

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINE SILVA DE FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR PORTÁTIL PARA MONITORAMENTO DE
OZÔNIO GASOSO UTILIZANDO μ PADs, IMPRESSÃO 3D E SMARTPHONES**

UBERLÂNDIA
2019

CAROLINE SILVA DE FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR PORTÁTIL PARA MONITORAMENTO DE
OZÔNIO GASOSO UTILIZANDO μ PADs, IMPRESSÃO 3D E SMARTPHONES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

UBERLÂNDIA
2019

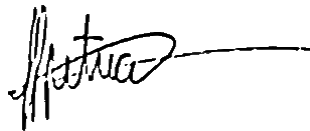
CAROLINE SILVA DE FREITAS

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR PORTÁTIL PARA MONITORAMENTO DE
OZÔNIO GASOSO UTILIZANDO μ PADs, IMPRESSÃO 3D E SMARTPHONES**

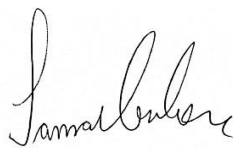
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Banca Examinadora



Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci
(Orientador)



Prof. Dra. Samara Carbone
(Examinadora)



Doutoranda Arlene Bispo dos Santos Nossol
(Examinadora)

Uberlândia, 16 de dezembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS e Nossa Senhora, que sempre me deram força, discernimento, ânimo e crença para não desistir e continuar lutando por todos os meus objetivos e sonhos.

Agradeço aos meus pais, Patrícia e Jânio, por todo apoio, motivação e por tudo que fizeram para que eu chegasse até aqui. Aos meus irmãos por sempre estarem ao meu lado e me mostrarem que eu posso ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus avós Milton, Francisca e Basilino, In Memoriam, e minha avó Imorandina pelo incentivo de sempre vencer na vida através dos estudos.

Ao meu orientador, Prof Dr. João Flávio da Silveira Petrucci, por me aceitar como sua aluna, pela paciência, orientação e confiança durante toda a trajetória de trabalho. Obrigada por acreditar no meu trabalho e me auxiliar nessa trajetória.

Agradeço ao meu companheiro, Gabriel, por toda paciência, ajuda e apoio durante todos os anos de graduação.

Agradeço a equipe de professores e diretores do Colégio Marista Champagnat de Uberlândia, vocês foram imprescindíveis para essa conquista.

Aos meus amigos do ensino médio, da igreja, do grupo de dança e do trabalho, por todos os conselhos e conversas e também aos meus amigos da graduação, vocês tornaram a caminhada menos pesada, em especial a Barbara Lie Uematsu que sempre esteve ao meu lado e nunca me deixou desistir nos momentos mais difíceis.

A todos os membros do GrISA (Grupo de Instrumentação e Separação Analítica, em especial Josiele e Gabriel por todo apoio e conversas.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo espaço físico concedido.

Aos membros da banca, Prof. Dra. Samara Carbone e Doutoranda Arlene Bispo dos Santos Nossol por aceitarem o convite e pelas contribuições para este trabalho.

“Seja a mudança que você quer ver no mundo.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

O ozônio é um gás considerado como um poluente atmosférico e apresenta um grande potencial oxidante e odor característico. Por apresentar um alto valor oxidante ($E^{\circ}=2,07\text{ V}$), ele tem sido utilizado em diversos procedimentos, como limpeza de piscinas, purificação de ambientes, tratamentos estéticos e dentários. É uma molécula extremamente reativa, combinando-se facilmente com diversas substâncias presentes no ar, sendo responsável pelo início de diversas reações de oxidação e processos fotolíticos. A exposição prolongada dos seres humanos ao ozônio pode ser extremamente tóxica, ocasionando diversos problemas respiratórios e até mesmo câncer. Dentro deste contexto, o monitoramento da qualidade do ar e desenvolvimento de métodos analíticos que permitam a determinação da concentração de ozônio gasoso é de extrema importância. Baseado nisso o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um sensor portátil e de baixo custo para monitoramento da concentração de ozônio gasoso utilizando reações colorimétricas em papel e amostragem passiva em período de 6 horas. Foi realizada a proposta de utilização de smartphones, scanner, dispositivos microfluidicos em papel (μ PADs) e recursos de uma impressora 3D para construção de uma plataforma que permita a elaboração do sensor. O método químico para determinação é baseado na reação de ozonólise entre o O_3 e o corante índigo trissulfonado (ITS) que resulta na diminuição da coloração azul do reagente. Utilizou-se $20\ \mu\text{L}$ de ITS em um μ PAD de diâmetro $20\ \text{mm}$. A imagem digital do μ PAD foi obtida e as informações de cores foram extraídas utilizando o modelo RGB. Nas condições otimizadas, obteve-se uma relação linear na faixa de concentração de índigo de 10 a $5 \times 10^{-3}\text{mmol L}^{-1}$. A plataforma sensora foi aplicada no monitoramento de ozônio troposférico na região do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia no mês de novembro de 2019.

Palavras chave: Ozônio, índigo trissulfonado, μ PADs.

ABSTRACT

Ozone is a gas considered as an atmospheric pollutant and also shows a high value of oxidation potential and characteristic odor. Because of its high oxidation potential ($E^\circ = 2.07$ V) it has been used on many proceedings such as swimming pool cleaning, environment purification, aesthetic and teeth treatments. It is an extremely reactive molecule, easily combined with various airborne substances, and is responsible for initiating various oxidation reactions and photolytic processes. A long period of exposure to the Ozone can be extremely toxic for humans, which leads to several of breathing problems and even cancer. Within this context, the monitoring of air quality and the development of analytical methods to determine the concentration of gaseous ozone is an extremely important. So based on that, this eventual written task come up with a purpose of developing a portable and low cost sensor to monitor the concentration of gaseous ozone using colorimetric reactions involving paper and passive sampling in a estimated period of 6 hours. It was proposed the use of smartphones, scanner, paper microfluidic devices (μ PADs) and resources of a 3D printer to build a platform that allows the elaboration of the sensor. The chemical method for determination is based on the ozonolysis reaction between O_3 and trissulfonate indigo dye (PTI) which results in a decrease in the blue color of the reagent. It has been utilized 20 μ L of PTI in an μ PAD whose diameter is 20 mm. The μ PAD digital image was obtained and the color information was extracted using the RGB model. In this optimized conditions, was gathered a linear relation on the 10 mmol L^{-1} to $5 \times 10^{-3} \text{mmol L}^{-1}$ indigo concentration zone. The sensing platform was applied in the monitoring of tropospheric ozone in the region of the Institute of Chemistry of the Federal University of Uberlândia in November of 2019.

Palavras chave: Ozonium, trissulfonate indigo, μ PADs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Camadas da atmosfera.....	15
Figura 2. Esquema geral adaptado de aquisição e reprodução de imagens digitais.....	22
Figura 3. Reação do ozônio com índigo trissulfonado de potássio	24
Figura 4. Papeis cromatográficos após impressão - μ PADs.....	26
Figura 5. Esquema de montagem do amostrador convencional. 1- Parte superior do amostrador; 2- Barreira porosa; 3- Parte em que é colocada a barreira porosa; 4- μ PAD impregnado com ITP; 5- Parte inferior do amostrador.....	27
Figura 6. Amostrador construído a partir da Impressora 3D.....	28
Figura 7. Obtenção dos canais RGB pelo software ImageJ.	29
Figura 8. Dispositivo para aquisição de imagens por meio de smartphones e μ PADs impregnados.	29
Figura 9. Exemplificação dos μ PADs impregnados com a solução do corante.....	31
Figura 10. Amostradores posicionados nos suportes para amostragem.	32
Figura 11. Localização do local de amostragem pelo Google Maps.....	33
Figura 12. Processo de ressolubilização do produto da reação	34
Figura 13. Soluções de índigo remanescentes após ressolubilização	34
Figura 14. Curva de calibração para papel de diâmetro 5mm.....	37
Figura 15. Curva de calibração para diâmetro 10 mm	37
Figura 16. Curva de calibração para diâmetro 15 mm	38
Figura 17. Curva de calibração para papel de diâmetro 20 mm.....	38
Figura 18. Curva de calibração para papel de diâmetro 25mm.....	39
Figura 19. Comparação linear dos diâmetros	40
Figura 20. Porcentagens R, G e B das soluções 0%, 25%, 50% e 75% de Etilenoglicol.....	41
Figura 21. Curva analítica da aplicativo ColorGrab.....	42
Figura 22. Curva analítica do software ImageJ	43
Figura 23. Curva analítica Abs x concentração de índigo.....	44
Figura 24. Curva analítica – log EC/ECbranco x concentração de índigo	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores recomendados dos poluentes atmosféricos	13
Tabela 2. Valores RGB e EC para diâmetro 5 mm	36
Tabela 3. Valores de R^2 dos melhores volumes em cada diâmetro.....	39
Tabela 4. Valores de absorvância obtidos nas amostragens.....	44
Tabela 5. Valores da concentração de ozônio em ppb por Abs e RGB.....	47
Tabela 6. Valores da concentração de ozônio em ppb obtidas pelo amostrador 3D.....	48
Tabela 7. Médias das concentrações de ozônio em ppb de todas amostragens.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

μPADs PaperAnalytical Device

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV Compostos orgânicos voláteis

FEAM Fundação Estadual do Meio Ambiente

ITS Índigo Trissulfonado de Potássio

ODR Optic Density Relative

PRONAR Programa nacional de controle de qualidade do ar

SE Solução estoque

SED Síndrome do edifício doente

WHO World Health Organization

RGB Red, green and blue

ABS Acrylonitrile Butadiene Styrene

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Poluição atmosférica.....	13
1.2	Ozônio.....	14
1.2.1	Ozônio troposférico	16
1.2.2	Efeitos do O ₃ sobre a saúde humana, vegetais e materiais	17
1.2.3	Ambientes <i>indoors</i>	17
1.3	Monitoramento da concentração de ozônio	18
1.4	Métodos de análise para determinação do ozônio	19
1.5	Amostragem passiva	19
1.6	Tratamento de imagens digitais e a teoria RGB	21
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo geral	23
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1	Reação índigo e ozônio.....	24
3.2	Preparo das soluções utilizadas.....	24
3.2.1	Solução estoque (SE).....	24
3.2.2	Soluções para preparo de curvas analíticas.....	24
3.3	Equipamentos utilizados	25
3.4	μPADs.....	25
3.5	Amostradores	26
3.5.1	Amostrador convencional	26
3.5.2	Amostrador elaborado.....	27
3.6	Aquisição de imagens	28
3.7	Protocolo de análise	30
3.7.1	Preparo dos amostradores	30
3.7.2	Amostragem em campo	32
3.7.3	Tratamento das amostras.....	33
3.7.4	Tratamento de dados.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Avaliação do volume e diâmetro do papel <i>versus</i> RGB.....	35
4.1.1	μPAD 5 mm.....	36
4.1.2	μPADs 10, 15, 20 e 25 mm.....	37

4.2	Avaliação da adição de etilenoglicol	40
4.3	Avaliação da imagem obtida por celular e scanner	41
4.4	Avaliação da performance do amostrador 3D	43
4.4.1	-Avaliação com amostrador convencional	43
4.5	Número de mols de índigo remanescente no branco = n_{branco}	45
4.6	Número de mols de índigo remanescentes na amostra= n_{amostra}	45
4.7	O cálculo final da concentração de ozônio segue a Equação 2.....	45
4.4.2	-Avaliação com o amostrador 3D.....	47
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poluição atmosférica

A poluição atmosférica é descrita como o resultado do lançamento de gases ou partículas na atmosfera que provocam impacto no ar e problemas na saúde da população (SEINFELD e PANDIS, 1998). As causas da poluição atmosférica são em sua grande maioria pelas ações antropogênicas, como por exemplo as queimadas, industrialização, veículos e a queima de combustíveis fósseis, que ocasionam liberação de grande quantidade de gases tóxicos e poluentes, como o monóxido de carbono, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, dióxido de carbono, chumbo, ozônio e entre outras.

