

DETERMINAÇÃO AMBIENTAL DE ÁCIDO ACÉTICO - AMOSTRAGEM PESSOAL EM ADSORVENTE SÓLIDO

Selma Regina Villares BARBOSA
Laboratório de Higiene Industrial
CENTRO DE PESQUISAS - RHODIA S/A

RESUMO

Para a avaliação ambiental de Ácido Acético, o ambiente de trabalho é monitorado pela coleta de ar com bombas de amostragem pessoal; o ácido acético presente no ar é absorvido em tubos contendo carvão ativo. Após extração metanólica, o Ácido Acético é dosado por cromatografia gasosa.

O método descrito é aplicável para concentrações de 2 a 50 mg/m³ que correspondem de 0,1 a 2,5 vezes o Limite de Tolerância, para um volume amostrado de 12 litros; nestas condições, o limite de detecção é de 1 mg/m³. A eficiência de amostragem é de 100, sendo constante no intervalo de concentrações acima e independente da umidade relativa do ar. O coeficiente de variação total é de 2,3%.

1. INTRODUÇÃO

A técnica clássica utilizada em Higiene Industrial para amostragem de Ácido Acético consiste no uso de tubos preenchidos com adsorventes sólidos.

Trabalhos descritos na literatura citam o emprego de carvão ativo¹, para a amostragem ambiental de Ácido Acético.

A umidade do ar reduz de forma drástica a capacidade de adsorção do carvão ativo como é sabido². Este método utiliza a

adição no tubo adsorvente de uma seção de sulfato de sódio anidro, anteriormente ao carvão ativo, com função dessecante, apresentando esta inovação, a vantagem de a amostragem ser praticamente independente da unidade relativa do ar.

O método descrito tem sido aplicado com resultados adequados.

2. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

2.1. INTRODUÇÃO

Para a amostragem, um volume conhecido de ar é passado através de um tubo adsorvente que retém o ácido acético.

Como material adsorvente, é utilizado carvão ativo Merck (20/35 mesh, art 9624).

A umidade presente no ar amostrado, diminui drasticamente a capacidade de adsorção do carvão. para minimizar esta influência indesejável, é adicionada uma seção de sulfato de sódio anidro, anteriormente ao carvão, com função dessecante.

2.2 CONFECÇÃO DOS TUBOS DESSECANTES

São empregados tubos de vidro com 45 mm de comprimento e diâmetros de 4 e 6 mm interno e externo, sendo preenchidos com 300 mg de sulfato de sódio (suficiente para remover a umidade de 6 litros de ar com 70% de RH a 30°C) e delimitadas com tampões de lã de vidro.

Os tubos dessecantes são fechados com tampas de polietileno (fornecidas com tubos adsorventes comerciais) e conectadas ao tubo adsorvente somente no momento da amostragem. Um esquema da montagem é apresentado na Figura 1.

