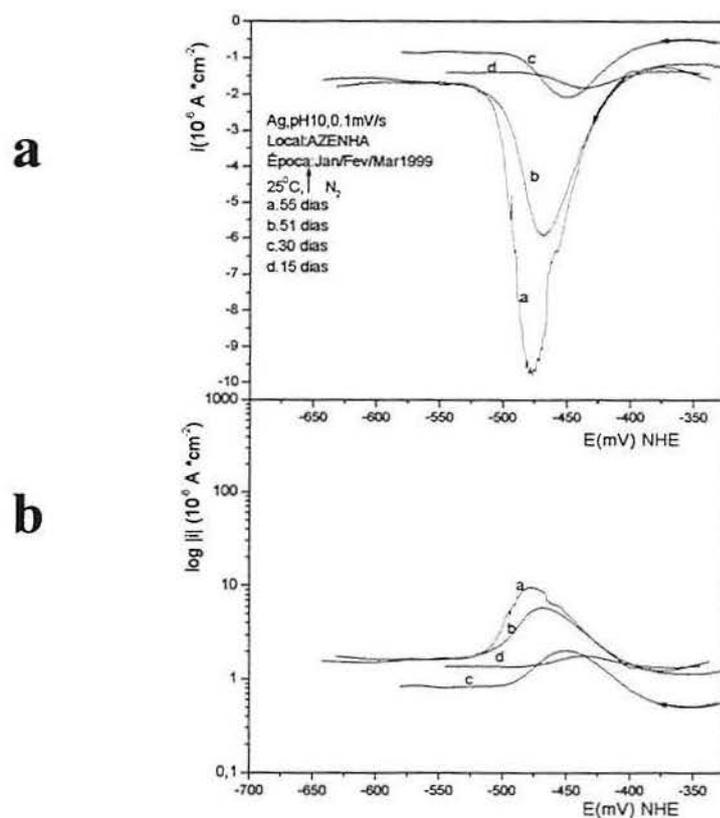


FIG. 25 Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Azenha, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

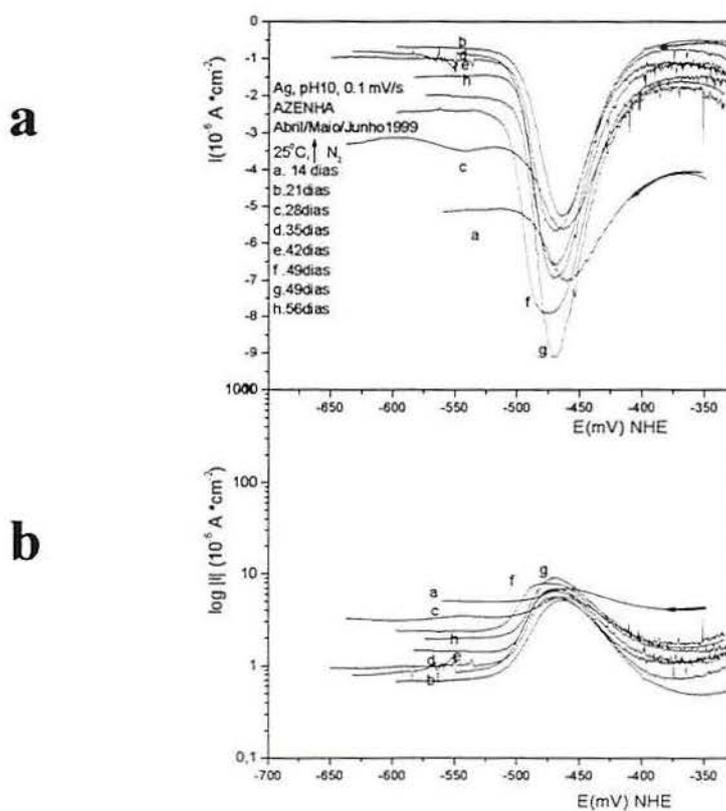


FIG. 26. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Azenha, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

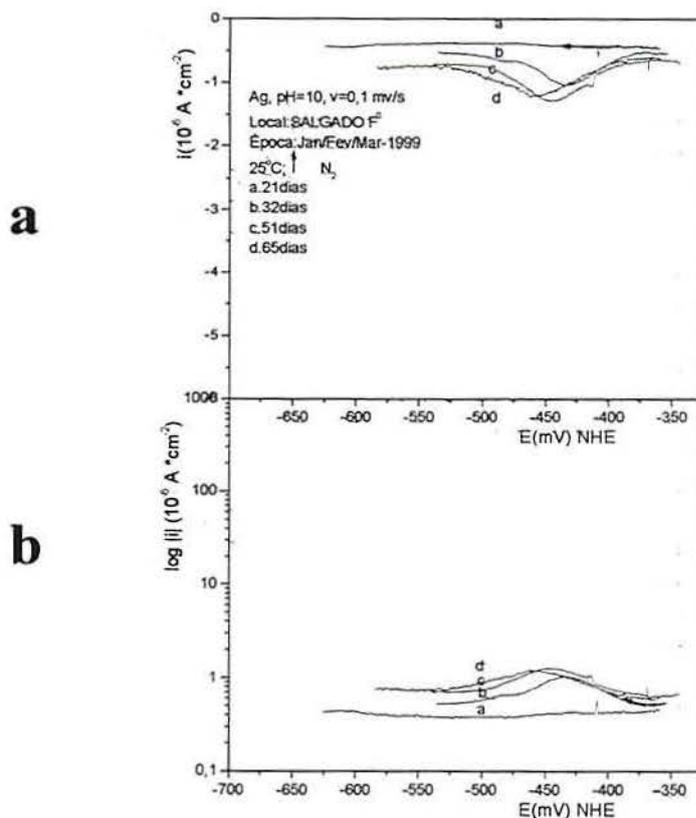


FIG. 27. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sitio Salgado Filho, determinações no período de janeiro a março com início simultâneo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

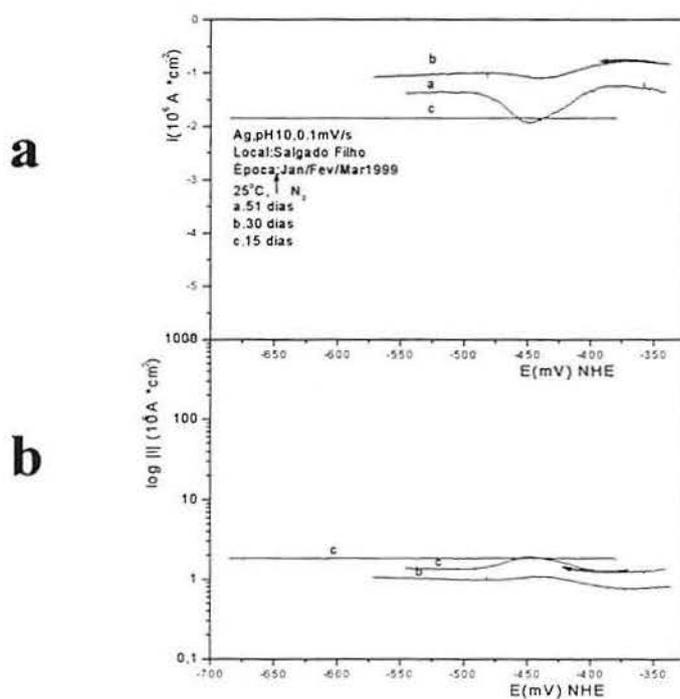


FIG. 28. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sitio Salgado Filho, determinações no período de janeiro a março com início progressivo. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

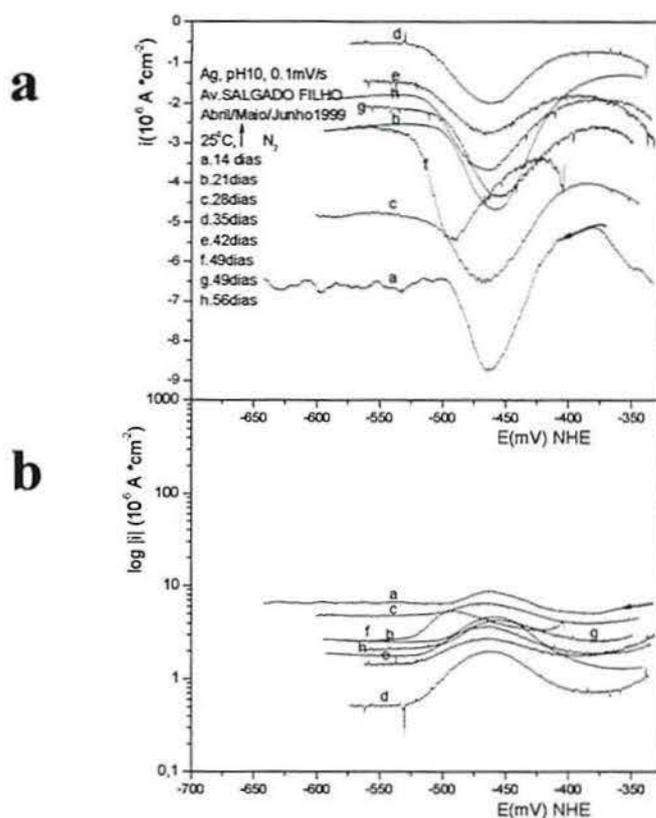


FIG. 29. Curvas de Redução de Ag pura após exposição em atmosfera urbana, sítio Salgado Filho, determinações no período de abril a junho. Representação a) $i \times E$ e b) $\log |i| \times E$.

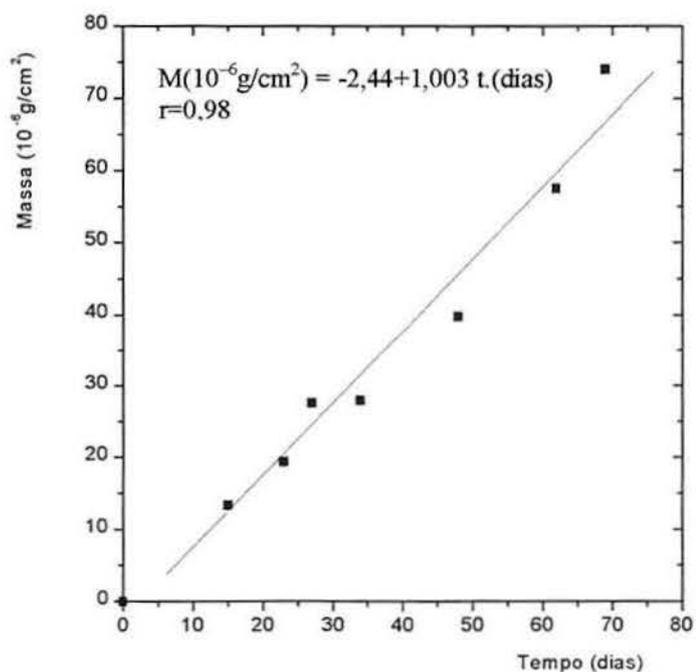


FIG. 30. Retas de sulfetação para o sítio REFAP1- determinações de janeiro a março com início simultâneo.

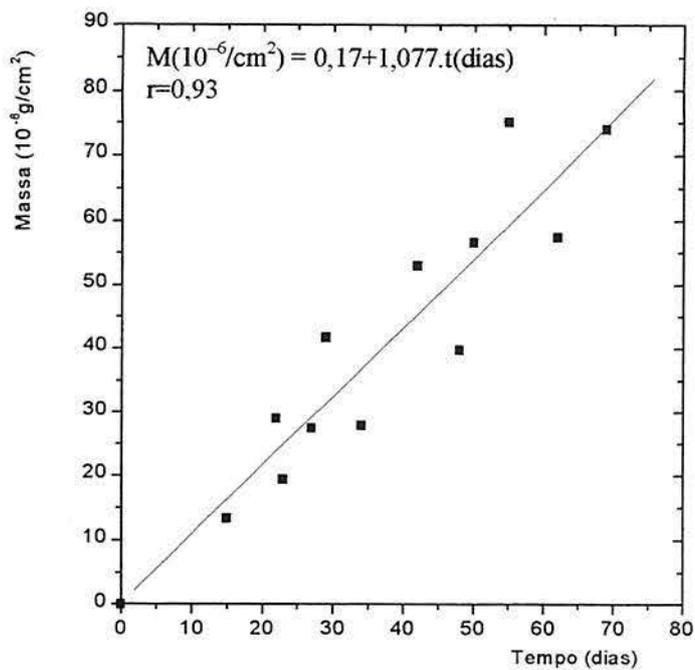


FIG. 31. Retas de sulfetação para o sítio REFAP1- determinações de janeiro a março com início progressivo.

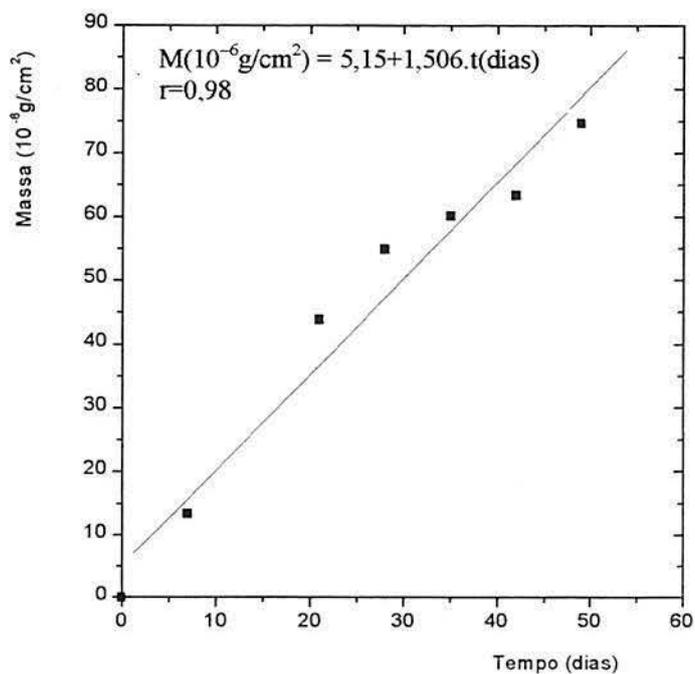


FIG. 32. Retas de sulfetação para o sítio REFAP1- determinações de abril a junho.