A poluição atmosférica é um problema que afeta não só os países desenvolvidos, mas também aqueles considerados de baixa renda e que estão em desenvolvimento. A Organização Mundial de Saúde (World Health Organization – WHO) estima que 8 milhões de mortes prematuras por ano são causadas pelos efeitos de uma poluição atmosférica e 91% destas mortes foram registradas nas regiões do Sudeste Asiático e Pacífico Ocidental (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019). A tabela 1 relata, de acordo com a WHO, os poluentes e seus valores de exposição recomendados.

Tabela 1. Valores recomendados dos poluentes atmosféricos

Poluentes	Valores recomendados ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Tempo de exposição
MP _{2,5}	10	1 ano
MP ₁₀	20	1 ano
Ozônio (O ₃)	100	Máx. 8h diárias
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	40	1 ano
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	20	24 horas
Monóxido de Carbono (CO)	10	-
Formaldeído	100	30 minutos

Fonte: Adaptado WHO, 2005

As fontes de emissão dos poluentes são por ações antropogênicas em grande parte dos casos, porém fatores naturais podem também ser levados em consideração. Os materiais particulados como os MP_{2,5} e MP₁₀ são os poluentes que causam mais riscos à saúde, isto

devido a ordem de grandeza (diâmetro inferior a 10^{-6} m) que são encontrados (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019). As principais fontes desses materiais particulados são as indústrias, os setores de transporte e agricultura, usinas termoelétricas, a areia e poeira dos desertos, queima de lixo e também o desmatamento.

Diante esse quadro, tornou-se de extrema importância o monitoramento da qualidade do ar de diversos países, porém este ato continua sendo um desafio, pois não são todos os países que estão incluídos no banco de dados da WHO e daqueles que estão incluídos não são todas as cidades que realizam o monitoramento da qualidade do ar. No Brasil, o CONAMA lançou o 'Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar' (PRONAR) em 1989 pela Resolução nº 05, que estabeleceu a criação de uma 'Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade do Ar'. Esta resolução afirma que o monitoramento da qualidade do ar é um atributo de cada estado da federação. No entanto, apenas 8 estados no Brasil possuem pelo menos uma estação estacionária de qualidade do ar, como Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Espírito Santo, Goiás e Bahia, conforme reportado pelo 'Instituto de Saúde e Sustentabilidade' em 2019. Além disso, mesmo após quase 30 anos, apenas 1,6% das cidades brasileiras medem a concentração de poluentes atmosféricos diariamente ou semanalmente. Isto significa que a maioria das cidades brasileiras permanece sem informações sólidas sobre a composição do ar que a população respira. Complexidade operacional, falta de profissionais qualificados, apatia política e altos custos relacionados à aquisição e manutenção de estações de qualidade do ar são os principais motivos para uma base de dados de baixa qualidade do ar no Brasil. Estudos relataram que uma estação automática de qualidade do ar custa em torno de US \$ 350.000, ou aproximadamente R \$ 1.200.000,00.

Dentre os principais poluentes atmosféricos, o ozônio possui destaque e será abordado nas próximas seções.

1.2 Ozônio

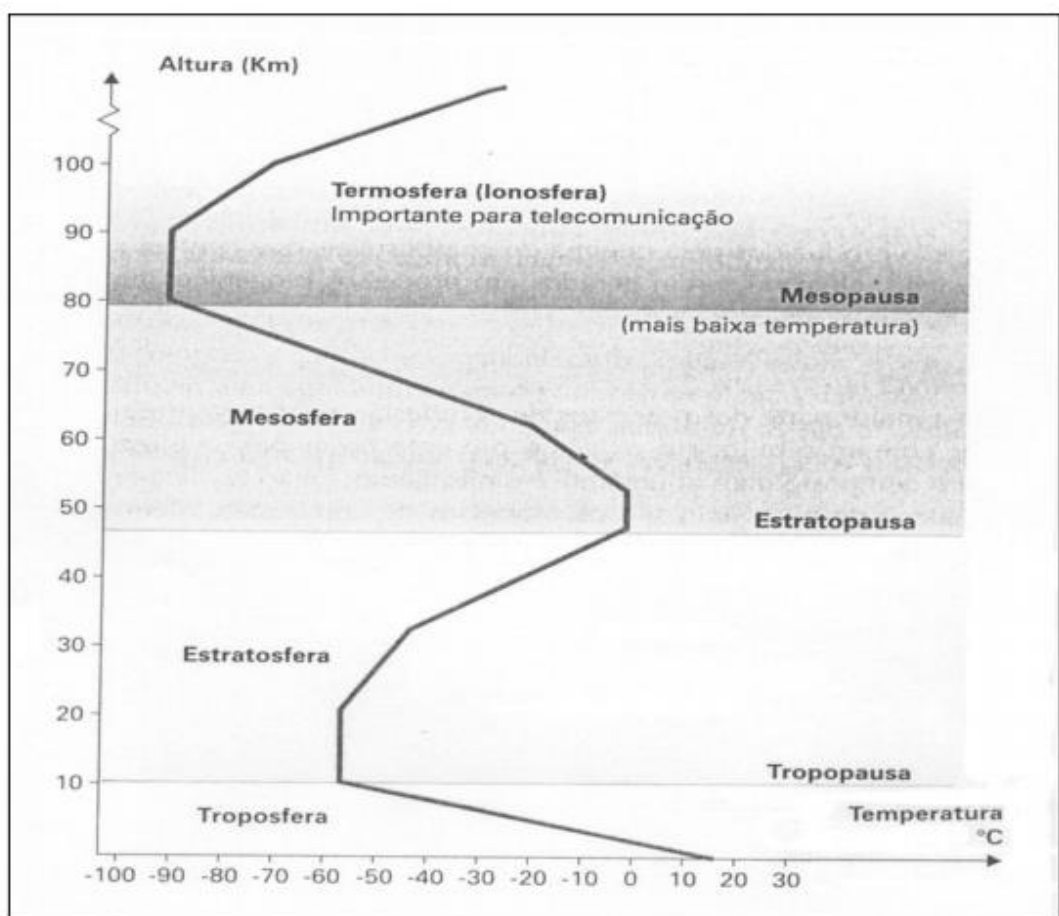
O ozônio é conhecido por sua fórmula molecular tri atômica, sendo formado unicamente por oxigênio. A molécula foi descoberta, associada ao seu odor específico, pelo químico alemão Christian Friedrich Schönbein em 1840, diante o fato o alemão denominou a molécula com o nome ozônio que é de origem grega, no que diz respeito cheiro, aroma

(NOVAIS, 1998).O ozônio é um gás instável, com ponto de fusão a $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ e possui coloração azul.

A atmosfera é dividida em várias camadas que são conhecidas como troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera. Cada camada possui propriedades físicas e químicas diferentes e o limite de cada uma é definido de acordo com o perfil de distribuição da temperatura média ao longo da altitude (GARCIA, 2009).

Grande parte de todo o ozônio atmosférico é encontrado na estratosfera onde está presente na camada de ozônio, que é responsável por reduzir a incidência de radiação ultravioleta emitida pelo sol sobre a superfície da Terra. Assim como outros constituintes gasosos o ozônio também pode ser encontrado na troposfera, camada mais próxima da superfície da Terra a qual estamos expostos, porém em uma quantidade menor quando encontrado na estratosfera, e mesmo com uma quantidade minoritária pode ser um risco á saúde da população (SOUZA et. al., 2004).

Figura 1. Camadas da atmosfera



Fonte: BRAGA, 2002

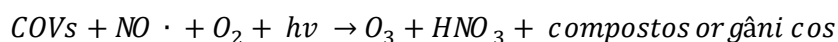
1.2.1-Ozônio troposférico

O Ozônio presente na troposfera, ao contrário de quando presente na estratosfera, apresenta inúmeros efeitos nocivos ao ecossistema e à saúde humana. Isto é devido a sua alta característica oxidante, sendo o ozônio uma molécula extremamente reativa, podendo assim combinar-se facilmente com substâncias distintas sendo responsável pelo início de variadas reações de oxidação e processos fotolíticos (WAYNE, 2000).

Além disso o ozônio também reage especificamente com compostos orgânicos insaturados, atacando a dupla ligação carbono-carbono pelo mecanismo de reação conhecido por ozonólise, produzindo ao fim como produtos compostos carbonílicos, como cetonas e aldeídos (SOLLOMONS e FRYHLE, 2005). Justamente por essa ação oxidante específica, e pelas reações que o ozônio provoca ou está envolvido, que sua presença na troposfera prejudica seriamente a qualidade de vida da população e ecossistema (GARCIA, et.al., 2009).

O ozônio é considerado como um “gás do efeito estufa” e em ordem de relevância está como o terceiro, perdendo apenas para o dióxido de carbono e o metano (DERWENT et.al, 2002). Além do efeito estufa o ozônio está relacionado ao problema ambiental denominado *Smog* fotoquímico.

O *Smog* fotoquímico é o fenômeno ambiental que se dá ao surgimento de uma neblina com tonalidade mais escura sobre as áreas urbanas com elevados índices de poluição, em sua maioria em centros de cidades e pólos industriais (BAIRD, 2002). A neblina com coloração diferenciada é o resultado do acúmulo de produtos das reações químicas que acontecem na atmosfera por fotoindução. Os poluentes primários que são emitidos para a atmosfera e considerados precursores destas reações, são os óxidos de nitrogênio NO e os compostos orgânicos voláteis COVs (BAIRD, 2002). O ozônio é um dos produtos da reação e atinge concentrações altas afetando drasticamente a qualidade do ar, a reação de obtenção do ozônio a partir dos poluentes primários é descrita a baixo:



Além das reações escritas acima, o ozônio apresenta-se no ciclo em reações de consumo, como por exemplo a produção de NO₂ que é descrita pela oxidação de NO pelo ozônio (reação 3). A fotólise de NO₂, descrita na reação 1 aumenta a concentração de ozônio na troposfera e produz NO que consome ozônio para formar NO novamente, tornando um ciclo e cuja concentração troposférica se torna um estado estacionário (PARRISH, et.al., 1999).



1.2.2-Efeitos do O₃ sobre a saúde humana, vegetais e materiais

Como já descrito, o ozônio acarreta grandes riscos à saúde humana e a intensidade dos efeitos estão ligados ao tempo de exposição e concentração do gás. Um dos principais danos ao ser humano é no trato respiratório, com ênfase na região dos ductos alveolares, sendo os principais sintomas náuseas, dores de cabeça, tosse, dores na região do tórax e até mesmo morte na região pulmonar o que pode acarretar uma diminuição da capacidade pulmonar, asma e até mesmo câncer de pulmão (CAMPBELL, 1986).

Em vegetais, os danos acarretados também dependerão da concentração do gás no ambiente e o tempo de exposição das plantas ao poluente, podendo ser observado regiões esbranquiçadas ou até mesmo necrose dos tecidos das folhas. Isto é devido ao alto poder fitotóxico e oxidante do ozônio (ASHMORE et.al., 2004; GUERRA et.al., 2004; GRAVANO et.al., 2004).