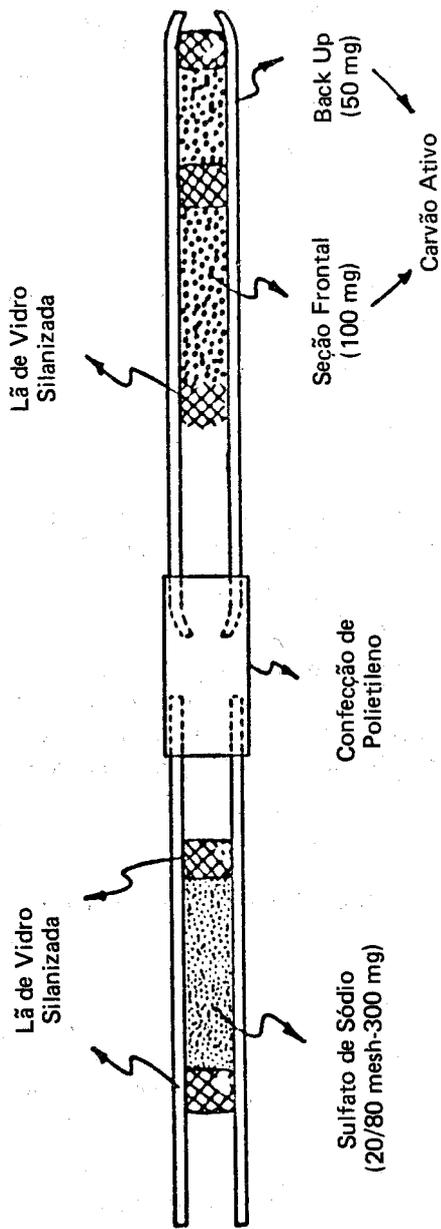


Figura 1 - Esquema do tubo absorvente para amostragem de Ácido Acético

2.3.CONFEÇÃO DOS TUBOS ADSORVENTES

Na amostragem dos tubos, o adsorvente é dividido em duas partes: uma seção frontal e um "back-up" para que seja possível detectar uma eventual saturação, tanto por sobrecarga como por adsorção de outras substâncias químicas no ar amostrado.

São empregados tubos de vidro com 90 mm de comprimento e diâmetros interno e externo de 4 a 6mm. O carvão é dividido em duas seções separadas por uma camada de lã de vidro com 4mm de espessura; a seção frontal contém 100mg do adsorvente e o back-up, 50mg.

Antes da montagem descrita acima, lavar os tubos com mistura sulfocrômica, a seguir com água desionizada e secar em estufa para eliminar a aderência do carvão à parede de vidro. Finalmente fechar os tubos com tampas plásticas.

O tratamento do adsorvente e do secante estão descritos previamente conforme o item 2.4

2.4.TRATAMENTO PRÉVIO DO ADSORVENTE

Antes da confecção dos tubos, o carvão ativo deve ser tratado e seco para eliminar os finos e umidade, visando também minimizar diferenças entre diversas partidas do adsorvente.

Inicialmente o carvão é misturado com 2 volumes de água desionizada e levado a fervera, durante 2 horas com agitação constante. A seguir, filtra-se a vácuo sobre papel qualitativo e, por fim, secar o material em estufa a 110°C, por, no mínimo uma noite³.

O sulfato de sódio anidro PA (QM - cód. 14840) é tamizado na granulometria de 20/80 mesh e secado em estufa, a 120°C, durante 2 horas.

2.5.AMOSTRAGEM

A coleta é feita com bomba de amostragem pessoal Alpha 1 (Du Pont). A bomba deve ser calibrada para 100 → 10 ml/min com um

calibrador de filme e com um tubo adsorvente em linha. A calibração deve ser repetida diariamente antes da amostragem e aferida no término da mesma. Caso sejam utilizadas bombas cujo controle de vazão seja feito apenas com rotâmetro, os dados de temperatura e pressão ambiente devem ser levantados tanto durante a calibração, como na amostragem.

Para concentrações estimadas entre 0,1 e 2,5 vezes o LT (Limite de Tolerância) que corresponde a valores de 2 a 50 mg/m³, amostrar durante 2 horas, perfazendo um volume total de 12 litros.

A amostragem deve ser feita com os tubos na posição vertical para evitar a formação de caminhos preferenciais. Para cada 10 tubos amostrados, um deve ser reservado para uso como branco.

Após a amostragem, fechar imediatamente os tubos com as tampas plásticas. Uma vez efetuada a coleta, os tubos são estáveis por 2 semanas se armazenados à temperatura ambiente e por 3 semanas caso sejam mantidos em freezer (-18°C).

3. TÉCNICA ANALÍTICA

3.1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

O ácido acético amostrado em carvão, é dessorvido com metanol contendo 5% de ácido fórmico e dosado por cromatografia gasosa. A separação é obtida em coluna DB-WAX, com detecção por ionização de chama.

3.2. Reagentes

- Ácido Acético Glacial - art 63 - Merck
- Ácido Fórmico 98-100% - art 264 - Merck
- Metanol PA - art 6009 - Merck