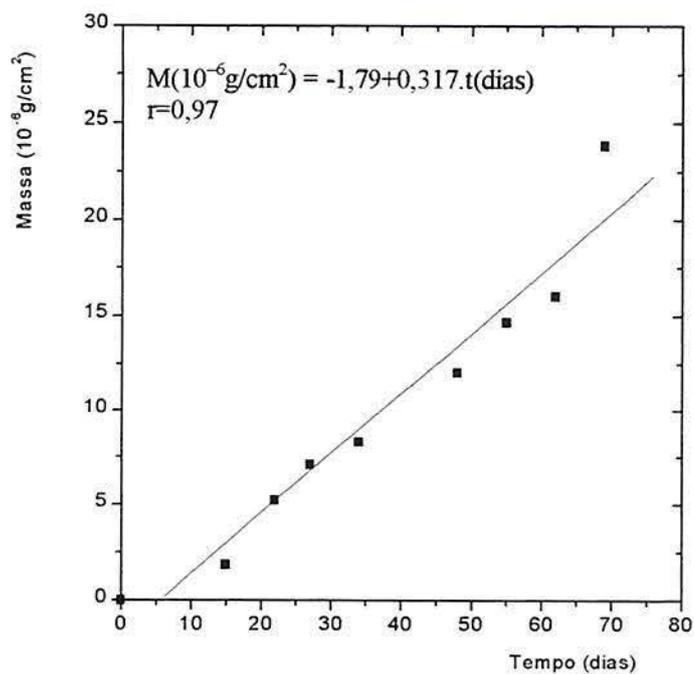


FIG. 33. Retas de sulfetação para o sitio REFAP2- determinações de janeiro a março com início simultâneo.

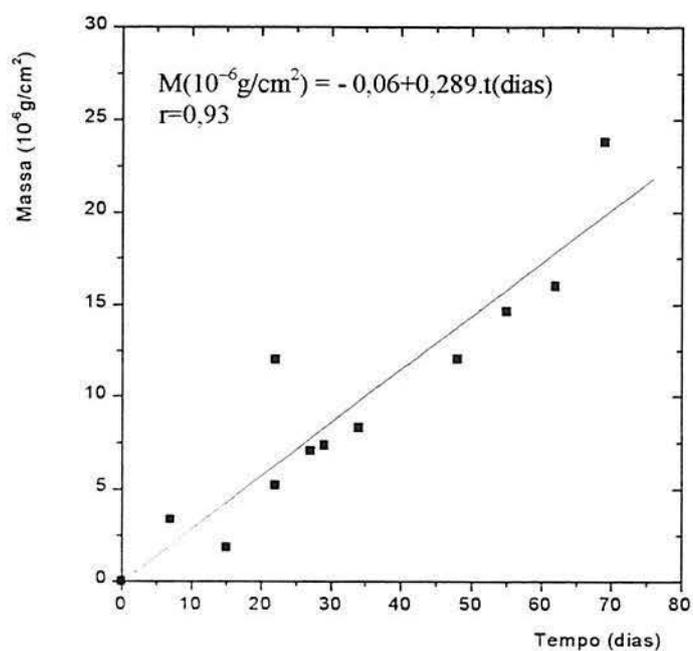


FIG. 34. Retas de sulfetação para o sitio REFAP2- determinações de janeiro a março com início progressivo.

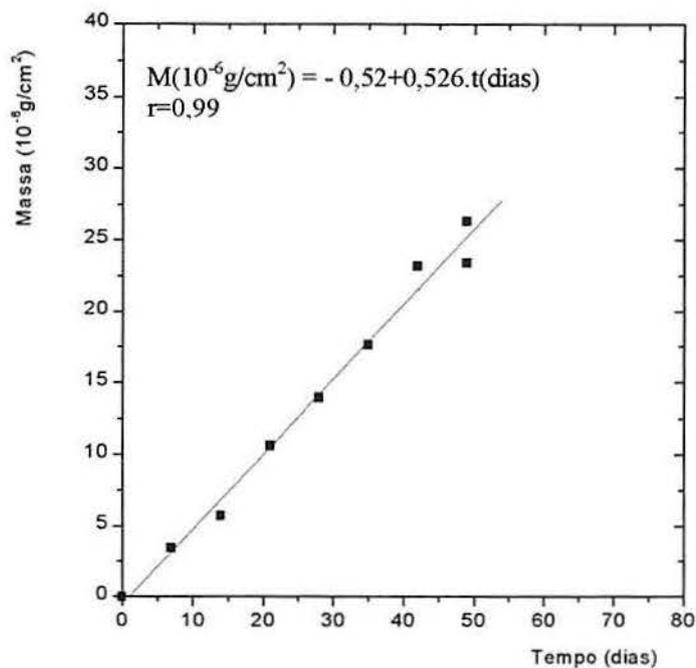


FIG. 35. Retas de sulfetação para o sítio REFAP2- determinações de abril a junho.

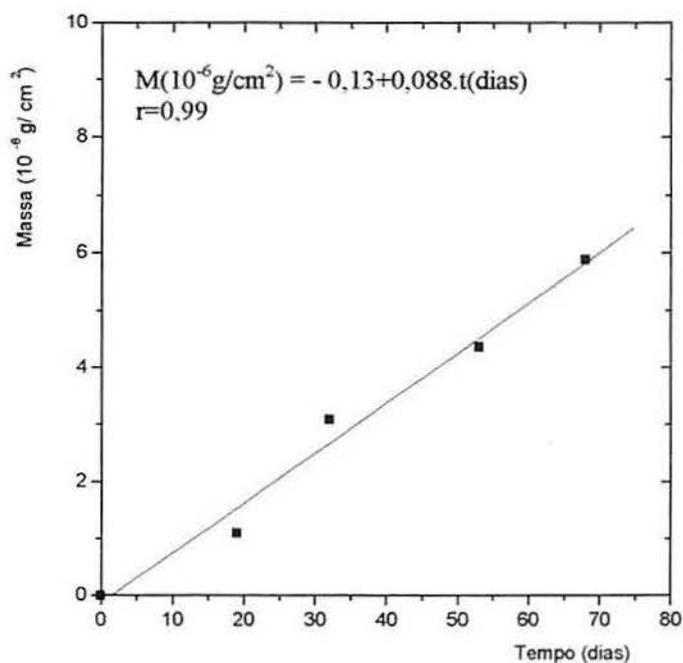


FIG. 36. Retas de sulfetação para o sítio Rodoviária- determinações de janeiro a março com início simultâneo.

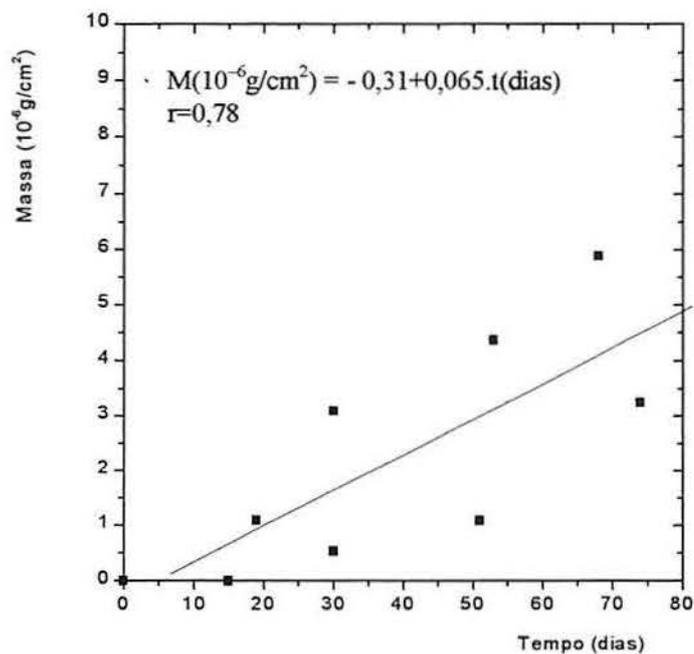


FIG. 37. Retas de sulfetação para o sítio Rodoviária- determinações de janeiro a março com início progressivo.

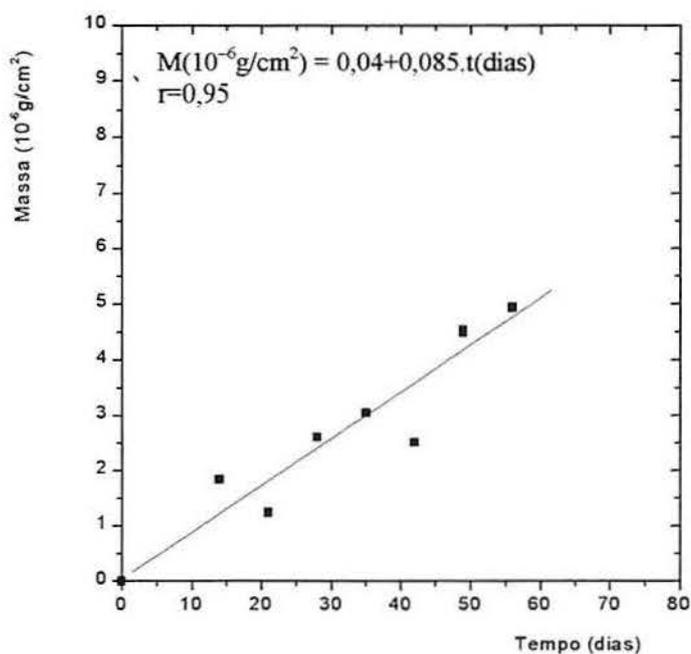


FIG.38 Retas de sulfetação para o sítio Rodoviária- determinações de abril a junho.

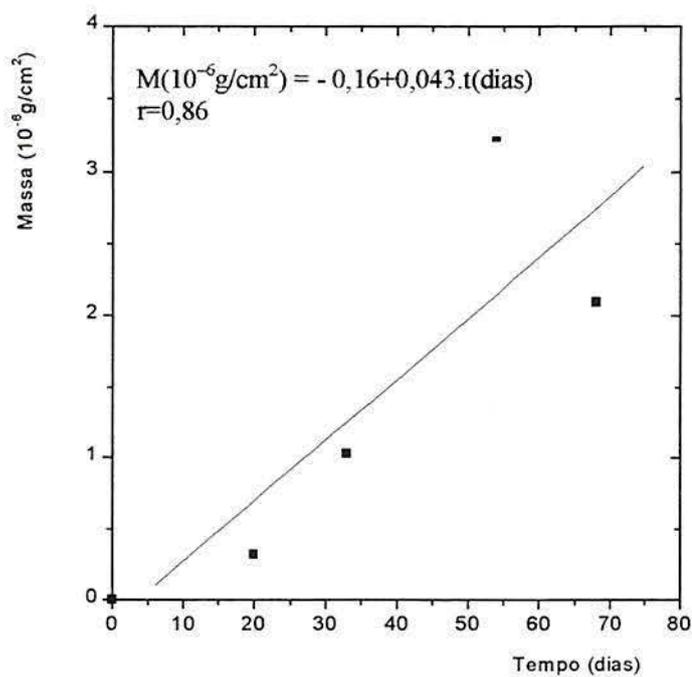


FIG. 39. Retas de sulfetação para o sítio Azenha- determinações de janeiro a março com início simultâneo.

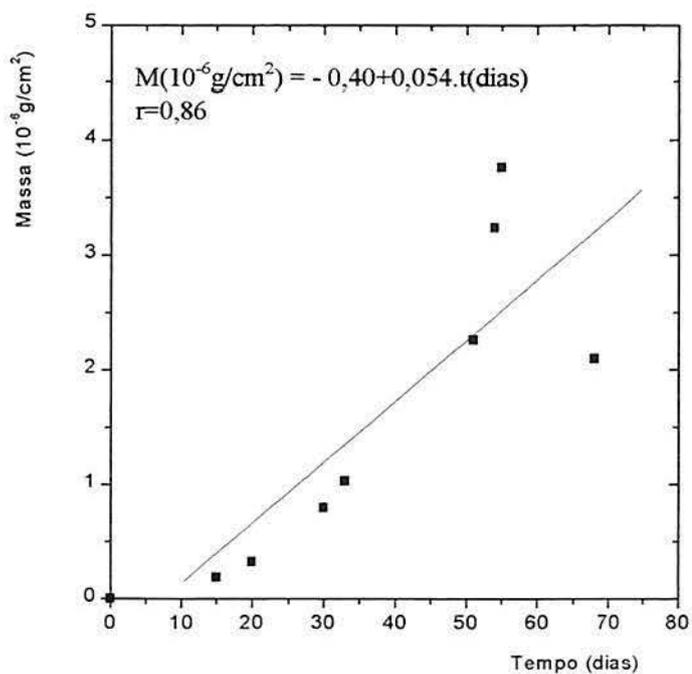


FIG. 40. Retas de sulfetação para o sítio Azenha- determinações de janeiro a março com início progressivo.