Uma das reações característica do ozônio é a reação de ozonólise, já descrita anteriormente, e devido a este fato uma ampla faixa de produtos estão sujeitos ao ataque do ozônio, sendo um bem característico as obras de arte contidas em museus. As obras estão susceptíveis ao ataque do ozônio nos corantes utilizados na composição da obra, ocasionando diminuição da intensidade da coloração acarretando perdas no âmbito econômico e cultural (SALMON et.al., 2000; GRONTOFT et.al., 2004).

1.2.3-Ambientes *indoors*

Atualmente a população passa 70-90% da sua vida em ambientes internos os chamados ambientes *indoors*. A utilização do ar condicionado nesses ambientes é considerada

uma “revolução” no conforto, sendo assim rapidamente incorporado em escritórios, indústrias, laboratórios, carros, moradias, hospitais, museus, dentre outros. Apesar dos benefícios obtidos pelo conforto e a significativa melhora na qualidade de vida, esta repentina mudança de ambiente anterior é um dos motivos de um problema denominado “Síndrome do Edifício Doente” (SED) (SMEDJE et.al.,2017). Este conceito foi estabelecido pela WHO em 1983 e está relacionado com sintomas das pessoas que permanecem muito tempo nestes ambientes. Os principais sintomas são ardência nos olhos, cansaço sistemático, vias áreas superiores congestionadas, dores de cabeça e prurido na pele (CHUNG, et.al. 2013).

A SED é uma consequência da elevada concentração de poluentes provenientes da falta de ventilação ou trocas de ar do ambiente. Diversos fatores como temperatura, umidade, fluxo de ventilação, contaminações bacterianas, materiais particulados, compostos químicos tóxicos influenciam na SED agravando os efeitos maléficos do ar que se é respirado. As substâncias químicas que podem ser encontradas no ar de ambientes internos podem ser geradas pelas reações fotoquímicas, como por exemplo o formaldeído que é produto da oxidação de COV's e o ozônio.

1.3 Monitoramento da concentração de ozônio

Diante o problema exposto é evidente a necessidade do monitoramento das concentrações dos poluentes atmosféricos. Em Minas Gerais o órgão responsável pelo monitoramento da qualidade do ar é a FEAM, (Fundação Estadual do Meio Ambiente) que realiza medidas diárias para determinar o nível de concentração de um grupo de poluentes, entre eles o ozônio. A maior estação de monitoramento está localizada na capital do estado, em Belo Horizonte mas o órgão também conta com outras 19 estações instaladas em outros municípios do estado sendo eles: Betim, Contagem, Ibirité, Ipatinga, Itabira, Paracatu, São José da Lapa e Timóteo (FEAM, 2019). A cidade de Uberlândia, onde o trabalho foi realizado, não é composta por uma estação de monitoramento da qualidade do ar. A Universidade Federal de Uberlândia, possui uma estação climatológica onde é feito somente o monitoramento climático da região.

O monitoramento se torna importante, mas têm-se uma controvérsia da limitação de apenas algumas regiões possuírem uma estação de monitoramento, principalmente o monitoramento da quantidade de ozônio presente no ar. Este fato é devido ao alto custo dos equipamentos de medida dos poluentes, principalmente quando se trata do ozônio.

1.4 Métodos de análise para determinação do ozônio

Devido a importância do monitoramento da qualidade do ar em ambientes externos e internos, diversos métodos analíticos foram desenvolvidos para determinação de ozônio atmosférico utilizando diferentes técnicas analíticas (GARCIA, et.al., 2009). Os métodos podem ser classificados como diretos e indiretos. Dentre os principais métodos utilizados para monitoramento de ozônio, a técnica de absorção da radiação na região do ultravioleta é utilizada como um método direto de determinação, pois é medido diretamente a absorbância do ozônio. Esse método tem como característica a resposta próxima ao tempo real e a técnica possui sensibilidade satisfatória. Por outro lado, equipamento é de alto custo quando comparado ao método indireto, dificultando sua aquisição (GOLDEN et.al. 1975).

Os métodos classificados como indiretos, são aqueles que utilizam reações específicas para o ozônio e a quantificação é possível a partir do produto da reação ou degradação do reagente específico. Estes métodos são muito utilizados e possuem um custo mais baixo quando comparados ao método direto, principalmente devido a simplicidade instrumental das medidas realizadas. A reação de ozonólise com compostos orgânicos, já descrita anteriormente é muito utilizada como método indireto, devido a especificidade da quebra da ligação carbono-carbono (GARCIA, et.al., 2009) pelo ozônio. O corante índigo trissulfonado de potássio reage rapidamente com o ozônio (Figura 3) ocasionando um descolorimento e diminuição da absorbância que é proporcional à quantidade de ozônio, pelo fato da estequiometria da reação ser 1:1.

1.5 Amostragem passiva

A amostragem é classificada como uma das etapas mais importantes em qualquer análise da área da química analítica e pode ser classificada em dois tipos: passiva e ativa. Em amostras gasosas, a diferença entre elas é o método pelo qual é feita a coleta do analito. Na amostragem ativa, a coleta do gás pelo amostrador é realizada com o auxílio de bombas de vácuo e medidores de vazão. Porém quando o fluxo das moléculas do analito da amostragem para o meio de coleta é livre e proveniente de uma diferença de concentração do analitos entre os meios, a amostragem é denominada passiva (GARCIA, et.al. 2009).

O tipo de resposta fornecido por cada tipo de amostragem é diferente: na amostragem ativa, são fornecidas respostas de concentração próximas ao tempo real, sendo

possível a identificação de picos de concentração de poluentes gasosos em um curto período de tempo. Já a amostragem passiva necessita de longos tempos de amostragem (mínimo de 2h), provendo então um resultado de concentração média no período de tempo em que o amostrador foi mantido em contato com a atmosfera a se analisar.

Embora cada tipo de amostragem possua suas características vantajosas e também desvantagens, é importante salientar que elas são complementares, fornecendo respostas diferentes para cada tipo de aplicação a se avaliar. A calibração do método analítico em que se utiliza amostragem ativa e passiva também é diferente. Na amostragem ativa, o sinal analítico medido é relacionado diretamente com a concentração do gás necessário para gerar o sinal, ou seja, a calibração é feita utilizando soluções padrão gasosas de diferentes concentrações.

Devido à diferença de concentração no transporte do analito, modelado pelo fenômeno de difusão, a amostragem passiva segue a primeira lei de Fick (GÓRECKI NAMIESNIK, 2002). Este modelo descreve a relação proporcional entre o fluxo de um gás qualquer para o interior de um recipiente e o gradiente de concentração do mesmo gás. Para conferir tal relação entre as grandezas utiliza-se uma constante de proporcionalidade, o coeficiente de difusão tabelado e específico para cada gás em determinada matriz também gasosa, o tempo de amostragem e a quantidade de analito medida no amostrador (GARCIA, et.al. 2009) (equação 4).

$$Q_A = \frac{D_{AB}(C_A)\pi r^2 t}{z} \quad (4)$$

Onde:

Q_A = quantidade de gás transferido (mol)

D_{AB} = coeficiente de difusão do ozônio em Ar ($0,144 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

C_A = concentração de ozônio no meio de amostragem (mol cm^{-3})

πr^2 = área da abertura do cilindro (cm^2)

t = tempo de amostragem (segundos)

z = caminho de difusão (cm)

Em trabalhos onde o objetivo seja uma avaliação inicial da concentração de poluentes atmosféricos, a amostragem passiva é uma ferramenta poderosa, devido ao fato da simplicidade, baixo custo e portabilidade da instrumentação.

1.6 Tratamento de imagens digitais e a teoria RGB

Foi proposto por Thomas Young em 1802, a teoria denominada tricromática que descrevia os fenômenos que ocorriam quando a luz branca era projetada através dos filtros vermelho, azul e verde. Esse modelo ficou consolidado já que descrevia a percepção de cores do olho humano e anos depois esse mesmo modelo é usado em equipamentos eletrônicos para construção de imagens. A imagem digital é considerada um fenômeno de espelhamento e reflexão da luz que passa através dos filtros vermelho, azul e verde (CROWLEY;CHISTENSEN, 1995). A luz ao passar no filtro é atenuada e chega a um detector fotossensível (HARKNESS, 2006). É adquirido um sinal, pois o detector é composto por material semicondutor e posteriormente esse sinal é convertido em unidades entre 0 e 255.

Os valores das coordenadas do espaço RGB variam entre (0,0,0) que corresponde ao preto e vai até (255,255,255) que representa a cor branca, sendo assim cada objeto em estudo irá apresentar um valor de coordenada RGB variando do [0,0,0] ao [255,255,255].

O modelo tem sido muito utilizado e aplicado em química analítica para quantificação de diversos analitos e na literatura há vários trabalhos que o aplicam com o intuito de avaliar o sinal obtido após processamento de imagem (GRUDPAN et al., 2015), além disso com o objetivo de melhorar o comportamento linear de alguns analitos, algumas variações desse modelo podem ser aplicadas, como por exemplo o emprego da média dos valores R, G e B afim de relacionar os 3 canais, conforme a Equação 5 abaixo.

$$\frac{R + G + B}{3} \quad (5)$$

Outra maneira de efetuar a relação entre os canais é aplicando a soma vetorial deles, também denominada de distância euclidiana, conforme a Equação 6.

$$\sqrt{R^2 + G^2 + B^2} \quad (6)$$

Tem-se também a aplicação da escala de cinza que é um modelo mais coerente, já que relaciona os canais R, G e B a partir da contribuição de cada um deles, conforme a Equação 7 a seguir.

$$I = 0,299R + 0,587G + 0,114B \quad (7)$$

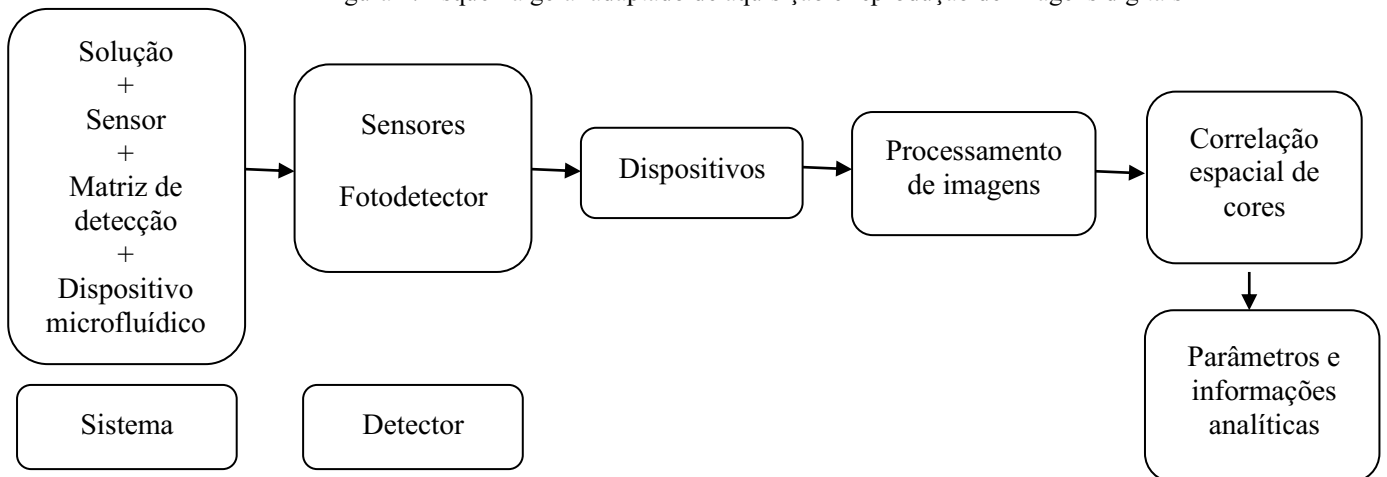
onde I é a escala de cinza (PASSARETTI FILHO; DA SILVEIRA PETRUCI; CARDOSO, 2015).