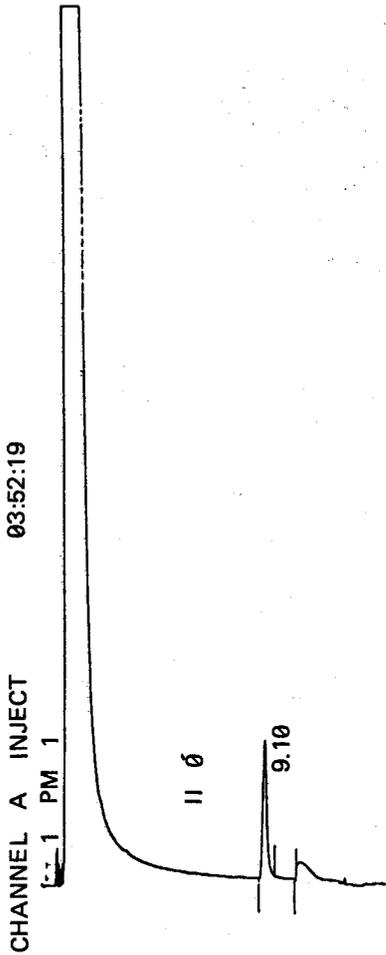
3.3. Condições Cromatográficas

Aparelho	Varian mod. 3000 ou similar
Coluna:	DB-WAK (Carbowax 20 M) J & W Scientific 30 m x 0,53 mm x 1,0 micras
Gás de arraste:	Nitrogênio UP
Vazão:	10 ml/min
Volume injetado:	1 microlitro
Temperat. coluna:	85°C (5 min), 85 a 95°C (2°C/min), 95°C (2 min)
Temperat. vaporiz.:	200°C
Temperat. detector:	200°C
Solvente:	Metanol contendo 5% ácido fórmico
Deteccção:	FID
Sensibilidade:	10-11 AFS, atenuação 2x
Integrador:	Varian modelo 4290
Aten. da impressora:	8 mv/FS
Velocidade do papel:	0,5 cm/min

Nestas condições, o ácido acético apresenta tempo de retenção de aproximadamente 9 min, obtendo-se o cromatograma mostrado na Figura 2.

3.4. Calibração e Padrões

A quantificação é feita por padronização externa contra curva de calibração que é construída com soluções padrão na faixa de 0,02 a 0,65 mg/ml de ácido acético em metanol contendo 5% de ácido fórmico. As soluções padrão são obtidas por diluição de uma solução mãe a 0,65 mg/ml, também em metanol com 5% de ácido fórmico, preparada com microseringa (v/v) e depois corrigida pelo valor de densidade do ácido acético (1,0492).



HAC/DB-WAX 03:52:19 CH = "A" PS = 1.
FILE 1. METHOD 0. RUN 28 INDEX 28
PEAK # AREA % RT AREA BC
1 100 9.1 26767 01
TOTAL 100 26767

Figura 2 - Cromatograma

Antes de injetar as soluções padrão, é necessário injetar um branco do solvente (metanol contendo 5% de ácido fórmico), pois é comum o ácido fórmico apresentar ácido acético como impureza.

A curva de calibração é mostrada na Figura 3.