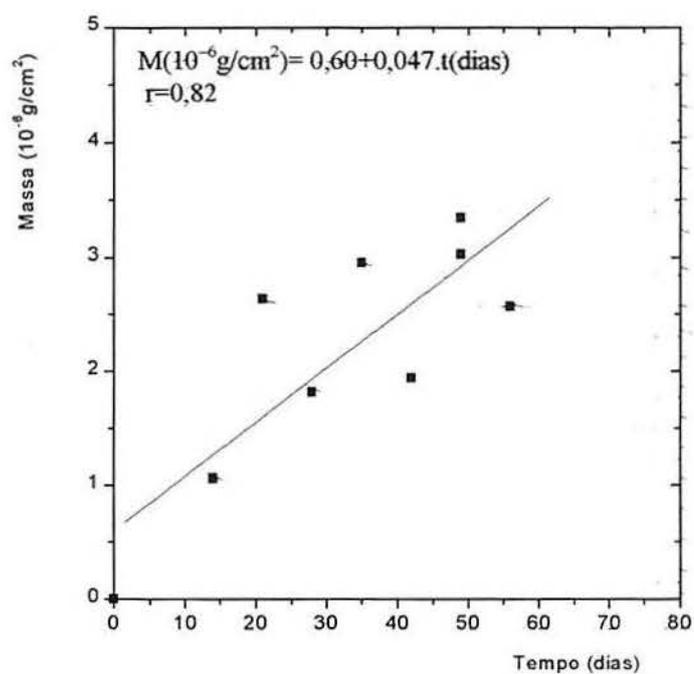


FIG. 41. Retas de sulfetação para o sítio Azenha- determinações de abril a junho.

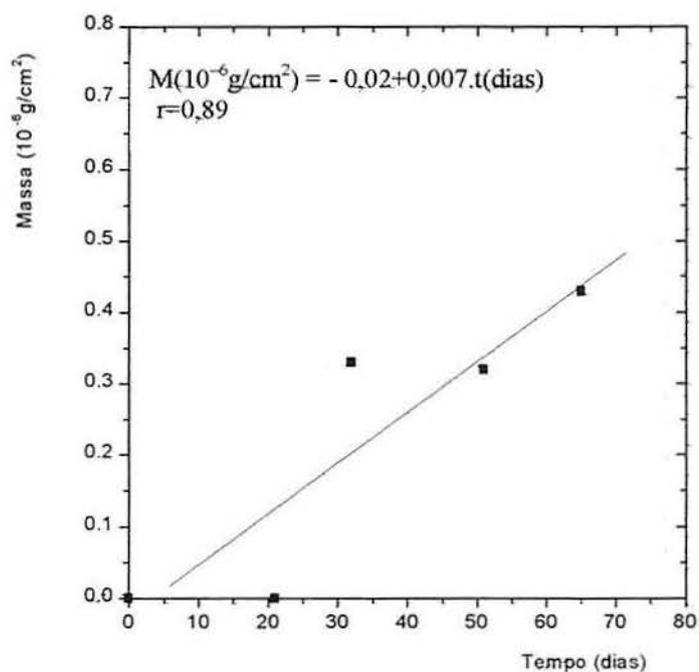


FIG. 42. Retas de sulfetação para o sítio Salgado Filho- determinações de janeiro a março com início simultâneo.

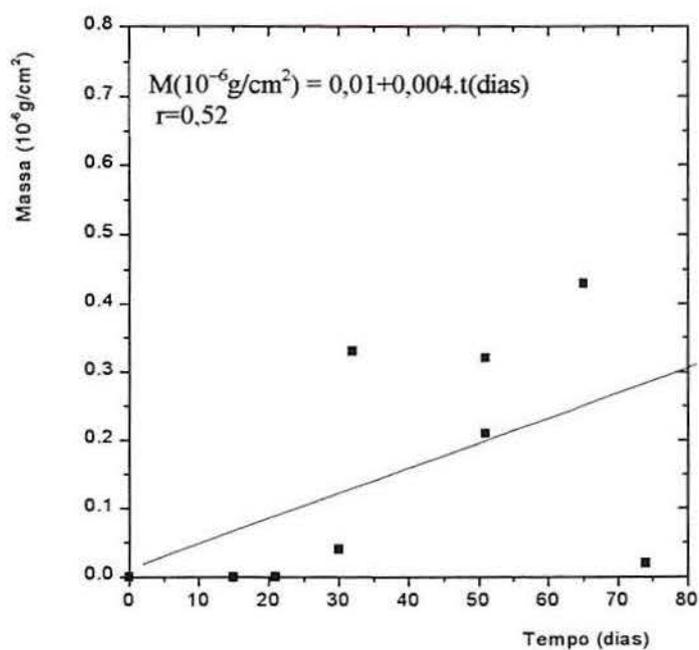


FIG. 43. Retas de sulfetação para o sítio Salgado Filho- determinações de janeiro a março com início progressivo.

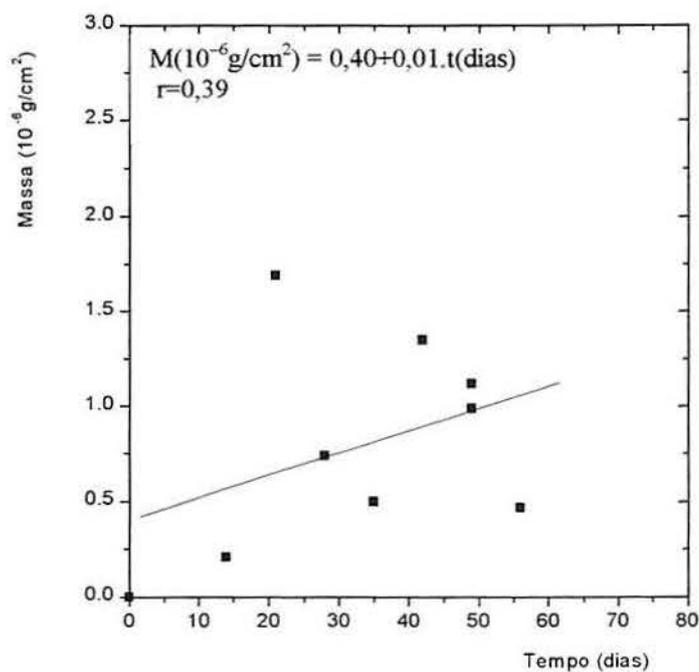
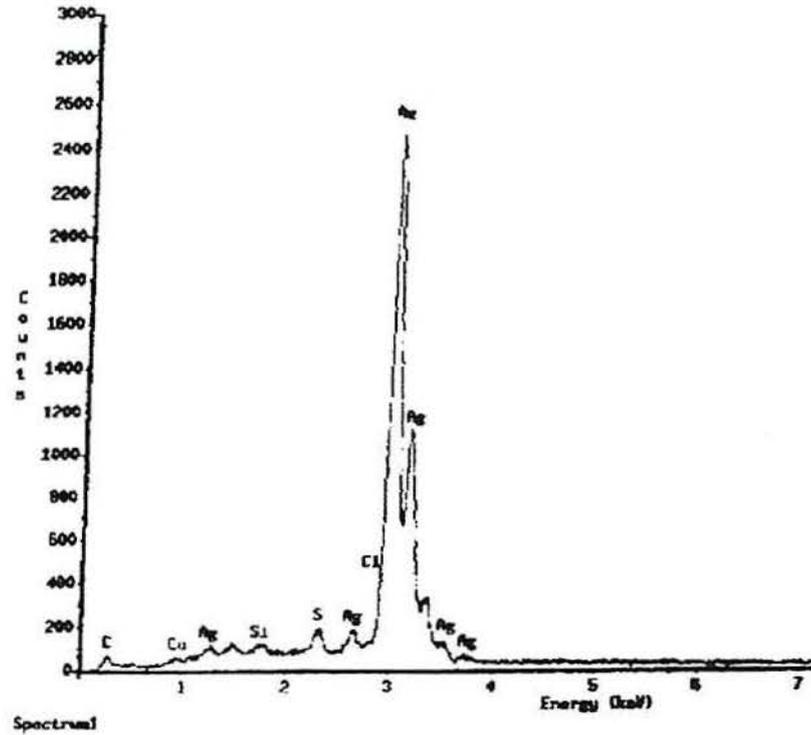


FIG. 44. Retas de sulfetação para o sítio Salgado Filho- determinações de abril a junho.



Thu Jul 22 07:38:33 1999

Refit - Cu - L² - Cu - L²³ - Cl - K² - Cl - K²

Refit - S - K² - Cl - K²³

Chi - spd = 4.02

Livetime = 100.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Relative k-ratio	Error (1-Sigma)	Net Counts	Error (1-Sigma)
C-K	0.02776	+/- 0.00165	472	+/- 28
Cu-L	0.00653	+/- 0.00136	169	+/- 35
Si-K	0.00405	+/- 0.00074	445	+/- 81
S-K	0.01189	+/- 0.00066	1213	+/- 67
Ag-L	0.94977	+/- 0.01048	47670	+/- 526
Cl-K	0.00000	+/- 0.00001	0	+/- 0

Adjustment Factors

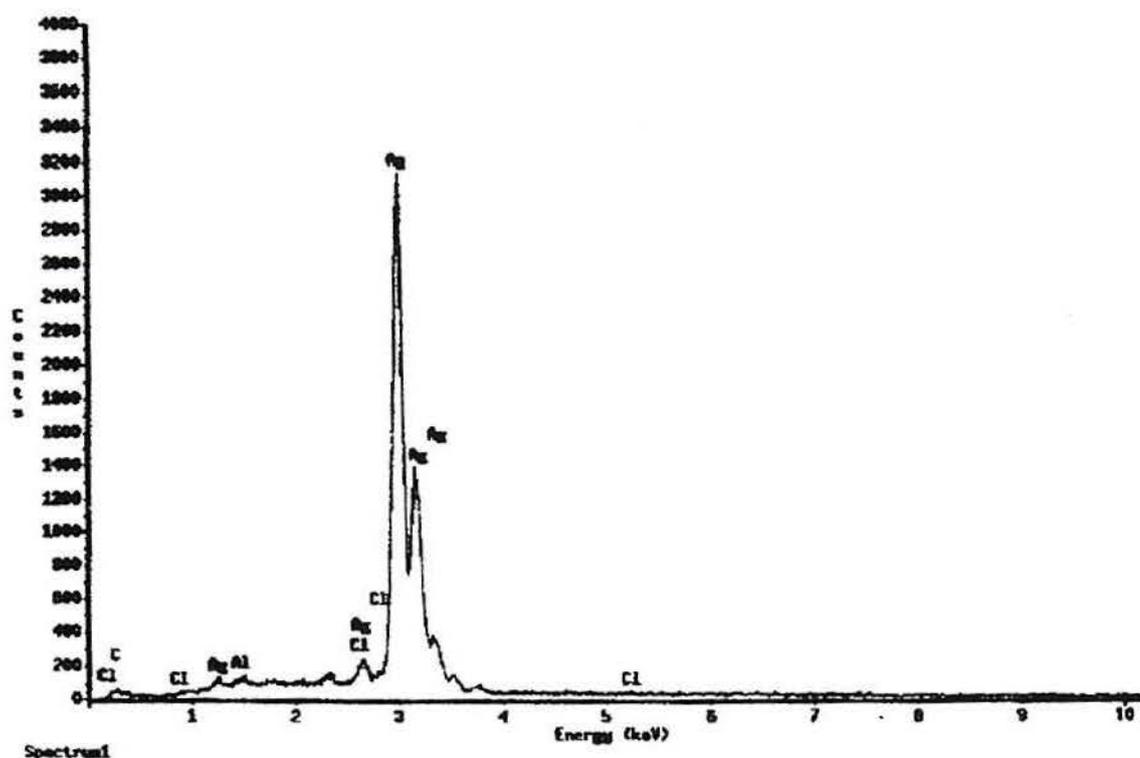
	k	L	M
Z - Balance:	0.00000	0.00000	0.00000
Shell:	1.00000	1.00000	1.00000

PROZA Correction ACC. Volt. = 25kV Take - off Angle = 35.00 deg

Number of Iterations = 4

Element	k - ratio (calc.)	ZAF	Atom%	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
C-k	0.0256	1.753	28.25	4.49 +/-	0.27
Cu-L	0.0060	4.278	3.06	2.58 +/-	0.54
Si-k	0.0037	1.869	1.88	0.70 +/-	0.13
S-k	0.0110	1.235	3.19	1.36 +/-	0.07
Ag-L	0.8769	1.036	63.61	90.87 +/-	1.00
Cl-K	0.0000	1.099	0.00	0.00 +/-	0.00
Total			100.00	100.00	

FIG. 45. Análise de EDS sobre uma plaqueta de prata exposta no ponto de amostragem REFAP1.



Thu Jul 22 09:15 08 1999

Refit - Cl - K^α - Cl - K^β

Refit - S - K^α - S - K^β - C - K^α

Chi-spd = 4.75 Livetime = 100.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Relative k-ratio	Error (1-Sigma)	Net Counts	Error (1-Sigma)
S-k	0.00536 +/-	0.00054	661 +/-	67
Ag-L	0.97241 +/-	0.00986	59093 +/-	599
Cl-k	0.00140 +/-	0.00069	156 +/-	76
C-k	0.02084 +/-	0.00141	428 +/-	29

Adjustment Factors	k	L	M
Z - Balance:	0.00000	0.00000	0.00000
Shell:	1.00000	1.00000	1.00000

PROZA Correction ACC. Volt. = 25kV Take-off Angle = 35.00 deg
Number of Iterations = 4

Element	k - ratio (calc.)	ZAF	Atom%	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
S-k	0.0052	1.207	1.68	0.63 +/-	0.06
Ag-L	0.9474	1.015	76.35	96.19 +/-	0.98
Cl-k	0.0014	1.086	0.36	0.15 +/-	0.07
C-k	0.0203	1.493	21.61	3.03 +/-	0.21
Total			100.00	100.00	

FIG. 46. Análise de EDS sobre uma plaqueta de prata exposta no ponto de amostragem REFAP2.