Além dos cálculos mostrados acima é possível aplicar um método de linearização nos dados obtidos utilizando a Densidade Óptica Relativa (ODR, do inglês *Optical Density Relative*), conforme a Equação 8.

$$ODR = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

No qual I é a intensidade da escala de cinza e I_0 é o valor do branco para a fonte de iluminação utilizada. Geralmente esse valor é fixado como 255 que é o valor correspondente ao branco na escala RGB, que pode ser a luz do scanner ou utilizada com o smartphone. O sinal obtido pela ODR minimiza o erro causado por pequenas variações no brilho da imagem que pode ser gerado pela absorção da luz que ocorre devido à presença de grupos cromóforos presentes na solução do corante (PASSARETTI FILHO; DA SILVEIRA PETRUCI; CARDOSO, 2015). Na figura 2 está representado um esquema geral da utilização de métodos analíticos baseados em tratamento de imagens digitais:

Figura 2. Esquema geral adaptado de aquisição e reprodução de imagens digitais



Fonte: A autora

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um sensor para monitoramento de ozônio troposférico de baixo custo e portátil utilizando o método químico do índigo trissulfonado, impressão 3D e tratamento de imagens digitais. Os objetivos específicos envolvem:

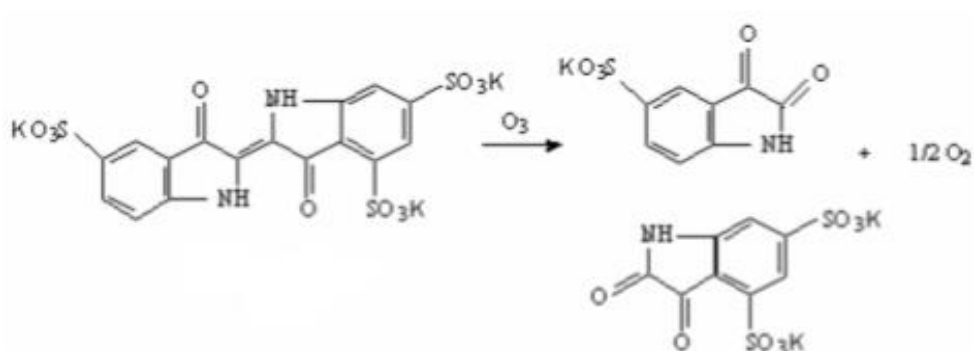
- Construir a relação linear entre os parâmetros do modelo RGB e concentração do corante índigo;
- Desenhar e fabricar um amostrador para coleta passiva de ozônio atmosférico;
- Otimizar as condições de reação;
- Aplicar e comparar os resultados obtidos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reação índigo e ozônio

O método experimental aplicado fundamenta-se na reação do ozônio com o corante índigo trissulfonado de potássio (ITS). Esta reação recebe o nome de ozonólise e consiste na quebra das duplas ligações entre os carbonos presentes no composto orgânico e após quebra a adição do oxigênio aos produtos da reação. A reação entre índigo e ozônio pode ser monitorada pela diminuição da absorvância em 600 nm. A reação descrita está representada abaixo na figura 3.

Figura 3. Reação do ozônio com índigo trissulfonado de potássio



Fonte: GARCIA, 2009

3.2 Preparo das soluções utilizadas

3.2.1-Solução estoque (SE)

Para todos os experimentos e testes realizados foi necessário a utilização de uma solução estoque de índigo com concentração aproximada de 10 mmol L⁻¹. Para preparação desta solução, foram pesados 0,1542 g do corante índigo trissulfonado de potássio e após pesagem a massa foi transferida para uma balão volumétrico de 25 mL e solubilizada com uma solução aquosa 50% v/v de etilenoglicol.

3.2.2-Soluções para preparo de curvas analíticas

Para quantificar, após as amostragens, o número de mols remanescentes do corante após reação foi necessário a construção de curvas analíticas de calibração do corante índigo. Para construção de todas as curvas utilizadas, foram preparadas soluções a partir da solução

estoque preparada inicialmente, utilizando como solvente água destilada. As concentrações preparadas foram no intervalo de 10 mmol L^{-1} a $5 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$.

3.3 Equipamentos utilizados

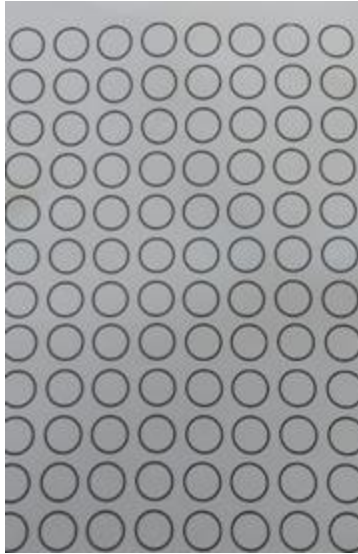
- Espectrofotômetro (OceanOptics 3000);
- Impressora 3D (GTmax 3D core A1 com uma extrusora);
- Impressora a Cera (Xerox, ColorQube™ 8580DN);
- Scanner;
- Balança Analítica (Shimadzu® modelo AUY220 com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$);
- Micropipetas (Labmate Pro®).

3.4 μ PADs

Os μ PADs são papéis cromatográficos quantitativos com spots (i.e. círculos) hidrofóbicos que são impressos utilizando uma impressora a cera (LAND, 2019) (Figura 4). Os mesmos são utilizados como mediadores de reação, isto é, onde a reação do ITP e ozônio troposférico irá acontecer. Para utilização dos mesmos, foi feito um tratamento prévio em chapa de aquecimento por 2 min a 200°C . Esta etapa de aquecimento é necessária para ocorrer penetração da cera no interior do papel, estabelecendo a barreira hidrofóbica que limita a região da amostra.

Foi realizado testes com diferentes diâmetros da barreira hidrofóbica e diferentes volumes da amostra, com o intuito de avaliar qual o melhor diâmetro e volume a ser utilizado.

Figura 4. Papeis cromatográficos após impressão - μ PADs



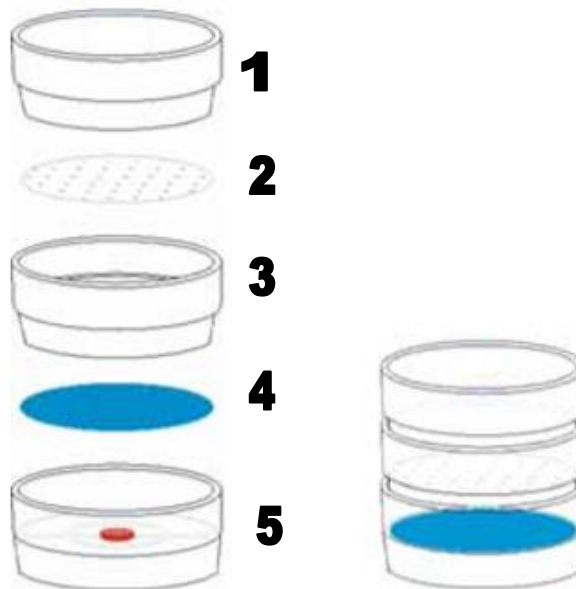
Fonte: A autora

3.5 Amostradores

3.5.1-Amostrador convencional

Para a construção do amostrador passivo convencional foi utilizado um amostrador comercial para partículas (Millipore[®]), cilíndrico, com 33 mm de altura e 19 mm de raio interno (GARCIA,et.al.,2009). Na base inferior dos amostradores foram colocados os μ PADs, de diâmetro determinado em teste, impregnados com ITP e na base superior uma barreira porosa que tem como objetivo o transporte ordenado de ozônio até a superfície impregnada com índigo, condicionando um meio ideal para o fenômeno de difusão molecular (Figura 5).

Figura 5. Esquema de montagem do amostrador convencional. 1- Parte superior do amostrador; 2- Barreira porosa; 3- Parte em que é colocada a barreira porosa; 4- μ PAD impregnado com ITP; 5- Parte inferior do amostrador.



Fonte: Extraído de (GARCIA, et.al., 2009)

3.5.2-Amostrador elaborado

Apesar do amostrador convencional comercial ser utilizado com frequência na amostragem passiva de gases, o acesso a ele ainda pode ser limitado devido aos seus custos. Com o intuito de minimizar os custos de uma amostragem, uma alternativa foi a elaboração de um novo amostrador que foi projetado no software AutoDesk Inventor® e impresso com o auxílio de uma Impressora 3D utilizando filamento ABS. O amostrador produzido está representado na Figura 6. Diferentemente do amostrador convencional, a barreira porosa utilizada foi uma fita politetrafluoretileno (veda-rosca).

Figura 6. Amostrador construído a partir da Impressora 3D



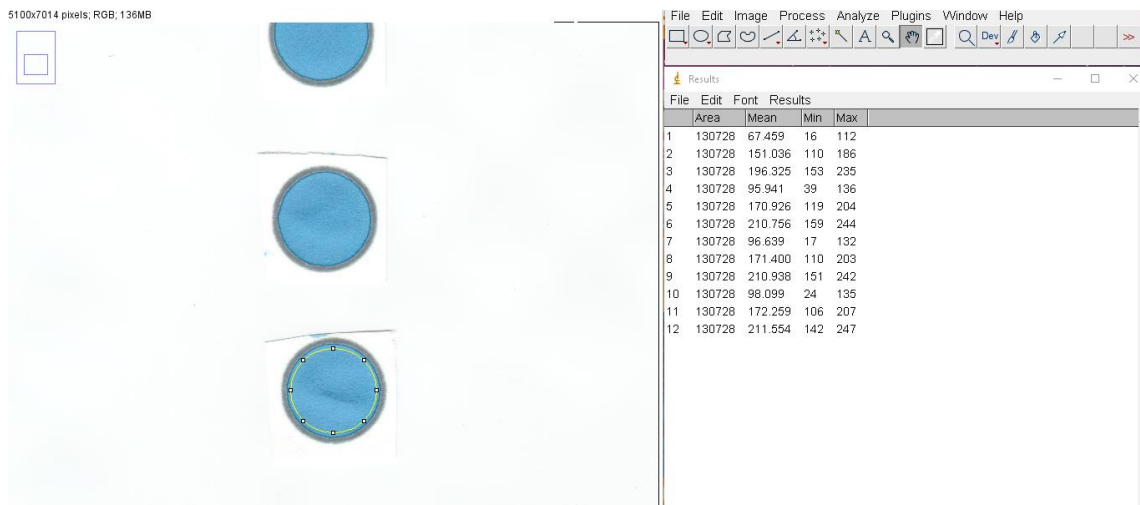
Fonte: A autora

3.6 Aquisição de imagens

Foi utilizado para a aquisição das imagens um Scanner e um smartphone modelo Iphone 6. Após obtenção das imagens pelo scanner foi necessário o tratamento das imagens, para este fim foi utilizado o software ImageJ, afim de obter os valores R, G e B para construção da curva analítica e resultados das amostragens experimentais. A Figura 7 demonstra a aquisição dos canais R, G e B a partir do programa.