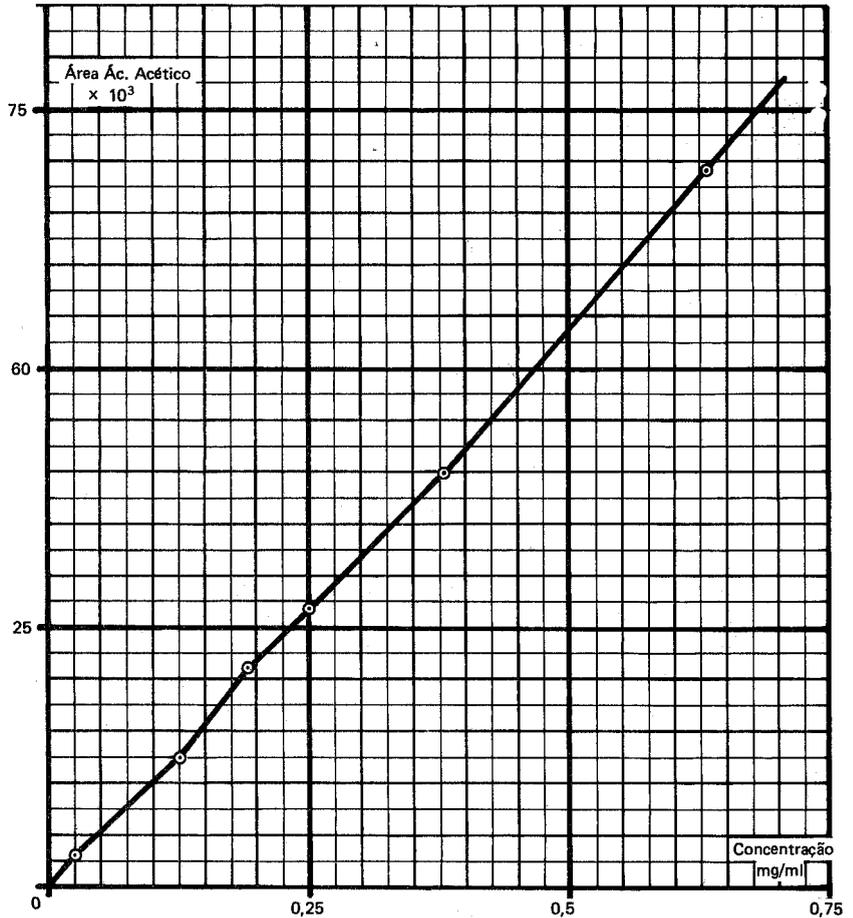


Figura 3. Curva de Calibração

3.5. Dosagem

Cada uma das seções do tubo adsorvente é analisada em separado. O conteúdo destas seções deve ser transferido para um vial de ± 3 ml de capacidade e com tampa revestida de teflon. Adicionar 1,0 ml de metanol contendo 5% de ácido fórmico, e dessorver durante 15 min com agitação ocasional.

Injetar cada amostra em duplicata. Caso alguma amostra apresente resultados acima da faixa da curva de calibração, diluir o necessário e repetir a análise.

A partir dos resultados em mg/ml calcular a concentração ambiental de ácido acético pela seguinte fórmula:

$$C = (C1 + C2 - C3) \times v/f \times 1000/V$$

onde: C = concentração ambiental em mg/m³

C1 = conc. da seção frontal em mg/ml

C2 = conc. do back-up em mg/ml

C3 = conc. do branco em mg/ml

v = vol. de solvente na dessorção em ml

f = fator de eficiência da amostragem = 1

V = volume amostrado em litros

Caso a concentração do back-up seja maior que 10% da seção frontal, a amostra deve ser desprezada pois há riscos de perda de ácido acético por saturação do tubo adsorvente. Portanto, efetuar nova amostragem coletando um volume menor, preferencialmente diminuindo a vazão.

4. EFICIÊNCIA DA AMOSTRAGEM

4.1. RECUPERAÇÃO DA DESSORÇÃO

A taxa de dessorção deve ser avaliada para cada lote de carvão, sendo medida pela adição direta de ácido acético no adsorvente e pela correspondente quantidade recuperada após a dessorção.

Para a execução do teste, utilizar tubos de vidro de 90 mm de comprimento e diâmetro interno de 4 mm, selados em uma das extremidades. Pesar 100 mg de carvão ativo em cada tubo e tampar com Parafilm.

Efetuar a adição direta de ácido acético em cada tubo, a partir de uma solução a 10% de ácido acético em metanol, utilizando uma microseringa de 10 microlitros e depositando a solução no centro da "coluna" do adsorvente, de maneira a cobrir uma faixa de concentração de 0,2 a 2,0 vezes o Limite de Tolerância.

Cada ponto deve ser feito em triplicata. Após a adição do ácido acético, tampar o tubo com mais uma camada de Parafilm. Deixar em repouso por 12 horas para completa adsorção e proceder à análise conforme indicado no item 3.5.

Os resultados obtidos com este lote de carvão ativo estão listados na Tabela 2 e mostram uma recuperação da dessorção de 108 → 3% (CV = 3,2%; n = 7). Foi demonstrado que esta taxa é constante para toda a faixa de concentrações trabalhada, o que corresponde a valores de 0,2 a 2,0 vezes o LT quando se amostra 12 litros. Portanto para o cálculo de amostras deverá ser empregado o fator $f = 1$.

4.2. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Para a validação de técnicas de amostragem em Higiene Industrial é recomendável a realização de ensaios de capacidade de adsorção (breakthrough), empregando atmosferas padrão geradas dinamicamente.

O uso de atmosferas padrão na calibração, traz diversas vantagens, pois permite a verificação de forma inequívoca, da eficiência de adsorção, e a avaliação de grau de influência de diversos fatores na capacidade desta adsorção (temperatura, vazão, etc.). Também o uso de atmosferas padrão permite obter amostras reais para testes de precisão total do método (incluindo amostragem, dessorção e análise) e finalmente é um método muito prático para a obtenção de amostras reais que visem a execução de testes de estabilidade de tubos adsorventes já amostrados.