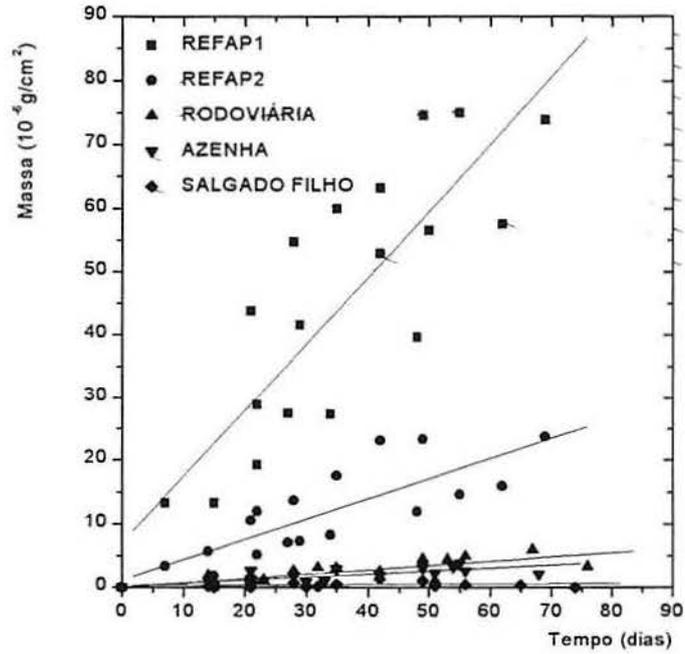


FIG. 47. Taxa de sulfetação média de todo o período estudado (janeiro a junho de 1999)

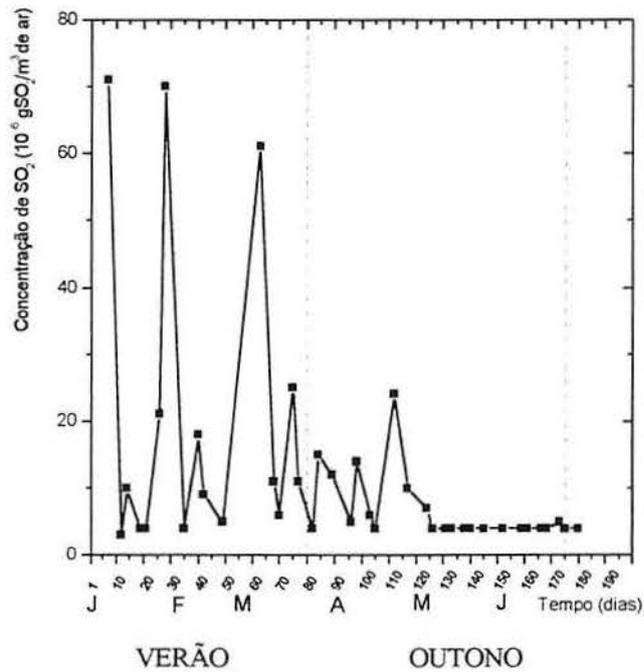


FIG. 48 Concentração de SO_2 determinada pelo método da Pararrosanilina durante os diversos meses de exposição das amostras de Ag na REFAP1.

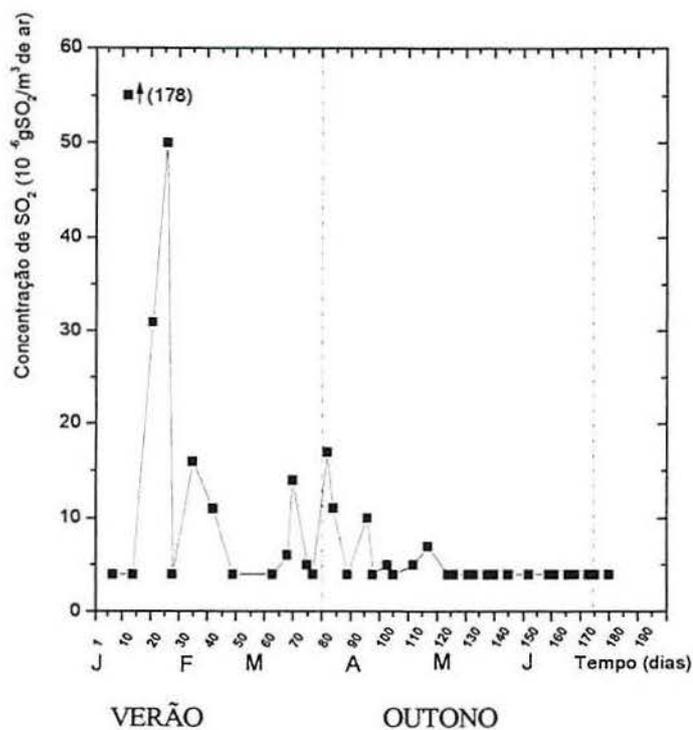


FIG. 49 Concentração de SO₂ determinada pelo método da Pararrosanilina durante os diversos meses de exposição das amostras de Ag na REFAP2.

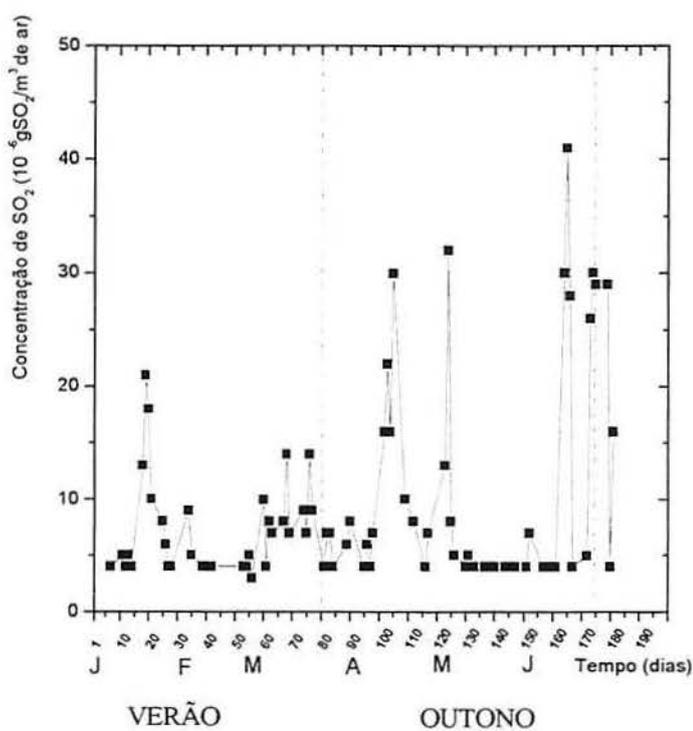


FIG. 50 Concentração de SO₂ determinada pelo método da Pararrosanilina durante os diversos meses de exposição das amostras de Ag na Estação Rodoviária de Porto Alegre.

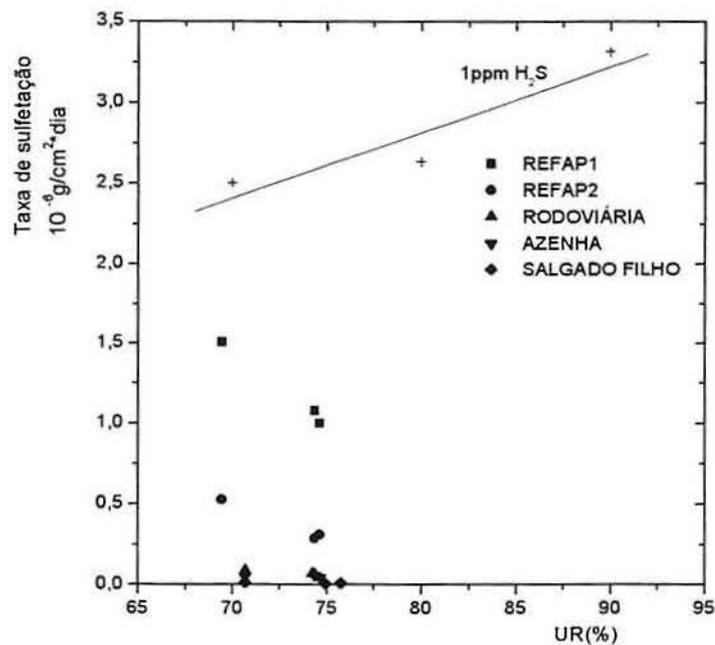


FIG. 51 Comparação da taxa de sulfetação urbana com a umidade relativa (UR%) média no período de exposição e com dados obtidos em câmara climática com 1ppm de H₂S [23, 34].

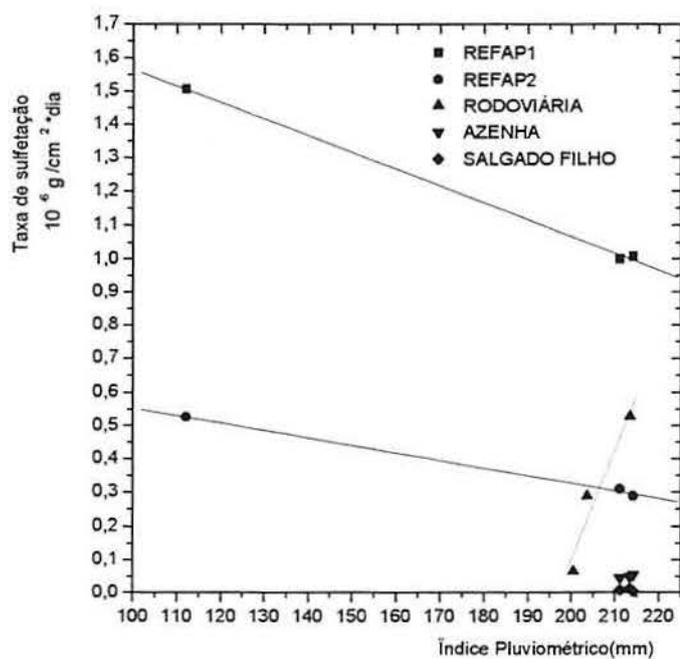


FIG. 52 Comparação da taxa de sulfetação urbana com o índice pluviométrico (mm) no período de exposição.

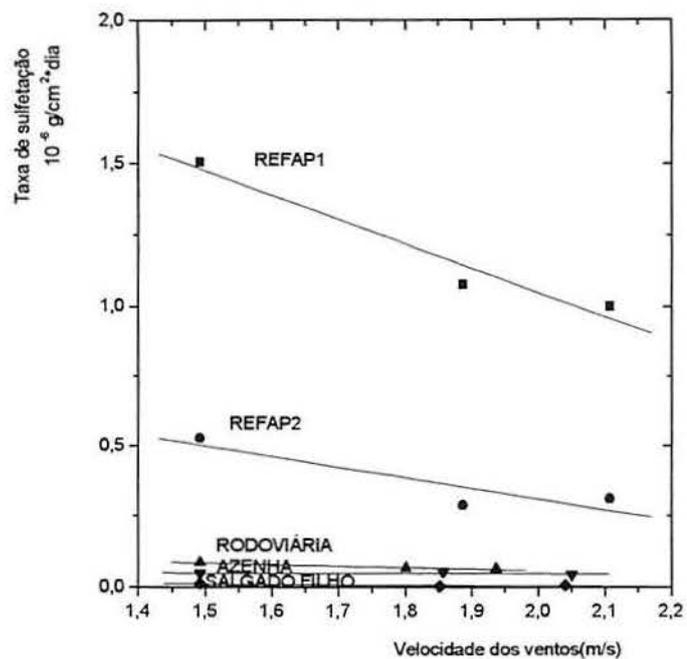


FIG. 53 Comparação da taxa de sulfetação pelo método coulométrico com a velocidade dos ventos.

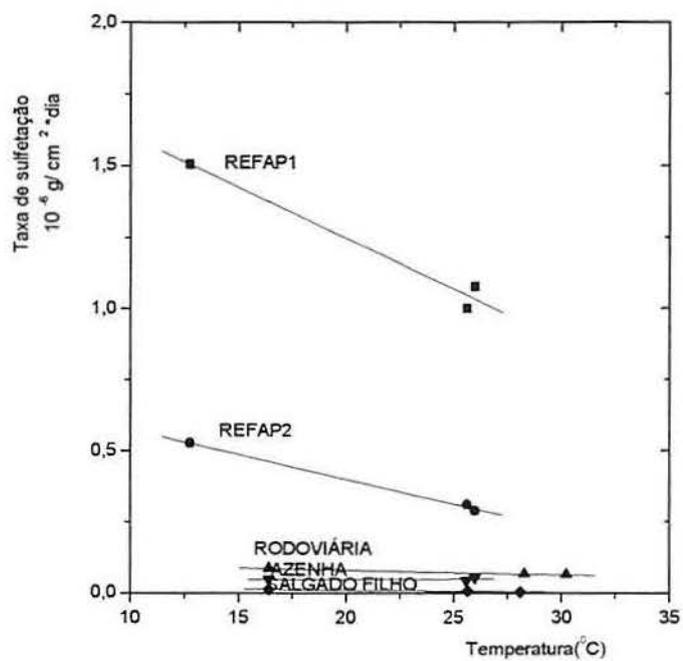


FIG. 54 Comparação da taxa de sulfetação pelo método coulométrico com a temperatura média do período.