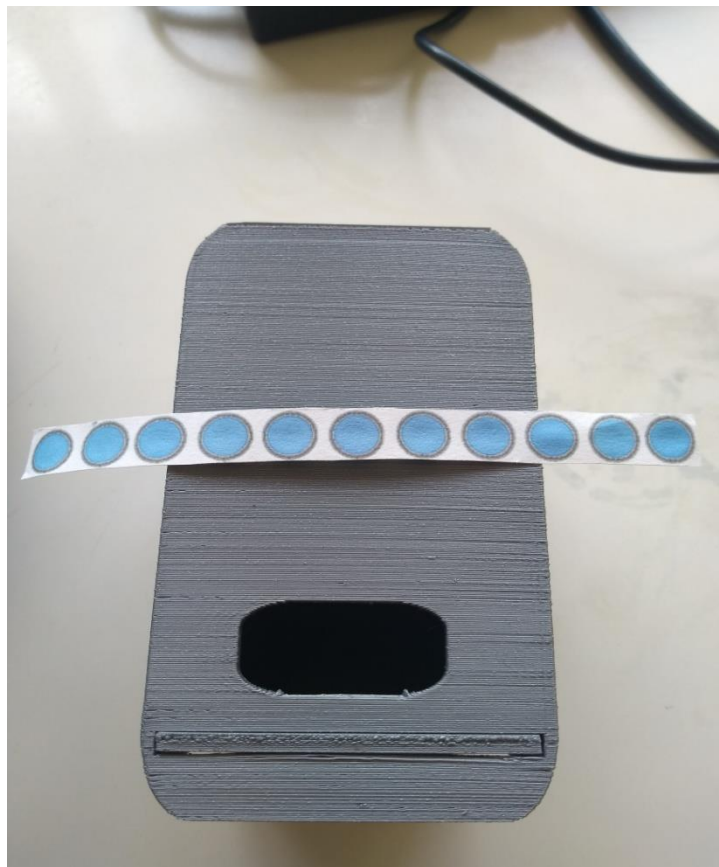
Além do programa ImageJ, foi utilizado o aplicativo gratuito *ColorGrab*, que possibilita a conversão da imagem em valores RGB imediatamente por meio da câmera de um Smartphone. Para aquisição da imagem utilizando smartphones, foi construído um dispositivo para posicionamento dos μ PADs e do celular, de modo a garantir a reprodutibilidade do posicionamento e das características da imagem obtida. A imagem 8 demonstra o dispositivo construído para aquisição por meio dos smartphones. Os μ PADs são posicionados no interior do dispositivo e a câmera do celular no orifício na parte superior do dispositivo (Imagem 8), assim evitando interferência da luz externa.

Figura 7. Obtenção dos canais RGB pelo software ImageJ.



Fonte: A autora

Figura 8. Dispositivo para aquisição de imagens por meio de smartphones e μ PADs impregnados.



Fonte: A autora

3.7 Protocolo de análise

O procedimento em geral consiste em 4 etapas, sendo elas:

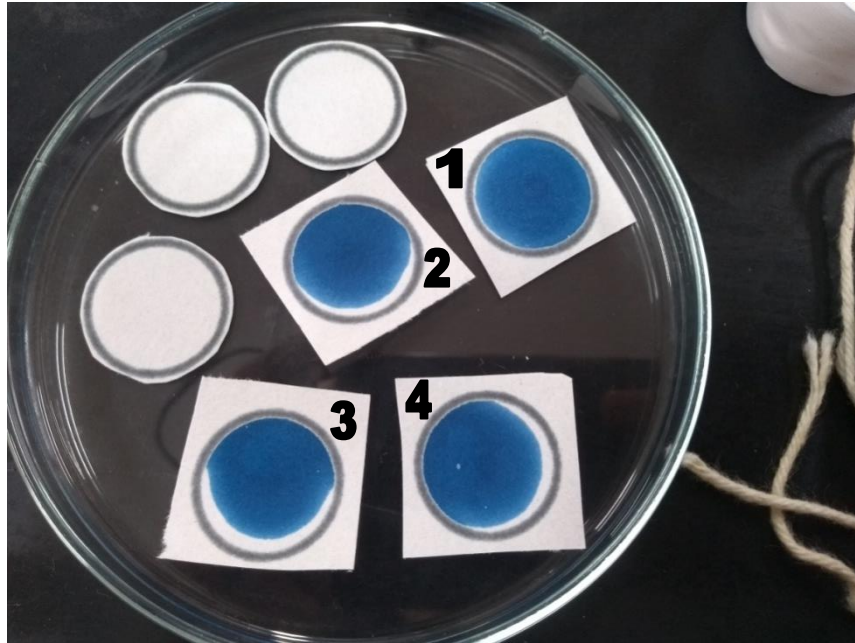
- 1) Preparo dos amostradores;
- 2) Amostragem em campo;
- 3) Tratamento das amostras;
- 4) Tratamento dos dados.

3.7.1- Preparo dos amostradores

Os amostradores - convencional e o elaborado em impressora 3D – foram montados como já descrito e exemplificados na Figura 2. Em todas as amostragens são utilizados quatro amostradores, sendo um branco de campo e os outros para amostragem em triplicata. Os amostradores foram colocados em ambiente externo para amostragem, em suportes adaptados feitos de embalagem plástica e garrafa PET recobertos com papel alumínio com o intuito de minimizar a intensidade da radiação solar incidente nos amostradores.

A impregnação da solução de ITS no μ PAD foi realizada com 20 μ L da SE em um diâmetro de 20 mm. Este volume foi encontrado em experimento como sendo o melhor volume levando em consideração a relação volume X diâmetro do papel. A Figura 9 mostra alguns papeis impregnados com a solução de ITS e outros sem impregnar. O número 1 demonstra um papel com impregnação completa, a solução se espalhou por todo o espaço delimitado após alguns minutos, e já o número 2,3 e 4 a solução ainda não espalhou completamente, preenchendo a área delimitada.

Figura 9. Exemplificação dos μ PADs impregnados com a solução do corante



Fonte: A autora

É válido ressaltar que os amostradores são colocados nos suportes com abertura para baixo e a superfície com o papel impregnado para cima, para que o ar ao entrar em contato primeiramente com a barreira porosa. O esquema do posicionamento dos amostradores nos suportes está representado na Figura 10, sendo o amostrador convencional o posicionado a esquerda e o elaborado a direita.

Figura 10. Amostradores posicionados nos suportes para amostragem.



Fonte: A autora

3.7.2-Amostragem em campo

A amostragem em campo foi feita posicionando os suportes adaptados com os amostradores, em uma estrutura metálica de marquise em frente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Coordenadas: 3PJR+22 Uberlândia, MG), por um período de 6 horas. A Figura 10 mostra os amostradores no local escolhido para amostragem e a Figura 11 demonstra a localização do local de amostragem por meio de um serviço de pesquisa Google Maps.

Figura 11. Localização do local de amostragem pelo Google Maps



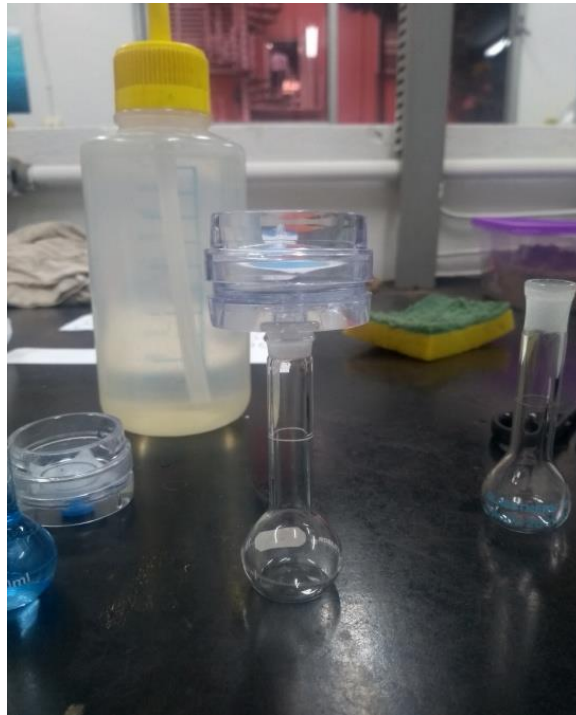
Fonte: A autora

3.7.3-Tratamento das amostras

Após o período de 6 horas de amostragem, foram realizados dois procedimentos: No procedimento (a) foram obtidas as imagens digitais dos amostradores utilizando o scanner e o smartphone. No segundo procedimento (b) o índigo remanescente nos μ PADs foram ressolubilizados com água destilada e o conteúdo coletado em balões volumétricos de 10 mL e posteriormente foram medidas as absorbâncias em 600 nm. A Figura 12 mostra o processo de ressolubilização.

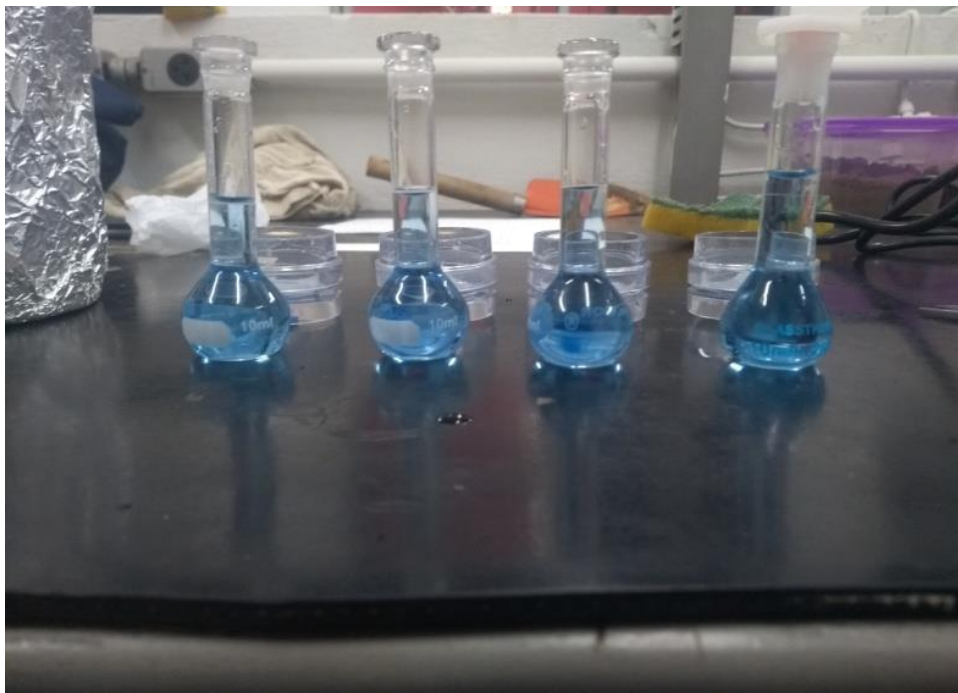
No processo de ressolubilização as etapas e o modo utilizado foram padronizados para todas as amostragens, com o intuito de que os erros e incertezas de análises fossem sempre os mesmos.

Figura 12. Processo de ressolubilização do produto da reação



Fonte: A autora

Figura 13. Soluções de índigo remanescentes após ressolubilização



Fonte: A autora

3.7.4-Tratamento de dados

Antes das amostras serem tratadas e coletadas em balão volumétrico, as mesmas são submetidas ao processo de aquisição de imagem já descrito anteriormente.

Após ressolubilização, foram obtidas soluções de resíduos de índigo dos quatro amostradores convencionais que foram submetidas a medidas de absorvância no espectro visível no comprimento de onda de 600 nm para determinação do número de mols de índigo remanescente. Para essa quantificação foi necessário a construção de uma curva analítica.