Para geração de atmosferas padrão são empregados tubos de difusão em uma célula de difusão termostatzada, com câmaras de diluição e homogeinização, as quais permitem obter uma estabilidade de concentração melhor que 1% durante 8 horas.

O esquema detalhado do equipamento utilizado é apresentado no Anexo I.

Neste experimento foi realizado ensaio na faixa de 3,2 LT, que corresponde à concentração de 63 mg/m³, sendo observada uma capacidade de adsorção de pelo menos 17 mg de ácido acético por grama de carvão ativo (n = 1), com amostragem a 100 ml/min e a uma temperatura de 30°C. Estes dados validam a possibilidade de efetuar amostragens com duração de até 5,5 horas, sem saturação do cartucho de carvão.

5. EXATIDÃO E PRECISÃO TOTAL DO MÉTODO

Para os testes de precisão total do método foi empregada uma atmosfera teste obtida da mesma forma que a descrita no item 4.2, e amostrada com bombas portáteis nas mesmas condições de tempo e vazão a serem utilizadas em campo. Com o equipamento e condições disponíveis é possível efetuar duas amostragens simultâneas. A seguir, as amostras são dessorvidas e analisadas conforme já descrito.

Os resultados obtidos neste ensaio indicam um coeficiente de variação total de 2,3% (n = 9), incluindo todas as etapas do método.

A exatidão do método é também avaliada neste tipo de ensaio já que a atmosfera gerada é um padrão primário, sendo a massa de solvente evaporado determinada gravimetricamente e o volume de ar utilizado na diluição medido com um calibrador eletrônico.

6. CONCLUSÃO

O uso de dessecante sulfato de sódio válida a amostragem ambiental a nível de Higiene Industrial de Ácido Acético em

carvão ativo independente da umidade relativa do ar amostrado. O método é aplicável para concentrações de 2 a 50 mg/m³, que correspondem de 0,1 a 2,5 vezes o LT, quando o volume amostrado é de 12 litros; nestas condições o limite de detecção é de 1 mg/m³. Níveis ambientais além deste intervalo podem ser dosados alterando-se o volume amostrado.

A eficiência da amostragem, incluindo a adsorção e a dessorção é de 100%; sendo constante em todo intervalo de concentrações acima citado e independente da umidade do ar amostrado, graças ao uso de tubos adsorventes com uma camada de dessecante. Quanto à precisão da técnica, os ensaios efetuados mostraram um coeficiente de variação total de 2,3%.

7. REFERÊNCIAS

1. National Institute for Occupational Safety and Health - USA - NIOSH - Manual of analytical methods, 1978, vol. 4, 2nd Ed., method S 169.
2. Wood, G. O. - A model for adsorption capacities of charcoal beds. I. Relative humidity effects - Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **48(7)**: 622-625, 1987.
3. Guernier, J. P.; Muller, J. - Echantillonnage des polluents gazeux; étude de l'adsorption sur charbon actif. Cahiers de Notes Documentaires, 103; 197-210, 1981.

ANEXO I: Geração de atmosferas padrão de Ácido Acético

1. INTRODUÇÃO

Existem basicamente duas técnicas para preparação de atmosferas padrão de gases e vapores: métodos estáticos e dinâmicos.

Os métodos estáticos são bastante simples pois consistem basicamente na diluição de uma quantidade conhecida de gás ou vapor em um recipiente fechado como garrafas ou "gás bags". Mas há freqüentemente problemas de adsorção e/ou permeação de substâncias orgânicas no recipiente que condiciona a mistura, e a limitação de volume praticamente inviabiliza sua atualização em Higiene Industrial, sendo portanto, mais aplicado na obtenção de misturas gasosas.

Já os sistemas dinâmicos produzem continuamente uma mistura, a partir de um fluxo de gás diluente que é permanentemente contaminado pela geração controlada de um vapor. Sua construção é relativamente complexa e dispendiosa mas não apresentam os inconvenientes dos métodos estáticos e ainda podem ser usados em uma ampla gama de concentrações (ppb a porcentagem). Para a obtenção do vapor utiliza-se comumente dispositivos de injeção, permeação ou ainda de difusão.

No método de injeção, o gás ou líquido, é introduzido no sistema por meio de uma seringa, a qual é acionada por um mecanismo de engrenagens e movido por meio de um motor elétrico. Nas técnicas por permeação o líquido é encerrado em um depósito de plástico, e desde que a temperatura seja estável, a velocidade de permeação do solvente pela parede do depósito será constante.