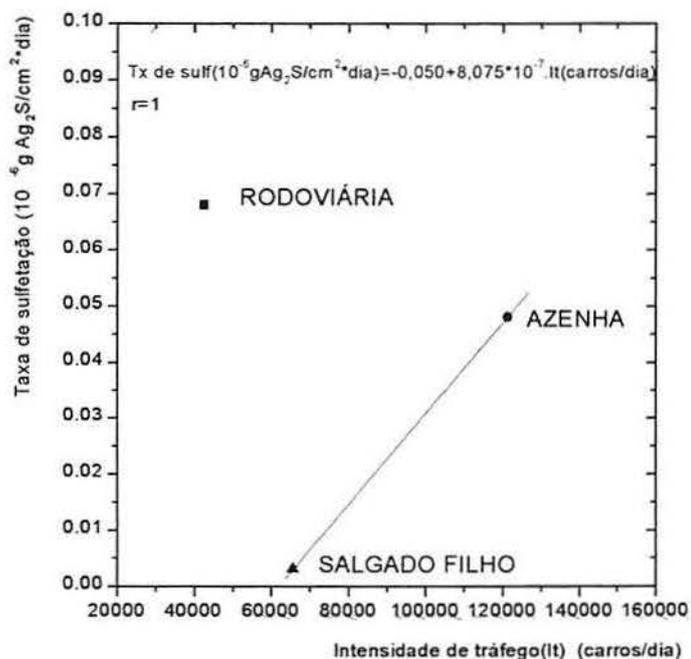


FIG. 55 Comparação da taxa de sulfetação pelo método coulométrico com a intensidade de tráfego nas Avenidas Azenha e Salgado Filho.

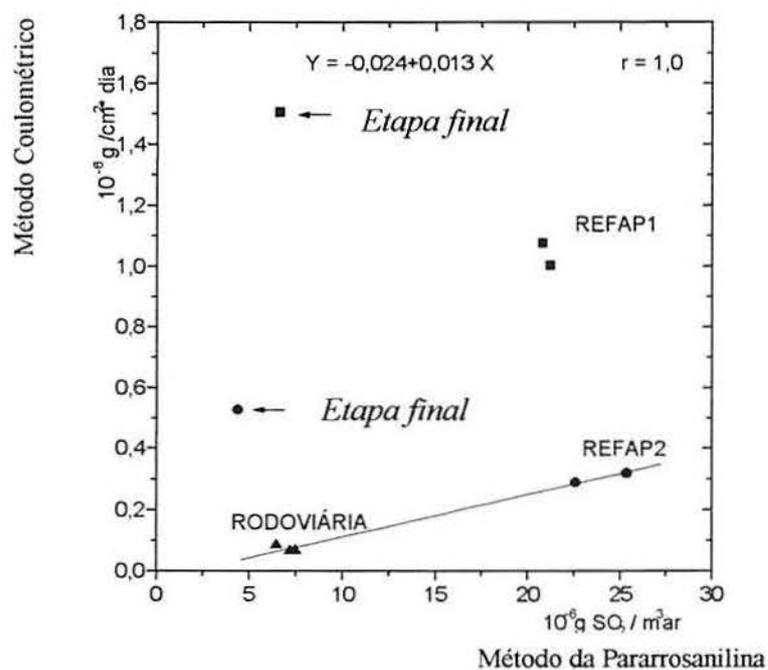


FIG.56. Comparação entre as medidas de SO_2 pelos métodos da Pararrosanilina e Coulométrico.

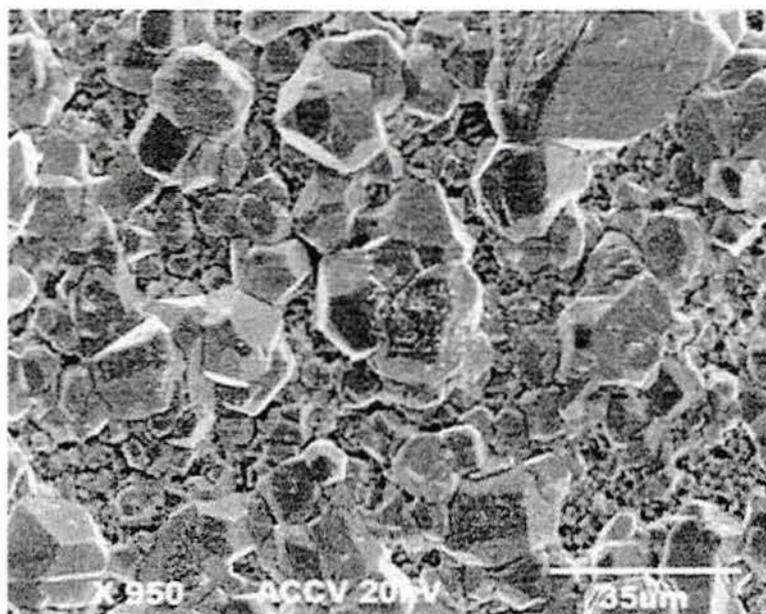


FIG. 57. Sulfeto de prata (Ag_2S) formado a partir da exposição a solução de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

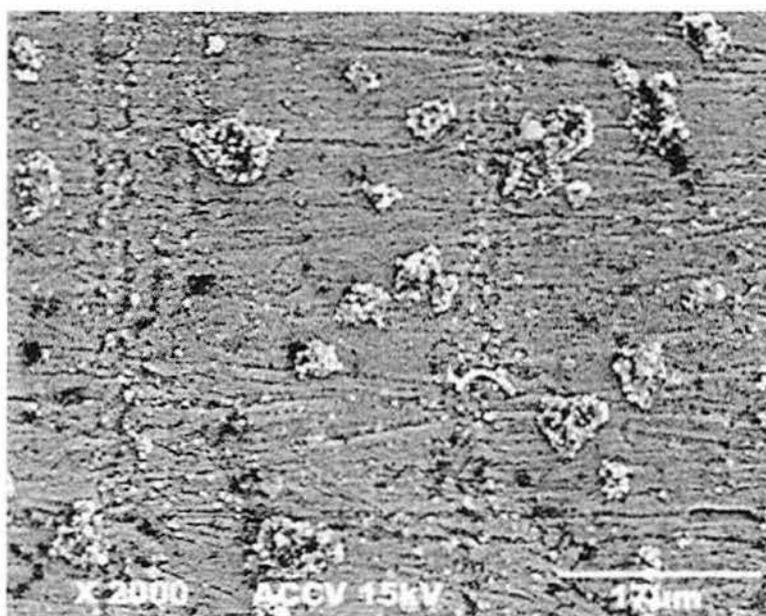


FIG. 58. Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 41 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem REFAP1.

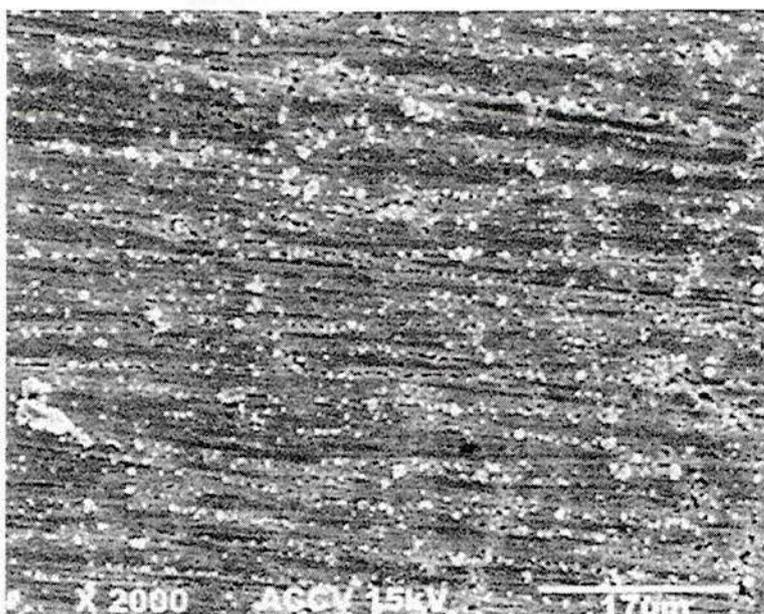


FIG. 59. Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 41 dias de exposição a atmosfera industrial no ponto de amostragem REFAP2.

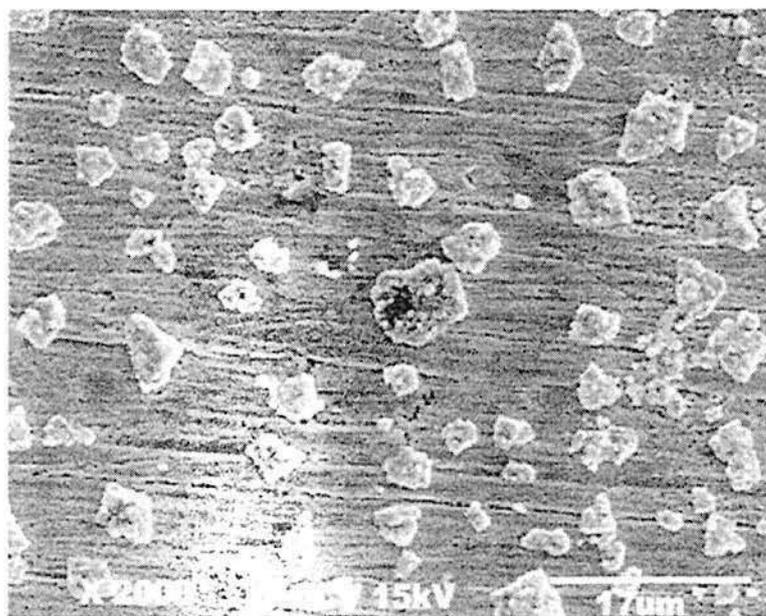


FIG. 60. Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 40 dias de exposição a atmosfera urbana no ponto de amostragem Estação Rodoviária.

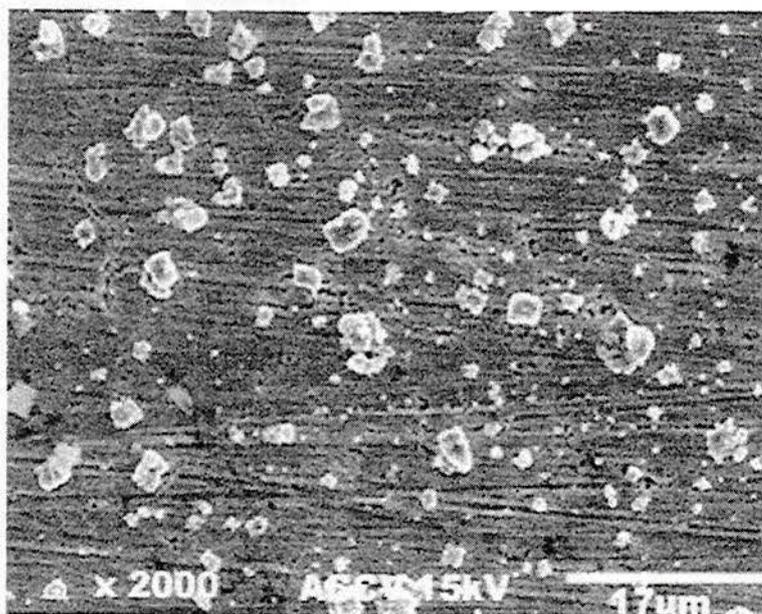


FIG. 61. Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 40 dias de exposição a atmosfera urbana no ponto de amostragem Av. Azenha.