Com a quantidade em mol de corante remanescente nos amostradores é possível calcular a quantidade em mol de ozônio coletado, sendo o termo Q_a da equação deduzida da lei de Fick (Equação 4). Como há uma relação equimolar entre ozônio e corante que reagiu, que é de 1 mol para 1 mol, para encontrar o número de mols de ozônio coletado basta subtrair o número de mols de corante remanescente na amostra do número de mols de corante remanescente no branco de campo. Então o valor de Q_a é utilizado na equação deduzida da lei de Fick (Equação 4) para calcular a concentração média de ozônio no período de amostragem (GARCIA,et.al., 2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do volume e diâmetro do papel *versus* RGB

O volume da solução estoque de ITS e o diâmetro do papel utilizados para impregnação nos papéis de filtro utilizados para amostragem de ozônio em amostradores convencionais são descritos na literatura como 80 μL e 25 mm respectivamente (GARCIA, et.al., 2009). Entretanto, o estudo do volume e o diâmetro do papel utilizado mostraram-se muito importante, principalmente para a utilização e elaboração de um novo amostrador. Dessa forma, diferentes diâmetros e volumes foram avaliados. Além disso, as informações dos parâmetros de cor (modelo RGB) podem variar em função do volume de reagente impregnado no papel. As concentrações das soluções usadas para análise das curvas de calibração foram de 10 mmol L^{-1} , 7,5 mmol L^{-1} , 5 mmol L^{-1} , 2,5 mmol L^{-1} , 1 mmol L^{-1} e 0,5 mmol L^{-1} . Após impregnação das soluções nos μPADs , os canais RGB foram medidos, e como já descrito para uma melhor linearização dos resultados, a escala de cinza foi calculada pela Equação 5. Foram avaliadas as seguintes combinações de volume *versus* diâmetro:

- 1,5 µL X 5 mm; 10 µL X 10 mm; 5 µL X 10 mm ; 3 µL X 10 mm; 15 µL X 15 mm; 12 µL X 15 mm; 18 µL X 20 mm; 20 µL X 20 mm; 22 µL X 20 mm; 32 µL X 25 mm; 35 µL X 25 mm.

4.1.1-µPAD 5 mm

Após impregnação das soluções nos papéis de análises, foram medidos os canais R, G e B e calculada a escala de cinza. Os valores encontrados estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores RGB e EC para diâmetro 5 mm

Concentração (mmol/L)	R	G	B	Escala de cinza
10,0	95,0	180,0	224,0	159,601
7,5	86,0	167,0	229,0	149,849
5,0	122,0	194,0	244,0	178,172
2,5	170,0	225,0	255,0	211,975
1,0	216,0	247,0	255,0	238,643
0,5	250,0	255,0	255,0	253,505

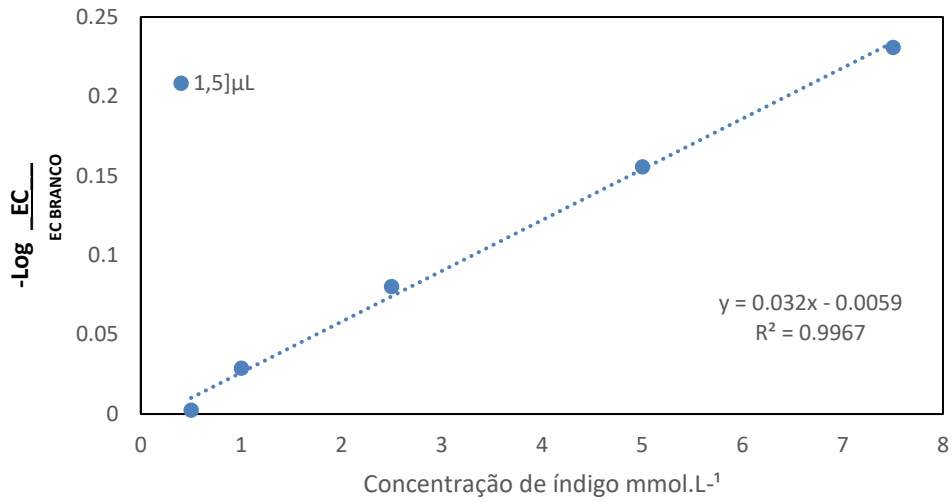
Fonte: A autora

Foi possível construir uma curva analítica com os dados obtidos e observando a Figura 14 e para melhor linearização foi utilizada a equação 8, utilizando o valor tabelado para o branco [255,255,255]. A curva pode ser expressa conforme Equação 9,

$$y = 0,032x - 0,005 \quad (9)$$

com um coeficiente de correlação $R^2=0,996$.

Figura 14. Curva de calibração para papel de diâmetro 5mm

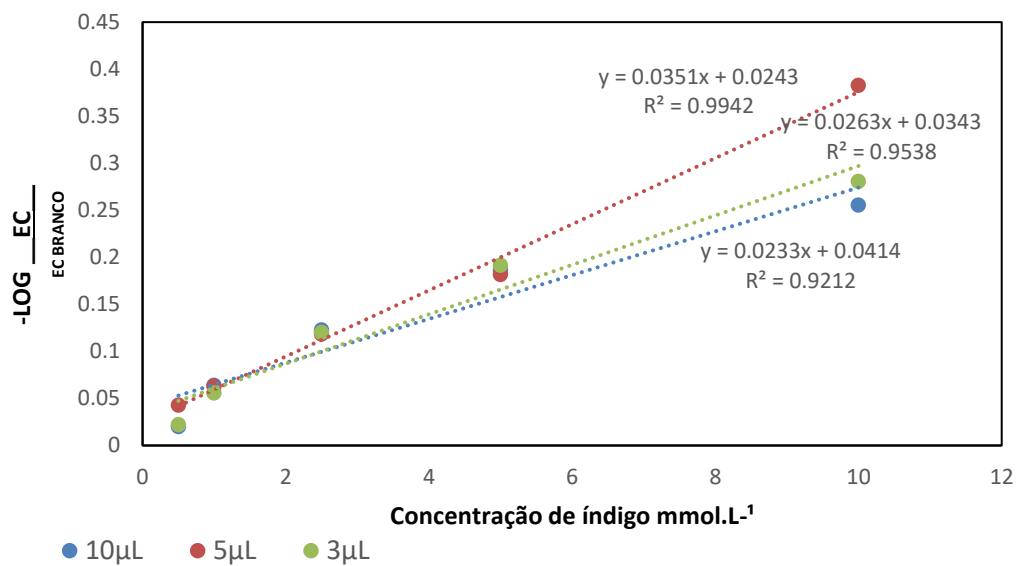


Fonte: A autora

4.1.2- μPADs 10, 15, 20 e 25 mm

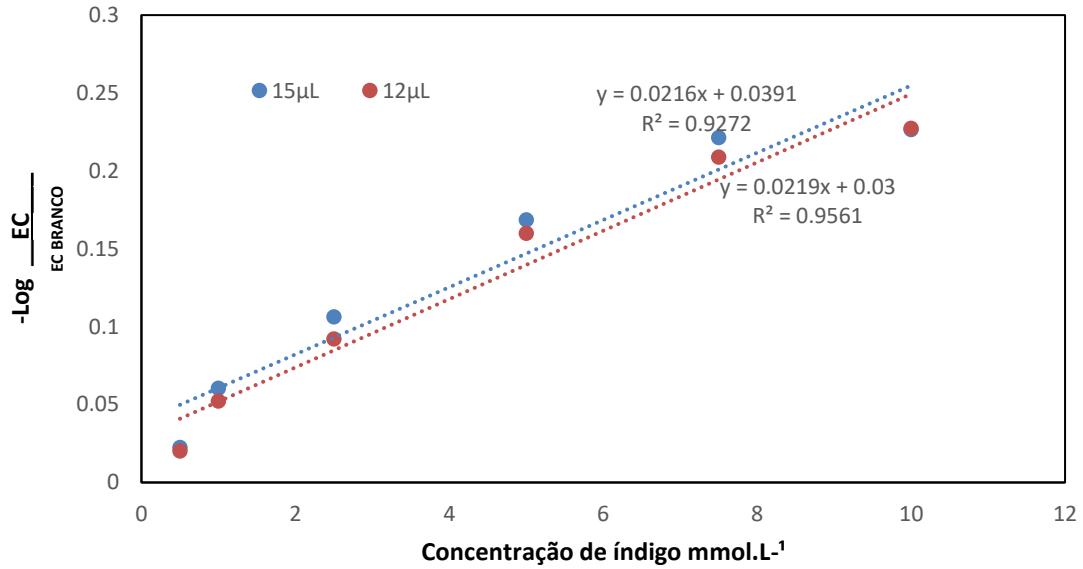
O mesmo procedimento foi realizado com todos os diâmetros e volumes em teste. A partir dos valores encontrados dos canais RGB, foi determinada a EC e posteriormente construída uma curva de calibração para cada diâmetro. As curvas podem ser observadas nas Figuras 15,16,17 e 18.

Figura 15. Curva de calibração para diâmetro 10 mm



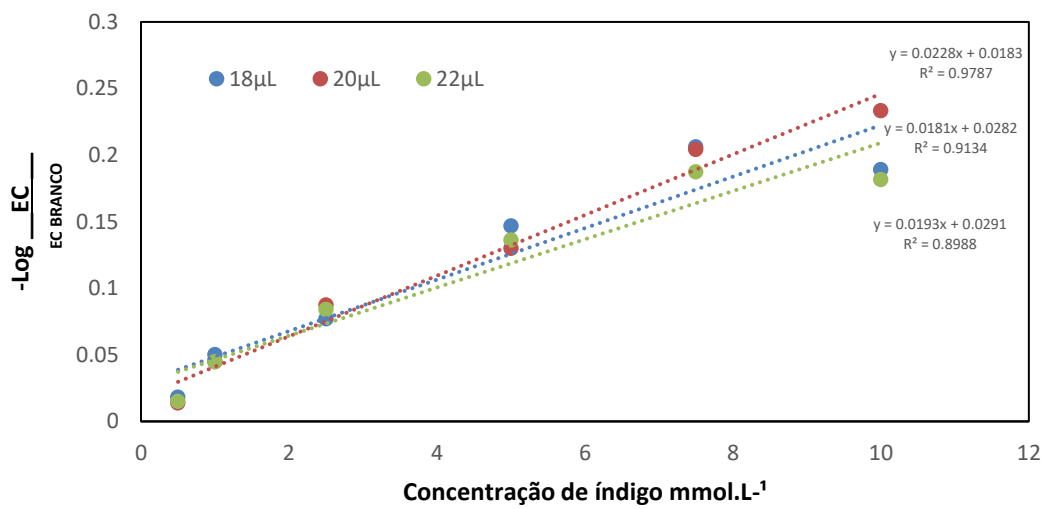
Fonte: A autora

Figura 16. Curva de calibração para diâmetro 15 mm



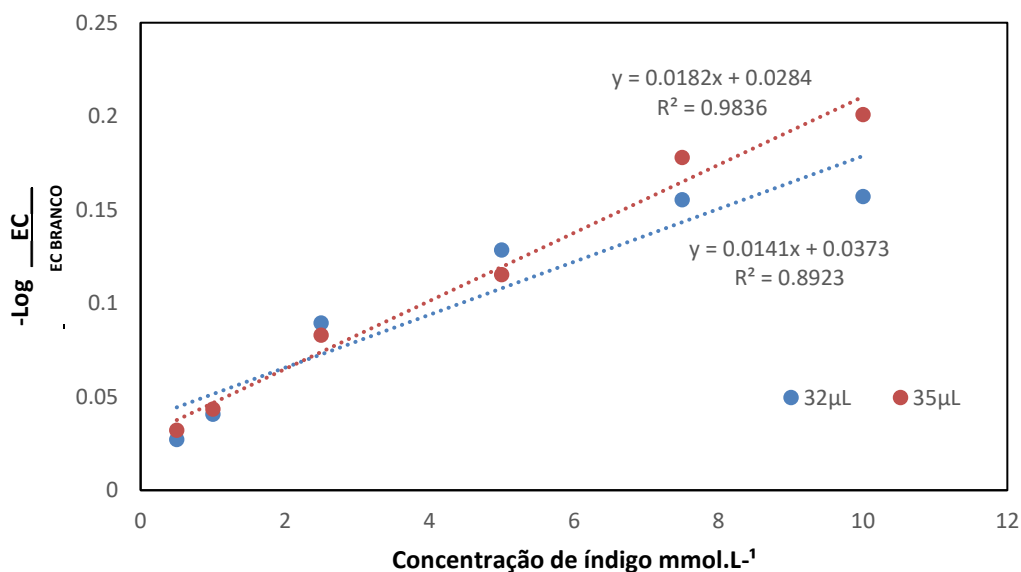
Fonte: A autora

Figura 17. Curva de calibração para papel de diâmetro 20 mm



Fonte: A autora

Figura 18. Curva de calibração para papel de diâmetro 25mm



Fonte: A autora

Diante de todas as curvas e análises dos valores de R^2 , foi possível determinar o melhor volume de cada diâmetro, observando qual curva de calibração seguiu uma melhor linearidade. É possível observar na Tabela 3, os melhores volumes de cada diâmetro com o valor de R^2 obtido na curva de calibração.