Os métodos de difusão foram considerados os mais adequados ao nosso trabalho em função da facilidade de construção e da faixa de concentrações pretendida, e se baseiam no princípio de difusão do valor produzido a partir de uma fonte de evaporação a velocidade constante.

2. APLICAÇÃO DE TUBOS DE DIFUSÃO

O vapor é obtido por evaporação controlada do solvente contido em um reservatório, a seguir sua transferência e diluição através de um tubo de difusão se dá por gradiente de concentrações, o qual é descrito pela seguinte equação:

$$r = 2,303 \times (DMPA / RTL) \times \log (p/p-p)$$

onde: r = taxa de difusão do vapor em g/s

D = coeficiente de difusão molecular do vapor no gás diluente em cm^2/s

M = massa molecular do vapor

p = pressão total do sistema em atm

A = área transversal do tubo de difusão em cm^2

p = pressão de vapor em atm, à temperatura T em $^{\circ}\text{K}$

R = constante universal dos gases em $\text{cm}^2 \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{K}$

L = comprimento do caminho de difusão em cm

Observando-se a equação acima¹ conclui-se que a taxa de difusão pode ser alterada pela variação da temperatura, do comprimento do tubo de difusão ou ainda de sua secção transversal. O que torna o sistema bastante flexível em termos operacionais.

O tubo de difusão é unido ao reservatório que contém o solvente, e o conjunto é destacável do sistema para possibilitar pesagens e a determinação da massa evaporada. Um esquema de sua construção é mostrado na figura A.

Este tubo é colocado no interior da célula de difusão, que apresenta paredes duplas e permite sua termostatização. Seu desenho foi projetado em conjunto com a Fundacentro² visando a manutenção estável da temperatura, ausência de turbulência na corrente gasosa e praticidade operacional. Existe grande variedade de modelos de célula de difusão, mas todas incorrem em um ou mais dos problemas citados³. O desenho da célula utilizada é apresentado na figura B.