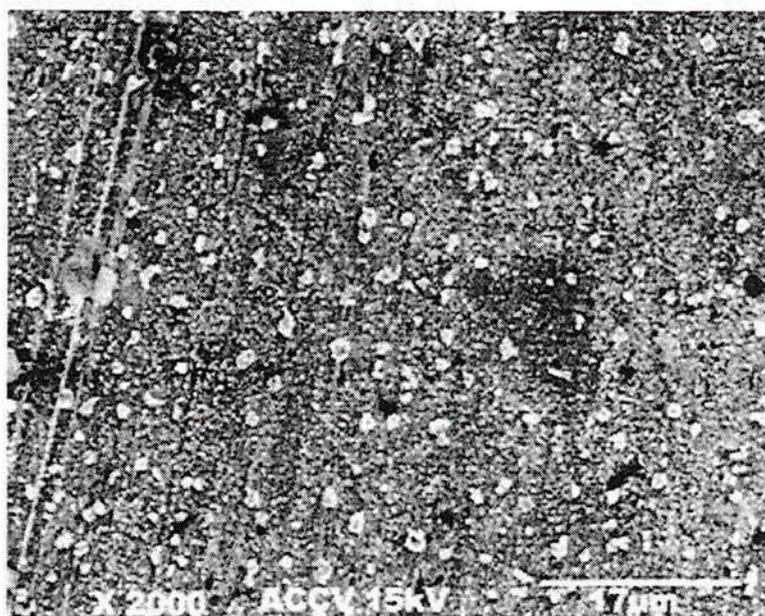


FIG. 62. Sulfeto de prata (Ag_2S) formado sobre a amostra com 40 dias de exposição a atmosfera urbana no ponto de amostragem Av. Salgado Filho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MENEGAT, R. *et al.* **Atlas ambiental de Porto Alegre**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. 237p.
- [2] LAUB, L. W.; STANFORD, J. W. **Tarnish and corrosion behaviour of dental gold alloys** Gold Bull 14, n.1, p.13-18 (1981).
- [3] RICE, D. W. *et al.* **Indoor corrosion of metals**. J. Electrochemical Society 127, n.4, p. 891-901 (1980).
- [4] NACE Internacional.– **Cost of Corrosion**, 1999. 2p.
- [5] PAYER, J. H.; CHAWLA, S. K. **The initial stage of atmospheric corrosion**. In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY FALL MEETING, EXTENDED ABSTRACTS, 88-2, 1988, Chicago, p.155-6.
- [6] RICE, D. W.; PHIPPS, P. B. P.; TREMOUREX, R. **Atmospheric corrosion of Niquel**. J. Electrochemical. Society 127, n. 3, p. 563-568, (1980).
- [7] SCHIFF, K. L.; BECKER, H. **Surface analysis of tarnished precious metals and alloys after exposure to different corrosive environments** In: PROC. OF THE HOLM SEMINAR ON ELECTRICAL CONTACTS, 1975, p.295-301.
- [8] RICE, D. W. *et al.* **Indoor atmospheric corrosion of copper, silver, nickel, cobalt and iron**. Atmospheric Corrosion, AIRLOR, W. H., John Wiley, New York, p.651-66, (1982).
- [9] SHARMA, S. P.; THOMASIII, J. H.; BADER, F. E. **Development of a gentle accelerated corrosion test**. J. Electrochemical Society 127, p. 2002-2004 (1978).
- [10] RICE, D. W. *et al.* **Atmospheric corrosion of copper and silver**. J. Electrochemical Society 128, p. 275-84, (1981).
- [11] GRAEDEL, T. E.; KAMMLOTT, G. W.; FRANNEY, J. P. **Carbonyl sulfide: potential agent of atmospheric sulfur corrosion**. Science, 212, n. 4495, p.663-664 (1981).
- [12] ZHU, J.; MACKIE, R. I.; RISKOWSKI, G. **Use of surface analysis techniques to determine the mechanisms of metal corrosion in animal buildings**. International Biodeterioration & Biodegradation 39, p. 243-251 (1997).
- [13] GUEKEZIAN, M.; SUARÉZ-ILHA, M. E. V.; ALMEIDA NEVES E., **Alguns aspectos sobre o SO₂ como poluente e suas principais reações**. Anais Assoc. Bras. Quím. 46, n.1, p.27-

38, (1997).

[14].TOURNAS, A. D.; POTTS, A. W. **Surface reactions of SO₂ with machined (polycrystalline) Zn, Cd, Cu e Ag surfaces studied by HeI/II photoelectron spectroscopy.** Journal of Electron Spectroscopy 73, p. 321-238 (1995).

[15] CAMPBELL, W. E.; THOMAS, U. B. **Reduction of the rate of film formation on silver and Brass by purification of the atmosphere.** In: PROC. OF THE HOLM SEMINAR ON ELECTRICAL CONTACTS, 1972, p.186-194B.

[16] SINCLAIR, J. D.; PSOTA-KELTY, L. A. **Deposition velocities of airborne ionic pollutants: distribution across electronic equipment rooms.** In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY FALL MEETING, EXTENDED ABSTRACTS, 88-2, 1988, Chicago, p.164.

[17] BURDA, P. A. **The effect of condensation mechanism on atmospheric corrosion of metals.** In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY FALL MEETING, EXTENDED ABSTRACTS, 88-2, 1988, Chicago, p.163.

[18] SHARMA, S. P. **Atmospheric corrosion of silver, copper and nickel – Environmental Test J.** Electrochemical Society 125, p. 2005-11(1978).

[19] STEPHEN, H.; STEPHEN, T. **Solubilities of organic and organic compounds.** New York, Mac Millian Co 1963 92p.

[20] FRANNEY, J. P., KAMMLOTT, G. W., GRAEDEL, T. E. **The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases.** Corros. Sci. 25, p.133-43 (1985).

[21] FORSLUND, M.; LEYGRAF, C. **Atmospheric corrosivity mapping of a pulp and paper industry.** In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC ABSTRACTS, 93-1, 1993, New Jersey, p.486-499.

[22] MANSFELD, F.; VIJAYAKUMAR, P. **Atmospheric corrosion behavior in southern california.** In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY FALL MEETING, EXTENDED ABSTRACTS, 88-2, 1988, Chicago, p.158-9.

[23] DICK, L. F. P.; KAISER, H.; KAESCHE, H. **The tarnishing of Ag and AgAu-alloys in aqueous sulfide solutions and in H₂S atmospheres.** In: 182nd MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY-EXTENDED ABSTRACTS, 1992, Toronto, Canadá, v. 92-2, p. 321.

[24] BENNET, H. E. *et al.* **Formation and growth of tarnish on evaporated silver films.** J. Appl. Phys. 40, n. 8, p. 3351-3360, (1969).

- [25] GRAEDEL, T. E. *et al.* **On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H₂S and OCS.** Corrosion Science 25, n.12, p. 1163-1180 (1985).
- [26] KASUKABE, S. **Growth mechanism and growth of β-Ag₂S whiskers.** Journal of crystal growth 65, p. 384-390 (1983).
- [27] VOLPE, L.; PETERSON, P. J. Atmospheric tarnishing of silver by H₂S: Kinetic studies using a flow reactor. In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY FALL MEETING, EXTENDED ABSTRACTS, 1988, Chicago, v. 88-2, p. 162.
- [28] POPE, D.; GIBBENS, H. R.; MOSS, R. L. **The effect of vacuum-deposited iron on the sulphiding of silver by hydrogen sulphide.** Corrosion Science 7, p. 673-681 (1967).
- [29] REAGOR, B. T.; SINCLAIR, J. D. **Tarnishing of silver by sulfur vapor: Film characteristics and humidity effects.** J. Electrochem. Soc. 128, n. 3, p.701-5 (1981).
- [30] COURTY, C.; MATHIEU, H. J.; LANDOLT, D. **Tarnishing of Au-Ag-Cu alloy studied by Auger Electron Spectroscopy and Coulometry.** Werkstoffe und Korrosion 42, p. 288-295 (1991).
- [31] SINCLAIR, J. D. **Tarnishing of silver by Organic sulfur vapor: rates and film characteristics.** J. Electrochem. Soc 129, p. 33-40 (1982).
- [32] POTINECKE, J. Behaviour of contact surfaces consisting of Ag and Pd alloys in H₂S-NO₂-SO₂ atmospheres. In: 21st HOLM SEMINAR ON ELECTRICAL CONTACTS, 1975, Chicago, p. 139-143.
- [33] FISCHMEISTER, H., DROTT, J. **Reaction rate and growth forms of reaction in the system Ag-H₂S.** Acta Met., 7, p. 777 (1959).
- [34] DICK, L. F. P.; KAISER, H.; KAESCHE, H. The mechanism of tarnishing of Ag and AgAu-alloys H₂S/H₂O-bearing atmospheres. In: 178nd MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY-EXTENDED ABSTRACTS, 1990, Seattle, USA, v. 90-2, p. 287.
- [35] RICKERT, H. **Thermodynamic and kinetic studies of solid/gas systems, especially by electrochemical methods.** Werkst. Korros., 19, p. 869 (1968).
- [36] RICKERT, H.; TOSTMANN, K. H., *ibid.*, **Influence of phase-boundary reactions during metal oxidation. Investigations on the sulphidation of silver in sulphur vapour.** Werkst. Korros., 21, p. 965 (1970).
- [37] KOVACS, G. J. **Sulphide formation evaporated Ag films.** Surface Science 78, L. 245-249 (1978).

- [38] WRONKOWSKA, A. A.; WRONKOWSKI, A. **The corrosion behaviour of Ag-Sn alloys investigated by ellipsometry.** Corrosion Science 34, p. 249-259 (1993).
- [39] GRAEDEL, T. E. **Corrosion for silver exposed to the atmosphere.** J. Electrochem. Soc. 139, n.7, p. 1963-1970 (1992).
- [40] BORCHERT, L. *et al.* Investigation of corrosion behaviour of contact materials used in telecommunications. In: 9th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRICAL CONTACTS, 1978, Chicago, p. 273-286.
- [41] MULLER, C. O. **Multiple contaminant gas effects on electronic equipment corrosion.** Corrosion 47, n. 2, p. 146-151 (1991).
- [42] CROSSLAND, W. A.; KNIGHT, E.; WRIGHT, C. R. The accelerated tarnish testing of contacts and connectors. 7th HOLM SEMINAR ON ELECTRICAL CONTACTS, 1973 P. 265-283.
- [43] RICKETT, B. I.; PAYER, J. H. **Composition of copper tarnish products formed in moist air with trace levels of pollutant gas: Sulfur dioxide and sulfur dioxide/nitrogen dioxide.** J. Electrochem. Soc., 142, n. 11, p. 3713-3721 (1995).
- [44] RICKETT, B. I.; PAYER, J. H. **Composition of copper tarnish products formed in moist air with trace levels of pollutant gas: Hydrogen sulfide and sulfur dioxide/hydrogen sulfide.** J. Electrochem. Soc., 142, n. 11, p. 3723-3728 (1995).
- [45] GESMUND, F. *et al.* **The sulfidation of two phase Cu-Ag alloys in H₂- H₂S mixtures at 550-750°C.** Corrosion Science 38, n. 8, p. 1295-1317 (1996).
- [46] FUKUSHIMA, T. *et al.* Indoor corrosion of copper in Japan and ASEAN countries. In: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY FALL MEETING, EXTENDED ABSTRACTS, 88-2, 1988, Chicago, p.165-6.
- [47] SVENSSON, J. E.; JONHANSSON, L. G. **The synergistic effect of hydrogen sulfide and nitrogen dioxide on the atmospheric corrosion of zinc.** J. Electrochem. Soc. 143, n. 1 p. 51-58 (1996).
- [48] LEVINE, J. S. The photochemistry of the atmosphere. In: THE PHOTOCHEMISTRY OF ATMOSPHERES: EARTH, THE OTHER PLANETES, AND COMETS, 1985, Orlando, Academic Press , p. 3-38.
- [49] KELLOGG, W. W. *et al.*, **The sulfur cycle** Science, 175, n. 4022, p. 587-596 (1972).
- [50] POSTGATE, J. R. **Inorganic sulfur chemistry.** Elsevier, p. 259-279 (1968).

- [51] SAUNDERS, P. J. W.; WOOD, C. M. Sulphur dioxide in the environment: Its production, dispersal and fate. In: AIR POLLUTION AND LICHENS, 1973, The Althone Press, Bristol, p. 6-37.
- [52] CRITTENDEN, P. D.; READ, D. J. **The effects of air pollution on plant growth with special reference to sulphur dioxide. II. Growth studies with *Lolium perenne*.** L. New Phytal. 80, p. 49-62 (1978).
- [53] COLVILL, K. E. *et al.* **The use of open-top chambers to study the effects of air pollutants, in particular sulphur dioxide, on the growth of ryegrass *Lolium perenne* L. Part II- The long-term effect of filtering polluted urban air or adding SO₂ to rural air.** Environ. Pollut. 31, p. 35-55 (1983).
- [54] REGE, M. A.; TOCK, R. W. **Estimation of point- source emissions of hydrogen sulfide and ammonia using a modified Pasquill-Gifford Approach.** Atmospheric Environment 30, n. 18, p.3181-3195 (1996).
- [55] GLASS, D. C. **A review of the health effects of hydrogen sulfide exposure.** Ann. Occup. Hygiene 34, p. 323 (1990).
- [56] LAYTON, D. W.; CEDERWALL, C. T. **Predicting and managing the health risks of sour-gas wells.** J. of Air Poll. Control Ass. 37, p. 1185 (1987).
- [57] DIANWU, Z.; ANPU, W. **Estimation of anthropogenic ammonia emissions in Asia.** Atmospheric Environment 28, p. 698 (1994).
- [58] DURENBERGER, D. **Air toxics: the problem.** EPA J. 16, p. 30 (1990).
- [59] NEAS, L. M. *et al.* **The association of ambient air pollution with twice daily peak expiratory flow rate measurements in children.** Am. J. Epidemiol. 141, n. 2, p. 111-122 (1995).
- [60] BATES, D. V. **Health indices of the adverse effects of air pollution: the question of coherence.** Environ. Res. 59, p. 336-349 (1992).
- [61] DOCKERY, W. D. *et al.* **An association between air pollution and mortality in six U.S. cities.** The New England Journal of Medicine 329, n. 24, p. 1753-1759 (1993).
- [62] FRENCH, J. D. *et al.* **The effect of sulfur dioxide and suspended sulfates on acute respiratory disease.** Arch. Environ. Health 27, p. 129-133 (1973).
- [63] DODGE, R. **The respiratory health and lung function of Anglo-American children in a smelter town.** Am. Ver. Respir. Dis. 127, p. 158-161 (1983).