Tabela 3. Valores de R^2 dos melhores volumes em cada diâmetro

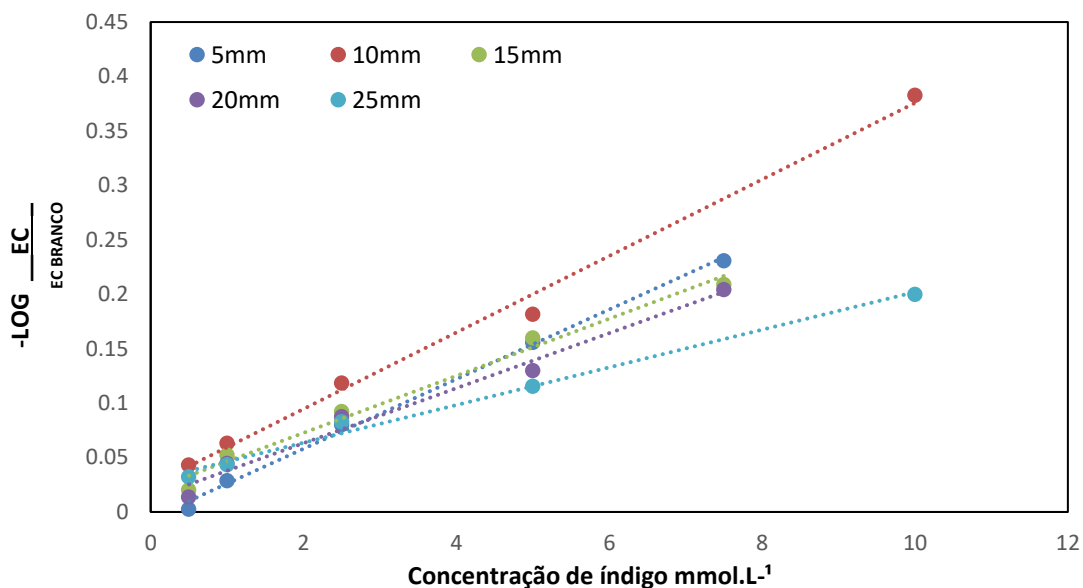
Diâmetro (mm)	Volume (µL)	Coefficiente de correlação (R^2)	Equação
5	1,5	0,996	$y = 0,032x - 0,005$
10	5	0,994	$y = 0,035x + 0,024$
15	12	0,956	$y = 0,021x + 0,030$
20	20	0,978	$y = 0,022x + 0,018$
25	35	0,983	$y = 0,018x + 0,028$

Fonte: A autora

Para uma melhor visualização foi realizada uma comparação linear com os dados da Tabela 3 que pode ser observado na Figura 19. Ao observar os dados, é possível concluir que o melhor resultado foi para os diâmetros de 5 e 10 mm, porém ao analisar a Equação 2 é visto

que quanto menor o tamanho de amostragem, menor será a capacidade de detecção do analito, pois a área do amostrador e a concentração de interesse são diretamente proporcionais. Por este motivo o melhor diâmetro com uma melhor resposta para as futuras análises foi o de 20 mm. O diâmetro de 25 mm já encontra-se descrito na literatura e por este motivo, não foi priorizado.

Figura 19. Comparação linear dos diâmetros



Fonte: A autora

4.2 Avaliação da adição de etilenoglicol

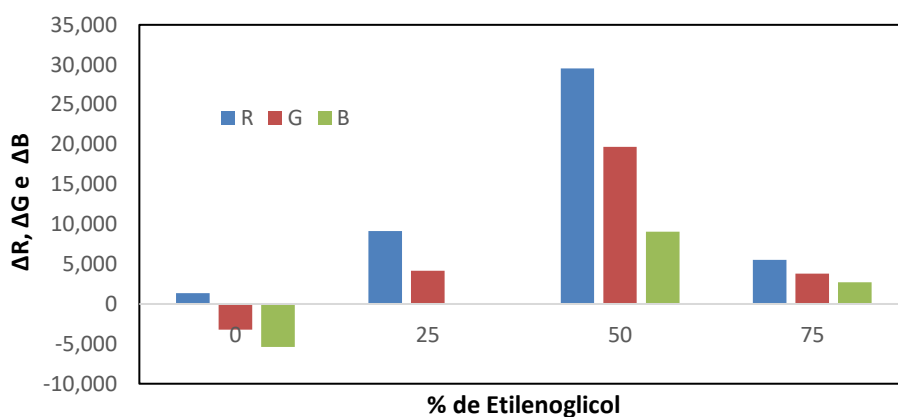
Trabalhos anteriores demonstraram que a amostragem de analitos gasosos por reagentes impregnados em superfícies sólidas são mais eficientes quando um umectante é adicionado nesta superfície. Uma das possíveis explicações para esse fenômeno é a criação de uma fase líquida fina que auxilia na solubilização do analito gasoso e posterior reação com o reagente impregnado (GARCIA, et.al., 2009).

Nesse trabalho, avaliamos a eficiência da coleta de ozônio em função de diferentes quantidades de etilenoglicol como umectante. A porcentagem do etilenoglicol utilizado para o preparo da solução estoque do ITP nos experimentos descritos na literatura foi de 50% (v/v). Entretanto, o estudo da porcentagem mostrou-se importante para certificação se existe ou não influência do Etilenoglicol na amostragem. Foram seguidas as rotas de amostragem padrão já descritas anteriormente testando as porcentagens de 0%, 25% 50% e 75%. Foram obtidos os

dados de R, G e B em duplicatas, o qual foi realizada uma média e subtraído o valor encontrado do branco.

O gráfico em % é descrito na Figura 20, sendo possível observar que o melhor resultado é para a amostragem com a solução 50% (v/v) de Etilenoglicol. A eficiência da coleta do ozônio no μ PAD foi boa quando utilizada uma solução contendo etilenoglicol e já quando utiliza-se uma solução sem etilenoglicol a eficiência é baixa.

Figura 20. Porcentagens R, G e B das soluções 0%, 25%, 50% e 75% de Etilenoglicol



Fonte: A autora

4.3 Avaliação da imagem obtida por celular e scanner

Como já descrito anteriormente, existem dois métodos para o tratamento das imagens após amostragem, por meio do celular utilizando o aplicativo *Colorgrab* e por Scanner fazendo o tratamento de dados pelo software ImageJ. Foi realizado uma otimização dos métodos para verificar qual deles apresenta uma melhor resposta. Foi realizada uma amostragem padrão e posteriormente os dados foram tratados pelos dois métodos, os dados dos canais RGB foram plotados em uma curva de calibração (Figura 21 e Figura 22) para uma comparação linear. A curva realizada utilizando o aplicativo *Colorgrab* pode ser expressa conforme Equação 10,

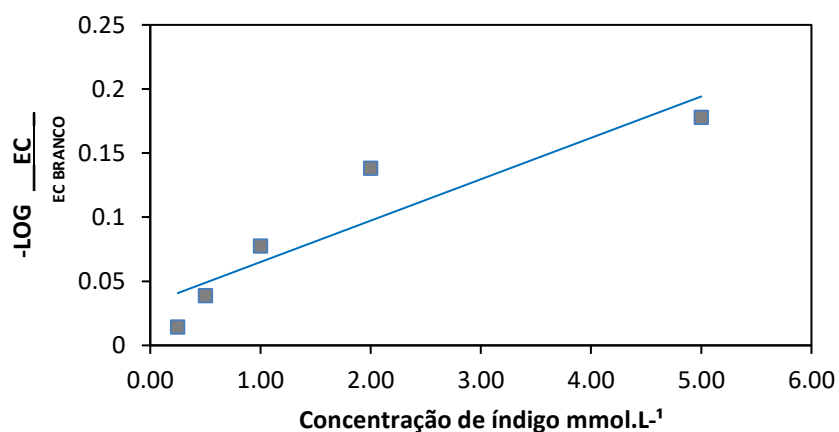
$$y = 0,069x + 0,001 \quad (10)$$

com um coeficiente de correlação $R^2=0,991$, e a realizada pelo software pode ser expressa conforme Equação 11,

$$y = 0,038x + 0,014 \quad (11)$$

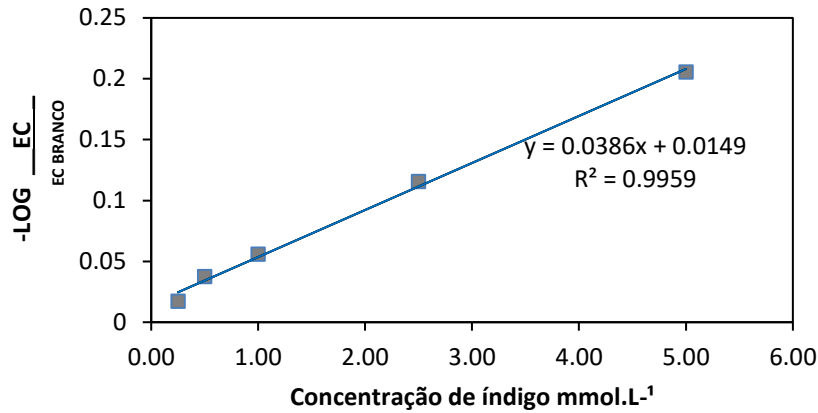
com um coeficiente de correlação $R^2=0,995$. Diante os valores obtidos, é possível concluir que o melhor método é o realizado pelo software ImageJ, pois apresenta uma melhor linearidade e um melhor coeficiente de correlação. No aplicativo ColorGrab uma das grandes limitações é o flash do celular muito intenso no momento de aquisição da imagem. É possível amenizar a interferência da luz externa, por meio do dispositivo utilizado, mas a luz do flash da câmera do celular é uma possível interferência na aquisição da imagem, o que pode ter ocasionado um comportamento não tão linear e o valor do R^2 .