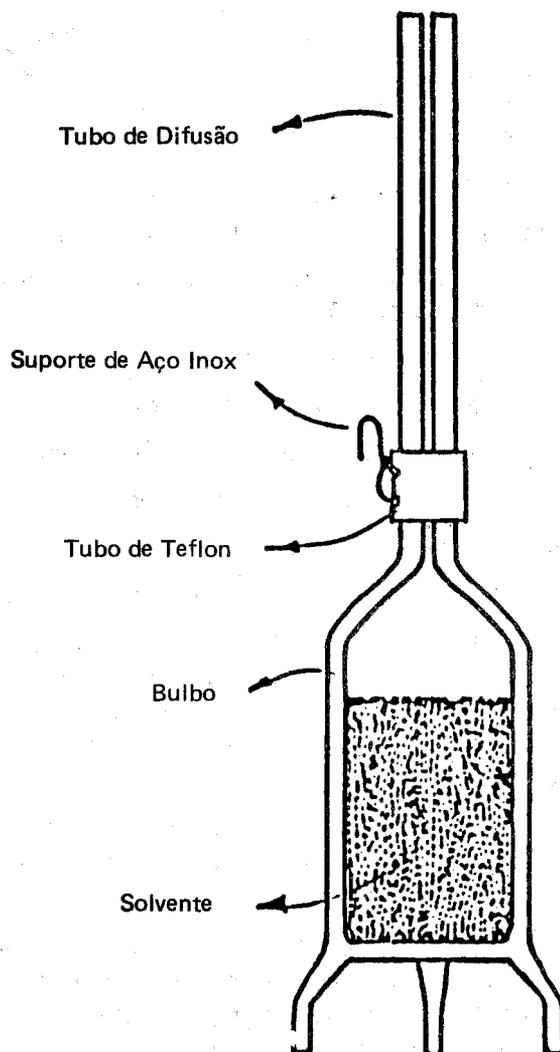


Figura A - Esquema do tubo de difusão

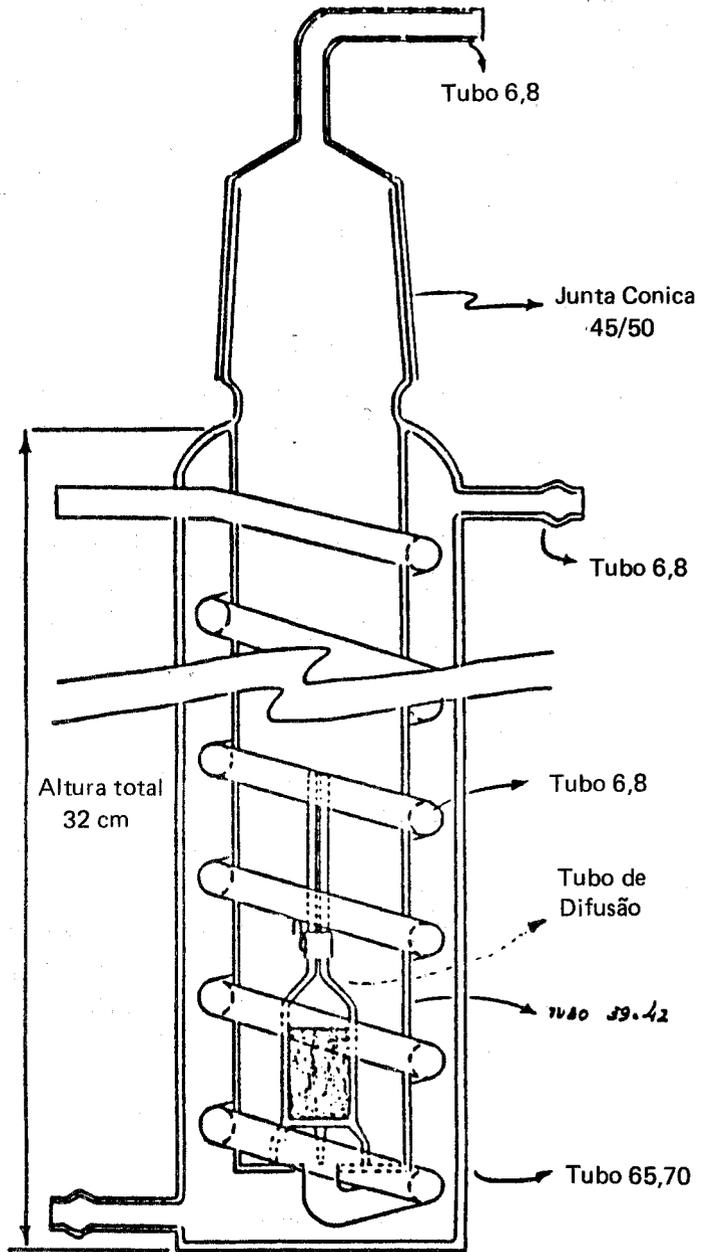


Figura B - Esquema da célula de difusão

Após a célula de difusão temos uma entrada da corrente de diluição, a qual permite alterar rapidamente os níveis de concentração do efluente, e a seguir uma câmara de mistura, também termostatizada. Finalmente há uma câmara de amostragem utilizada em testes de precisão e que permite acoplar diretamente os tubos adsorventes que são amostrados com o auxílio de bombas portáteis. Todas as conexões são feitas com teflon ou aço inox. Um esquema completo do sistema é mostrado na figura C.

A estabilidade na geração da atmosfera, normalmente é monitorada continuamente por cromatografia a gás, utilizando uma válvula injetora de gases (Volco, 6 vias, 1/16"), que efetua automaticamente uma injeção em intervalo de tempo programado (10 ou 15 min). Porém na geração de atmosfera de ácido acético, este monitoramento não foi possível. Para a certeza de que a geração estava estável na hora da realização dos testes, deixamos o sistema ligado durante a noite e as coletas foram feitas na manhã seguinte. Para a manutenção de vazão e pressão constante na válvula injetora é empregada uma bomba portátil.

Para que se obtenha a precisão desejável alguns fatores devem ser levados em consideração, o principal deles é um controle rígido de temperatura pois variações da ordem de $0,1^{\circ}\text{C}$ causam diferenças de concentração de 1%. Outro fator relevante é a constância na alimentação de gases, tanto da célula de difusão como de diluição, que devem ter sua pressão regulada em dois estágios e vazão ajustadas com válvulas de agulha de precisão (Nupro - série S), finalmente sendo aferidas com um calibrador eletrônico de vazão (Mini-Buck M-5).