- [64] SHY, C. M. *et al.* **Air pollution effects on ventilatory function of US schoolchildren: results of studies in Cincinnati, Chattanooga, and New York.** Arch. Environ. Health 27, p. 124-128 (1973).
- [65] MOSTARDI, R. A. *et al.* **The university of Akron study of air pollution and human health effects II. Effects on acute respiratory illness.** Arch. Environ. Health 36, p. 250-255 (1981).
- [66] JAAKKOLA, J. J. *et al.* **Low-level air pollution and upper respiratory infections in children.** Am. J. Public Health 81, p. 1060-1063 (1991).
- [67] JEDRYCHOSKI, W.; KRZYZANOWSKI, M. **Ventilatory lung function and chronic chest symptoms among the inhabitants of urban areas with various levels of acid aerosols: prospective study in Cracow.** Environ. Health Perspect. 79, p. 101-107 (1989).
- [68] STERN, B. *et al.* **Respiratory health effects associated with ambient sulfates and ozone in two rural Canadian cities.** Environ. Res. 49, p. 20-39 (1989).
- [69] OZKAYNAK, H. THURSTON, G. D. **Associations between 1980 U. S. mortality rates and alternative measures of airborne particle concentration.** Risk Anal 7, p. 449-461 (1987).
- [70] PETERS, A. *et al.* **Short-term effects of particulate air pollution on respiratory morbidity in asthmatic children.** European Respiratory Journal 10, p. 872-879 (1997).
- [71] DOCKERY, W. D. *et al.* **Effects of inhalable particles on respiratory health of children.** Am. Ver. Respir. Dis. 139, p. 587-594 (1989).
- [72] LANGONE, C. R.; SILVA, N. L. **Porto Alegre: o município e a qualidade do ar.** Revista ECOS, n. 9, p. 32-34, (1997).
- [73] KNIJNIK, R. **Energia e meio ambiente em Porto Alegre, bases para o desenvolvimento.** Porto Alegre, DMAE 1994 309p.
- [74] FLORES, F. E. V.; GUEDES, R. M. M. **Enxofre e nitrogênio na água da chuva e enxofre atmosférico na região metropolitana de Porto Alegre (RS).** Porto Alegre, 1985. 117p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Curso de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS.
- [75] FLORES, F. E. V.; MAZZITELLI, S. M. A.M. **Estudo dos efeitos de emissões aéreas de compostos de enxofre sobre a estrutura fisiológica de alguns líquens.** Porto Alegre, 1990. 117p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Curso de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS
- [76] FLORES, F. E. V ; DIVAN Jr., A. M. **Uso de *Lolium multiflorum* lam. (gramínease) como bioindicador de enxofre a partir das emissões de SO₂ atmosférico proveniente de uma**

refinaria de petróleo. Porto Alegre, 1994. 73p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Curso de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS.

[77] LOCK, M. A. P. **Relatório sobre o monitoramento da qualidade do ar da região metropolitana de Porto Alegre.** Porto Alegre, 1998. 2p.

[78] ALMEIDA, M. *et al.* **Controle ambiental e monitoramento da qualidade do ar – IECO-POA-Mostra sobre o meio ambiente de Porto Alegre.** Porto Alegre, 1995. 2p.

[79] RODRIGUEZ, M. T. R.; FRIEDRICH, J. L. M. **Programa para gestão do controle da poluição atmosférica decorrente de veículos automotores- o exemplo de Porto Alegre.** Porto Alegre, 1999 203p. Trabalho Final do Curso de Especialização em Gestão da Qualidade para o Meio Ambiente da PUCRS. 2ª edição.

[80] LIVI, F. P. **Impacto do uso do óleo diesel metropolitano na qualidade do ar em Porto Alegre.** – IECO-POA-Mostra sobre o meio ambiente de Porto Alegre. Porto Alegre, 1995. 2p.

[81] LIVI, F. P. **Influência das inversões térmicas na concentração de dióxido de enxofre no ar de Porto Alegre.** – IECO-POA-Mostra sobre o meio ambiente de Porto Alegre. Porto Alegre, 1995. 2p.

[82] LOCK, M. A. P. **Estado da arte do meio ambiente na REFAP.** Porto Alegre, 1995. 24p.

[83] KRUMBEIN, S. J.; NEWELL, B.; PASCUCCI, V.. **Monitoring environmental tests by reduction of metallic control samples.** Journal of Testing and Evaluation 17, n. 6, p. 357-367 (1989).

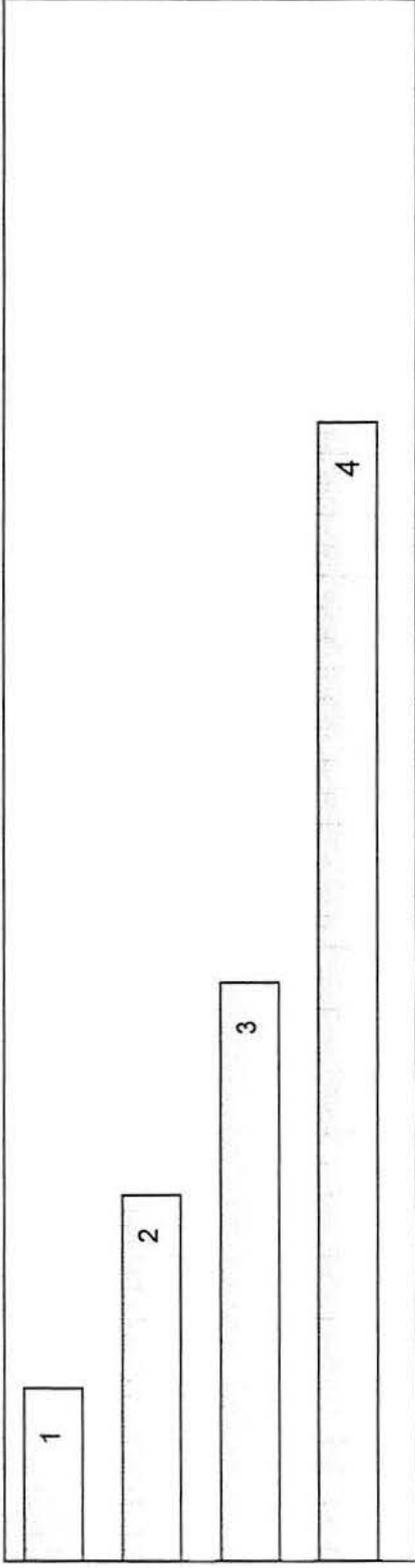
[84] BIRSS, V. I.; WRIGHT, G. A. **The kinetics of silver iodide film formation on the silver anode.** Electrochimica Acta 27, n. 10, p. 1439-1443 (1982).

[85] DICK, L. F. P. **Untersuchungen zur elektrochemischen und atmosphärischen sulfidierung von silver und silver-gold-legierungen.** Erlangen, 1991. 113p. Universität Erlangen-Nürnberg.

[86] TAYLOR, R. J. **Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in Physikalischen Messungen.** University of Colorado Boulder, Colorado- USA 1988 223p.

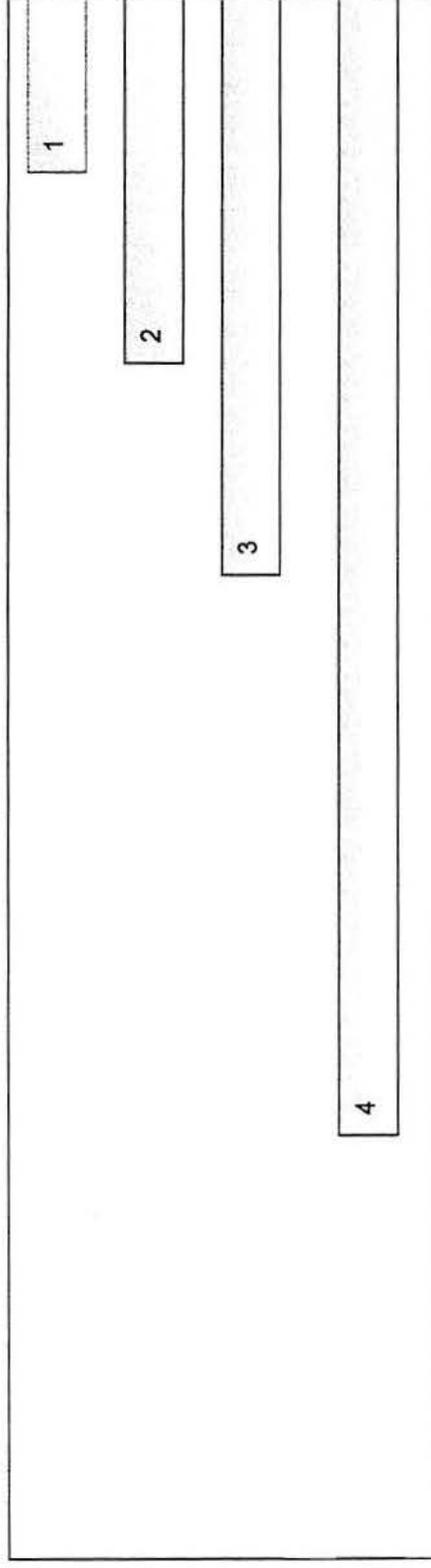
ANEXOS

Início Simultâneo



Tempo (dias) ⇒

Início Progressivo



Tempo (dias) ⇒

RESOLUÇÃO Nº 03, DE 28 DE JUNHO DE 1990

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o inciso II, do Art. 6º, da Lei nº 7.804, de 18 de julho de 1989, e tendo em vista o disposto na Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990, Decreto nº 99.274, de 06 de junho de 1990 e,

Considerando a necessidade de ampliar o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no País;

Considerando que a Portaria GM 0231, de 27.04.76, previa o estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar quando houvesse informação científica a respeito;

Considerando o previsto na Resolução CONAMA nº 05, de 15.06.89, que instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar "PRONAR, RESOLVE:

Art. 1º - São padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Parágrafo Único - Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II - inconveniente ao bem-estar público;

III - danoso aos materiais, à fauna e flora.

IV - prejudicial à segurança. ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Art. 2º - Para os efeitos desta Resolução ficam estabelecidos os seguintes conceitos:

I - Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população.

II - Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Parágrafo Único - Os padrões de qualidade do ar serão o objetivo a ser atingido mediante à estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão e deverão orientar a elaboração de Planos Regionais de Controle de Poluição do Ar.

Art. 3º - Ficam estabelecidos os seguintes Padrões de Qualidade do Ar:

I - Partículas Totais em Suspensão

a) Padrão Primário

1 - concentração média geométrica anual de 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 240 (duzentos e quarenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

b) Padrão Secundário

1 - concentração média geométrica anual de 60 (sessenta) micro gramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 150 (cento e cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

II - Fumaça

a) Padrão Primário

1 -concentração média aritmética anual de 60 (sessenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 -concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 150 (cento e cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

b) Padrão Secundário

1 - concentração média aritmética anual de 40 (quarenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida uma de urna vez por ano.

III - Partículas Inaláveis

a) Padrão Primário e Secundário

1- concentração média aritmética anual de 50 (cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 150 (cento e cinquenta) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

IV - Dióxido de Enxofre

a) Padrão Primário

1- concentração média aritmética anual de 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2- concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de 365 (trezentos e sessenta e cinco) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mas de uma vez por ano.

b) Padrão Secundário

1 - concentração média aritmética anual de 40 (quarenta) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas de,100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar, que não deve ser excedida mas de urna vez por ano.

V-Monóxido de carbono

a) Padrão Primário e Secundário

1- concentração médio de 8 (oito) horas de 10.000 (dez mil) microgramas por metro cúbico de ar (9 ppm), que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

2 - concentração média de 1 (urna) hora de 40.000 (quarenta mil) microgramas por metro cúbico de ar (35 ppm), que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

VI-Ozônio

a) Padrão Primário e Secundário

1 - concentração média de 1 (uma) hora de 160 (cento e sessenta) microgramas por metro cúbico do ar, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

VII - Dióxido de Nitrogênio

a) Padrão Primário

1 - concentração média aritmética anual de 100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 1 (uma) hora de 320 (trezentos e vinte) microgramas por metro cúbico de ar.

b) Padrão Secundário

1- concentração média aritmética anual de 100 (cem) microgramas por metro cúbico de ar.

2 - concentração média de 1 (uma) hora de 190 (cento e noventa) microgramas por metro cúbico de ar.

Art. 3º - Ficam estabelecidos os seguintes métodos de amostragem e análise dos poluentes atmosféricos a serem definidos nas respectivas Instruções Normativas:

a) Partículas Totais em Suspensão - Método de Amostrador de Grandes Volumes ou Método Equivalente.

- b) Fumaça - Método da Refletância ou Método Equivalente.
- c) Partículas Inaláveis - Método de Separação Inercial/Filtração ou Método Equivalente.
- d) Dióxido de Enxofre - Método de Pararasilina ou Método Equivalente.
- e) Monóxido de Carbono - Método do Infra-Vermelho não Dispersivo ou Método Equivalente.
- f) Ozônio - Método da Quimioluminescência ou Método Equivalente.
- g) Dióxido de Nitrogênio - Método da Quimioluminescência ou Método Equivalente.

§ 1º - Constitui-se Método de Referência, os métodos aprovados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO e na ausência deles os recomendados pelo IBAMA como os mais adequados e que deva ser utilizado preferencialmente.

§ 2º - Poderão ser adotados métodos equivalentes aos métodos de referência, desde que aprovados pelo IBAMA.

§ 3º - Ficam definidas como condições de referência a temperatura de 25°C e a pressão de 760 milímetros de coluna de mercúrio (1.013,2 milibares).

Art. 4º - O monitoramento da qualidade do ar é atribuição dos Estados.

Art. 5º - Ficam estabelecidos os Níveis de Qualidade do Ar para elaboração do Plano de Emergência para Episódios Críticos de Poluição do Ar, visando providências dos governos de Estado e dos Municípios, assim como de entidades privadas e comunidade geral, com o objetivo de prevenir grave e iminente risco à saúde à saúde da população.