3. CONCLUSÃO

A utilização de atmosferas padrão é reconhecidamente a mais indicada para validação de métodos em Higiene Industrial⁴, pois

LEGENDA

1. N₂ ou Ar Purificado (para diluição)
2. N₂ ou Ar Purificado (para alimentação da célula de difusão)
3. Regulador de Pressão Primário
4. Regulador de Pressão Secundário
5. Válvula de Agulha
6. Rotâmetro
7. Célula de Difusão
8. Câmara de Homogeneização
9. Câmara de Amostragem (para testes de precisão e estabilidade)
10. Termostato
11. Tubo Adsorvente (para testes de capacidade de adsorção)
12. Válvula de Injeção Automática
13. TRAP (para proteção da bomba portátil)
14. Bomba Portátil

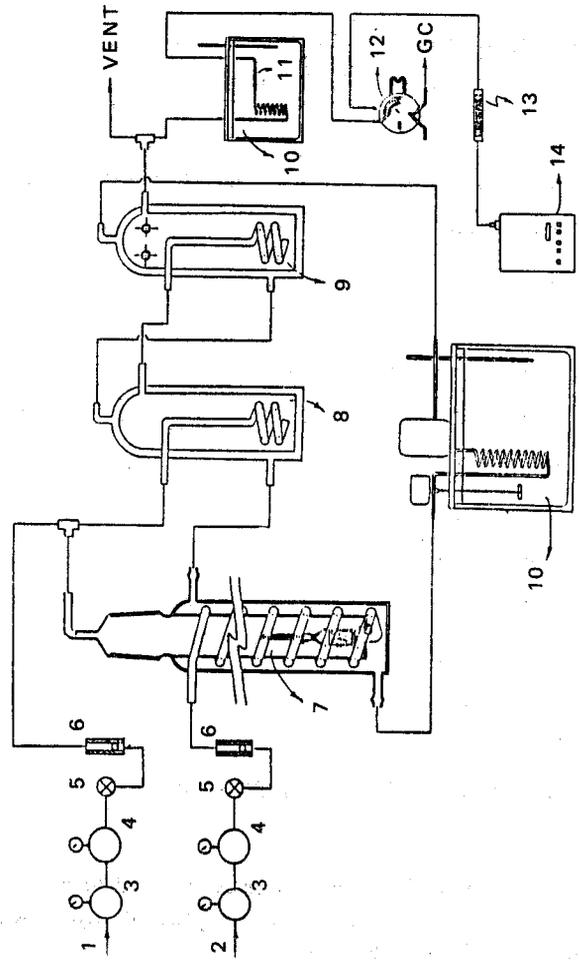


Figura C - Esquema do sistema para geração de atmosfera padrão

é a única maneira de simular fielmente a realidade, e sua aplicação neste trabalho permitiu comprovar que são também necessários ao desenvolvimento de uma técnica de amostragem no espaço de 2 a 3 semanas. Finalmente a escolha da técnica de difusão provou ser a mais adequada para este caso e o dispositivo montado é confiável e versátil no que tange a estabilidade e flexibilidade para mudanças na concentração gerada.

4. CONDIÇÕES PARA GERAÇÃO DE ATMOSFERA PADRÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Dimensões do tubo de difusão: comprimento = 5,8 cm

diâmetro = 2mm

Temperatura: $41,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Vazão na célula de difusão: 150 ml/min

Vazão do gás de diluição: 100 ml/min

Concentração gerada: 41 mg/m^3

Dimensões do tubo de difusão: comprimento = 5,8 cm

diâmetro = 2mm

Temperatura: $41,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Vazão na célula de difusão: 150 ml/min

Concentração gerada: $63,4 \text{ mg/m}^3$

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALTSHULLER, A. P.; COHEN, I. R. - Application of diffusion cells to production of known concentrations of gaseous hydrocarbons. Anal. Chem., 32(7): 802-810, 1960.

2. FAGÁ, I. - Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (Fundacentro) / Setor de Laboratórios, comunicação pessoal.
3. CARDOSO, A. A. - Estudos sobre a produção de misturas gasosas padronizadas a partir do método da difusão, pg. 113-121, Instituto de Química, USP, 1986.
4. OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION - USA, An outline for the evaluation of organic sampling and analytical methods, pg. 3-11, 1984.