§ 1º - Considera-se Episódio Crítico de Poluição do Ar a presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera em curto período de tempo, resultante da ocorrência de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos.

§ 2º - Ficam estabelecidos os Níveis de Atenção, Alerta e Emergência, para a execução do Plano.

§ 3º - Na definição de qualquer dos níveis enumerados poderão ser consideradas concentrações de dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, produto entre partículas totais em suspensão e dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio, partículas inaláveis, fumaça, dióxido de nitrogênio, bem como a previsão meteorológica e os fatos e fatores intervenientes previstos e esperados.

§ 4º - As providências a serem tomadas a partir da ocorrência dos Níveis de Atenção e de Alerta tem por objetivo evitar o atingimento do Nível de Emergência.

§ 5º - O Nível de Atenção será declarado quando, prevendo-se a manutenção das emissões, bem como condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes nas 24 (vinte e quatro) horas subseqüentes, for atingida uma ou mais das condições a seguir enumeradas:

1. concentração de dióxido de enxofre (SO₂), média de 24 (vinte e quatro) horas, de 800 (oitocentos) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas totais em suspensão, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 375 (trezentos e setenta e cinco) microgramas por metro cúbico;
3. produto, igual a 65×10^3 , entre a concentração de dióxido de enxofre (SO₂) e a
1. concentração de partículas totais em suspensão - ambas em microgramas por metro cúbico, média de 24 (vinte e quatro) horas;
2. concentração de monóxido de carbono (CO), média de 08 (oito) horas, de 17.000 (dezesete mil) microgramas por metro cúbico (15 ppm);
3. concentração de ozônio, média de 1 (uma) hora, de 400 (quatrocentos) microgramas por metro cúbico;
4. concentração de partículas inaláveis, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 250 (duzentos e cinquenta) microgramas por metro cúbico;
5. concentração de fumaça, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 250 (duzentos e cinquenta) microgramas por metro cúbico.
6. concentração de dióxido de nitrogênio (NO₂), média de 1 (uma) hora, de 1130 (hum mil cento e trinta) microgramas por metro cúbico.

§ 6º - O Nível de Alerta será declarado quando, prevendo-se a manutenção das emissões, bem como condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão de poluentes nas 24 (vinte e quatro) horas subseqüentes, for atingida uma ou mais das condições a seguir enumeradas:

1. concentração de dióxido de enxofre (SO₂), média de 24 (vinte e quatro) horas, 1.600 (hum mil e seiscentos) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas totais em suspensão, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 625 (seiscentos e vinte e cinco) microgramas por metro cúbico;
3. produto, igual a 261×10^3 , entre a concentração de dióxido de enxofre (SO₂) e a concentração de partículas totais em suspensão - ambas em microgramas por metro cúbico, média de 24 (vinte e quatro) horas;
4. concentração de monóxido de carbono (CO), média de 8 (oito) horas, de 34.000 (trinta e quatro mil) microgramas por metro cúbico (30 ppm);

5. concentração de ozônio, média de 1 (uma) hora. de 800 (oitocentos) microgramas por metro cúbico;
6. concentração de partículas inaláveis, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 420 (quatrocentos e vinte) microgramas por metro cúbico.
7. concentração de fumaça. média de 24 (vinte e quatro) horas, de 420 (quatrocentos e vinte) microgramas por metro cúbico.
8. concentração de dióxido de nitrogênio (NO₂), média de 1(urna) hora de 2.260 (dois mil, duzentos e sessenta) microgramas por metro cúbico:

§ 7º - O nível de Emergência será declarado quando prevendo-se a manutenção das emissões, bem como condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes nas 24 (vinte e quatro) horas subseqüentes, for atingida uma ou mais das condições a seguir enumeradas:

1. concentração de dióxido de enxofre (SO₂); média de 24 (vinte e quatro) horas, de 2.100 (dois mil e cem) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas totais em suspensão, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 875 (oitocentos e setenta e cinco) microgramas por metro cúbico;
3. produto, igual a 393×103 , entre a concentração de dióxido de enxofre (SO₂) e a concentração de partículas totais em suspensão - ambas em microgramas por metro cúbico, média de 24 (vinte e quatro) horas;

d) concentração de monóxido de carbono (CO), média de 8 (oito) horas, de 46.000 (quarenta e seis mil) microgramas por metro cúbico (40 ppm);

1. concentração de ozônio, média de 1 (uma) hora de 1.000 (hum mil) microgramas por metro cúbico;
2. concentração de partículas inaláveis, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 500 (quinhentos) microgramas por metro cúbico;
3. concentração de fumaça, média de 24 (vinte e quatro) horas, de 500 (quinhentos) microgramas por metro cúbico;
4. concentração de dióxido de nitrogênio (NO₂), média de 1 (uma) hora de 3.000 (três mil) microgramas por metro cúbico.

§ 8º - Cabe aos Estados a competência para indicar as autoridades responsáveis pela declaração dos diversos níveis, devendo as declarações efetuar-se por qualquer dos meios usuais de comunicação de massa.

§ 9º - Durante a permanência dos níveis acima referidos, as fontes de poluição do ar ficarão, na área atingida sujeitas às restrições previamente estabelecidas pelo órgão de controle ambiental.

Art. 6º - Outros Padrões de Qualidade do Ar para poluentes, além dos aqui previstos, poderão ser estabelecidos pelo CONAMA, se isto vier a ser julgado necessário.

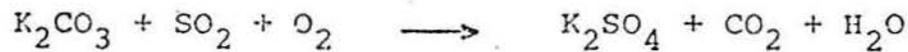
Art. 7º - Enquanto cada Estado não deferir as áreas de Classe I, II e III mencionadas no item 2, subitem 2.3, da Resolução/CONAMA nº 005/89, serão adotados os padrões primários de qualidade do ar estabelecidos nesta Resolução.

Art. 8º - Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

DETERMINAÇÃO DE TAXA DE SULFATAÇÃO PELO
MÉTODO DA PLACA ALCALINA

1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

Um disco de fibra de vidro, impregnado com carbonato de Potássio, e exposto à atmosfera. Gases sulfurosos como o SO₂ são fixados de acordo com a seguinte reação :



O sulfato de potássio formado é convertido em sulfato de bário que é determinado turbidimetricamente.

1.2. DEFINIÇÃO

Taxa de sulfatação é o termo utilizado para expressar a quantidade de compostos ácidos de enxôfre na atmosfera.

2. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO E SENSIBILIDADE

Admitindo-se todos os compostos ácidos de enxôfre na forma de SO₃ a faixa de concentração que o método atua é de 0,01 a 5,0 mgSO₃/dm² x dia.

3. INTERFERÊNCIAS

- 3.1. Material em suspensão ou colorido na solução após a solubilização e filtração é fonte de erro.
- 3.2. Outra interferência se dá quando esta presente quantidade muito grande de silicatos solúveis.

4. PRECISÃO

- 4.1. Precisão - Determinações feitas em diferentes dias com as mesmas amostras, obtidas em vários locais, mostraram erros relativos como segue :

$$0,01 \text{ a } 0,05 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^2 \text{ x dia } \pm 30\%$$

$$0,05 \text{ a } 1,0 \text{ } \mu\text{g}/\text{dm}^2 \text{ x dia } \pm 10\%$$

5. MATERIAL UTILIZADO

- 5.1. Placas de Petri de plástico - Diâmetro interno 4,8 cm
- 5.2. Suportes para a exposição das placas de Petri - conforme desenho de Huey.
- 5.3. Filtro de fibra de vidro (Gelman 627202, glass fiber filter - Type A).
- 5.4. Cortador para os discos de fibra de vidro - diâmetro de 4,8cm.

- 5.5. Dessecador a vácuo à temperatura ambiente é o preferido para a secagem das placas (secagem a 60°C é a segunda escolha).
- 5.6. Papel de filtro Whatman 42, com 9 cm de diâmetro.
- 5.7. Funis
- 5.8. Espectrofotometro
- 5.9. Pinças
- 5.10. Becker de 100 ml
- 5.11. Bolinhas de polistireno
- 5.12. Benzeno para fixação das bolinhas de polistireno na placa.

6. REAGENTES

- 6.1. Ácido clorídrico 0,434 N padronizado
- 6.2. Carbonato de potássio 30% - colocar 300 gramas de carbonato de potássio em balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada e completar o volume até a marca.
- 6.3. Carbonato de potássio neutralizado - Pipetar 1 ml de solução de carbonato de potássio 30% a um becker. Pipetar 10 ml de HCl 0,434 N ao mesmo becker. Agitar e aquecer cuidadosamente até a completa remoção de CO₂. Transferir para um balão volumétrico de 50 ml e completar o volume, após o resfriamento da solução.
- 6.4. Solução estoque de sulfato 500 microgramas/ml. Pesar cuidadosamente 0,740 g de Na₂SO₄ anidro. Dissolver em balão volumétrico de 1 litro com água destilada. Completar o volume à marca.
- 6.5. Solução de trabalho de sulfato 100 microgramas/ml. Pipetar 20 ml da solução anterior para um balão volumétrico de 100 ml. Diluir à marca com água destilada. Esta solução deve ser preparada semanalmente.
- 6.6. Solução de bário - Dissolver 1,0 g de Acácia em 200 ml de água destilada quente. Dissolver 10 g de BaCl₂ em 50 ml de água destilada. Aquecer e adicionar a solução de acácia. Esfriar e adicionar 250 ml de propileno glicol. Acrescentar 0,5 g de hiamina 1622. Filtrar.

7. PROCEDIMENTO

- 7.1. Preparação das placas alcalinas
 - 7.1.1. Cortar discos de fibra de vidro de 4,8 cm de diâmetro, utilizando o cortador adequado.
 - 7.1.2. Preparação da placa de Petri - Na parte interior da placa de Petri que deve conter o disco de fibra de vidro, na parede lateral, colar em tres pontos equidistantes uma pequena bola de polistireno, usando benzeno para a fixação.

- 7.1.3. Colocar o disco de fibra de vidro na placa de Petri e pipetar 1 ml de solução de carbonato de potássio 30% espalhando uniformemente sobre o disco.
- 7.1.4. Secar por uma noite sobre vácuo em dessecador, sílica gel como secante (secagem em estufa a 60° é uma segunda opção).
- 7.1.5. Colocar a tampa na placa de Petri
- 7.1.6. Exposição - Colocar a placa alcalina no local de amostra - gem, remover a tampa e colocá-la no suporte adequado, com a face voltada para baixo. A exposição é feita geralmente por um mes.

7.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

- 7.2.1. Retirar o disco da placa de Petri com pinça e colocá-lo em um becker de 100 ml. Fazer o mesmo com uma amostra não exposta que será utilizada como branco.
- 7.2.2. Pipetar 10 ml de HCl 0,434 N a cada becker. Agitar e aquecer até a ebulição cuidadosamente para remover o CO₂. Retirar do aquecimento imediatamente após o início da ebulição.
- 7.2.3. Filtrar através de papel de filtro Whatman 42 para um ba - lão volumétrico de 50 ml.
- 7.2.4. Lavar com várias porções de 5 ml de água fria.
- 7.2.5. Diluir até a marca com água destilada.

7.3. DETERMINAÇÃO TURBIDIMÉTRICA

- 7.3.1. Pipetar para balões volumétricos de 25 ml alíquotas da solu - ção que contém a amostra que podem variar de 1 até 20 ml depen - dendo da concentração de sulfato.
- 7.3.2. A cada balão pipetar 1,0 ml de HCl 0,434 N.
- 7.3.3. A cada balão pipetar 2,0 ml de solução de bário (6.6)
- 7.3.4. Diluir com água destilada até a marca e agitar.
- 7.3.5. Esperar por 30 minutos.
- 7.3.6. Ler em espectrofotometro em 500 nm contra o branco.
- 7.3.7. As alíquotas devem ser ajustadas de maneira que a leitura - feita com celas de 1 cm seja no mínimo de 95% de transmitância e no máximo de 50%.

8. CURVA DE CALIBRAÇÃO

- 8.1. A uma série de balões volumétricos de 25 ml adicionar 5 ml de solução de carbonato de potássio neutralizado (ver 6.3).
- 8.2. Adicionar 0 - 1,0 - 3,0 - 6,0 - 9,0 ml de solução de sulfato para curva padrão (6.5). Separadamente em cada um dos balões que contém carbonato de potássio neutralizado para curva padrão (ver 6.5).

- 8.3. Adicionar em cada balão 1,0 ml de HCl 0,434 N.
- 8.4. Adicionar em cada balão 2,0 ml de solução de bário (ver 6.5)
- 8.5. Diluir até a marca com água destilada.
- 8.6. Esperar por 30 minutos.
- 8.7. Ler em 500 nm contra o branco
- 8.8. Construir uma curva de calibração colocando ug de SO₄ versus absorvância. Esta curva deve ser feita a cada vez que se faz a análise.

9. CÁLCULOS

$$\text{mgSO}_3/100\text{cm}^2/\text{dia} = \frac{\mu\text{gSO}_4 \times 0,2314}{\text{ml de alíquota} \times \text{dias de exposição}}$$

Determinar ugSO₄ nas alíquotas da amostra a partir da curva de calibração.

OBSERVAÇÕES :

1. O procedimento acima descrito é uma adaptação de "The Alkaline Plate Method for determination of Total Sulfation" preparado - pelo "Air and Industrial Hygiene Laboratory, State of California" January 1971.
2. O desenho de Huey é encontrado no J.A.P.C.A 18,610, (1968)