Figura 21. Curva analítica da aplicativo ColorGrab



Fonte: A autora

Figura 22. Curva analítica do software ImageJ



Fonte: A autora

4.4 Avaliação da performance do amostrador 3D

Após otimização dos parâmetros, foi possível observar que o melhor diâmetro a ser utilizado é de 20 mm, o melhor volume para impregnação é de 20 μL e a melhor porcentagem de Etilenoglicol é de 50% (v/v). Diante estas conclusões é necessário a avaliação do amostrador construído em impressora 3D. Essa avaliação foi realizada seguindo os procedimentos de amostragem com um amostrador convencional e com o amostrador 3D, e posteriormente os resultados obtidos por medidas de absorvância foram comparados com os resultados obtidos pelo tratamento de imagem no software.

4.4.1-Avaliação com amostrador convencional

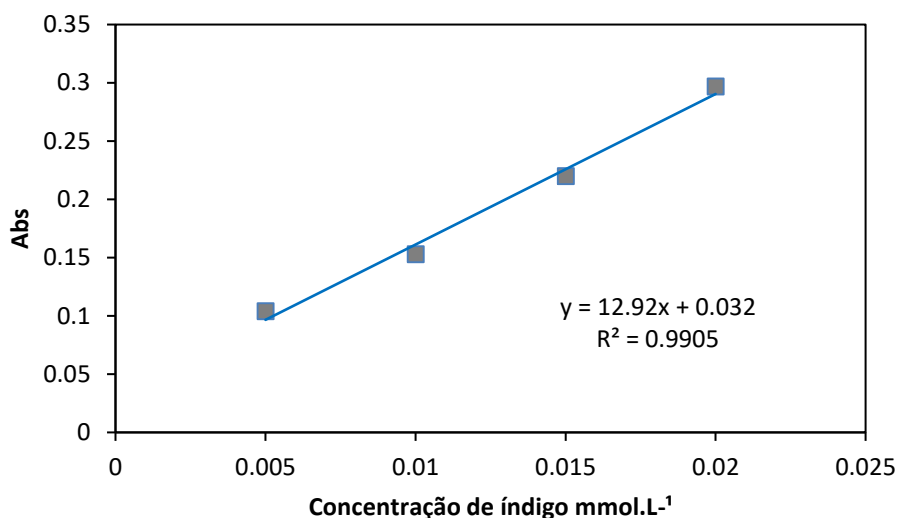
Foi necessário para quantificação dos valores de ozônio remanescente, a construção de uma curva de calibração do índigo. Desta maneira, foram preparadas soluções de concentrações 0,02 mmol L⁻¹, 0,015 mmol L⁻¹, 0,010 mmol L⁻¹ e 0,005 mmol L⁻¹ as quais foram feitas leituras de absorvância (Abs) e posteriormente realizado um gráfico Concentração de índigo *versus* Abs (Figura 23). A curva pode ser descrita conforme equação 12,

$$y = 12,92x + 0,032 \quad (12)$$

com um coeficiente de correlação $R^2=0,990$. Após construção da curva e um período de amostragem de 6 horas, as amostras foram ressolubilizadas em procedimento já descrito e

submetidas a medidas de absorvância no espectro no comprimento de onda de 600 nm, as medidas de absorvâncias foram feitas em duplicatas e posteriormente calculado a média dos valores obtidos.

Figura 23. Curva analítica Abs x concentração de índigo



Fonte: A autora

As amostragens foram realizadas em 3 dias diferentes (30/09/2019 – 32 °C, 07/10/2019 – 30 °C e 04/11/2019 – 28 °C, com início às 10:00 e término às 16:00), com o intuito de avaliar a interferência de fatores externos no resultado como por exemplo a temperatura. Os valores encontrados de absorvância (média) estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de absorvância obtidos nas amostragens

	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Branco	0,237	0,2715	0,282
Amostrador 1	0,2085	0,266	0,244
Amostrador 2	0,1565	0,266	0,254
Amostrador 3	0,0995	0,2685	0,281

Fonte: A autora

Os cálculos para determinação da concentração média do ozônio no período de amostragem estão descritos a seguir, com os valores do dia 1 para o branco e o amostrador 1.

4.5 Número de mols de índigo remanescente no branco = n_{branco}

$$A_{600} \text{ Branco} = 0,237$$

$$A_{600} = y \text{ e } C_{\text{branco}} = x$$

Pela Equação 10, temos:

$$0,237 = 12,92 C_{\text{branco}} + 0,032 C_{\text{branco}} \rightarrow 0,01586 \text{ mmol/L}$$

$$n_{\text{branco}} = (0,01586) \times 0,010 \rightarrow n_{\text{branco}} = 1,58 \times 10^{-7} \text{ mol no papel}$$

4.6 Número de mols de índigo remanescentes na amostra = n_{amostra}

$$A_{600} \text{ Amostra} = 0,2085$$

$$A_{600} = y \text{ e } C_{\text{branco}} = x$$

Pela Equação 10, temos:

$$0,2085 = 12,92 C_{\text{branco}} + 0,032 \rightarrow C_{\text{amostra}} = 0,01366 \text{ mmol/L}$$

$$n_{\text{amostra}} = (0,01366) \times 0,010 \rightarrow n_{\text{amostra}} = 1,36 \times 10^{-7} \text{ mol no papel}$$

$$n \text{ ITP que reagiu} = n \text{ O}_3 \text{ que reagiu} = n_{\text{branco}} - n_{\text{amostra}} = Q_A$$

$$Q_A = 1,58 \times 10^{-7} - 1,36 \times 10^{-7} = 2,2 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

4.7 O cálculo final da concentração de ozônio segue a Equação 2

$$2,2 \times 10^{-8} = \frac{0,144 (C_A) \pi 1^2 21600}{1,1}$$

$$C_A = 2,48 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3 = 2,48 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Considerando que o volume molar de um gás a 25 °C e 1 atm é igual a 24,45 L:

$$V_{O_3} = 6,06 \times 10^{-8} \text{ L em 1 L de ar} \rightarrow [O_3] = 60,6 \text{ ppb}$$

A média dos valores da concentração de ozônio obtidos nas amostragens calculados pelo método descrito a cima, estão descritos na Tabela 5.

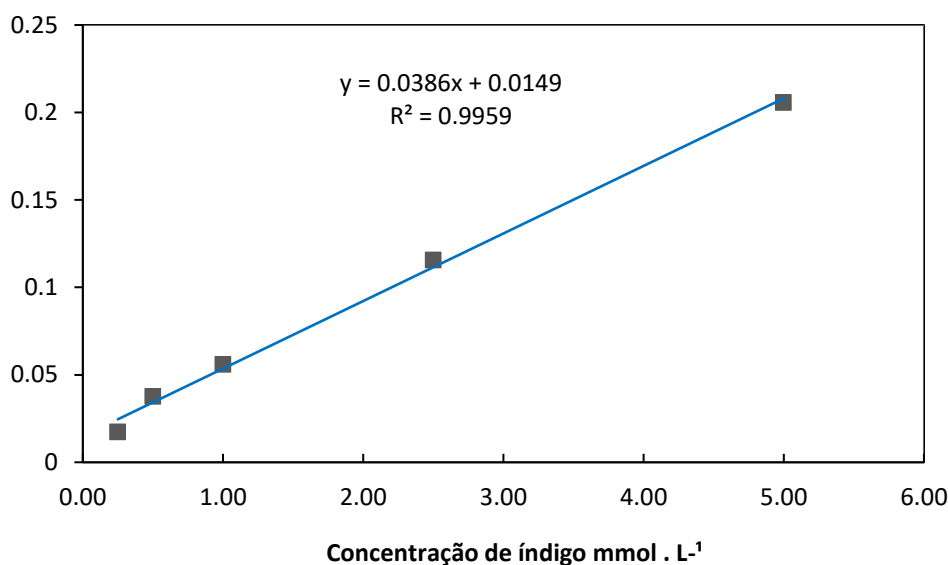
Ao observar os valores obtidos, podemos notar uma diferença nos dias de amostragem. No primeiro dia, o clima estava ensolarado o que explica os valores altos obtidos, uma vez que a concentração do ozônio aumenta em dias mais quentes devido o fato de suas reações de fotólise já descritas. Os valores mais baixos de concentração de ozônio obtidos, foram em dias nublados e chuvosos.

Antes da etapa de ressolubilização foi realizado um tratamento das imagens para obtenção dos canais RGB para comparação do método em scanner. Diante este fato, foi necessária a construção de uma curva de calibração para quantificação a partir dos dados RGB. Para uma melhor linearização foi utilizada a Equação 8 e a curva pode ser descrita conforme equação 13 e está representada na Figura 24

$$y = 0,038x + 0,014 \quad (13)$$

com um coeficiente de correlação $R^2=0,995$. Os cálculos para determinação da concentração, seguem o mesmo raciocínio descrito anteriormente, com o diferencial do $y = \frac{EC}{254,98}$, sendo 254,98 o valor do branco, e o volume para determinação do número de mols = 2×10^{-5} L (volume de impregnação). O EC foi calculado a partir dos valores obtidos de RGB, pela equação 5.

Figura 24. Curva analítica – log EC/ECbranco x concentração de índigo



Fonte: A autora

Os valores obtidos cálculos pelo método RGB no amostrador convencional estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Valores da concentração de ozônio em ppb por Abs e RGB

	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Abs	173,9	9,2	68,8
RGB	127,4	64,2	97,7

Fonte: A autora

Ao observar a Tabela 5, é possível concluir que os valores encontrados pelos dois métodos no primeiro e no terceiro dia são relativamente próximos. No primeiro dia, os valores encontrados são valores altos de ozônio, diferentemente dos outros dias de amostragem.

4.4.2-Avaliação com o amostrador 3D

A amostragem com o amostrador 3D seguiu os mesmos procedimentos de uma amostragem padrão. As imagens foram tratadas somente pelo método scanner e seguiu os mesmos procedimentos do tratamento de imagens do amostrador convencional, diferenciando somente no cálculo para determinação da concentração de ozônio, mudando o valor de z para 1,5 cm. Os valores obtidos das concentrações de ozônio estão expressos na Tabela 6 em ppb.

Tabela 6. Valores da concentração de ozônio em ppb obtidas pelo amostrador 3D

	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Amostrador 1	47,5	41,2	46,41
Amostrador 2	30,8	68,7	46,86
Amostrador 3	35,6	64,2	37,89
Média	37,96	58,03	43,72

Fonte: A autora

Para uma melhor visualização dos dados, as médias dos resultados obtidos estão expressas na Tabela 7.

Tabela 7. Médias das concentrações de ozônio em ppb de todas amostragens

	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Amostrador convencional-UV	173,9	9,2	68,8
Amostrador convencional-RGB	127,4	64,2	97,7
Amostrador 3D-RGB	37,96	58,03	43,72

Fonte: A autora

No dia 1 os valores encontrados nos métodos utilizando o amostrador convencional foram relativamente próximos e o valor encontrado no amostrador 3D foi discrepante quando comparado. No dia 2 os valores obtidos pelo amostrador convencional no método RGB e o amostrador 3D foram próximos assim como no dia 3 quando se compara os valores obtidos pelo amostrador 3D e o amostrador convencional no método UV. Diante os resultados obtidos pode-se de dizer que o amostrador 3D é sensível as variações de ozônio. Uma possível explicação para a alta diferença dos valores no dia 1, é ao fato do clima, por nesse dia a temperatura estar bastante elevada a concentração de ozônio é maior, e pode ser que o amostrador 3D tenha uma sensibilidade baixa a concentrações mais elevadas.

Outra possível explicação para as diferenças de valores encontrados são os erros sistemáticos durante o processo para a amostragem, como por exemplo erro ao pipetar a solução no μ PAD ou ao ressolubilizar o índigo remanescente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Após a realização dos estudos preliminares descritos nesse trabalho é possível concluir que o monitoramento de ozônio utilizando smartphones e amostradores passivos impressos em impressora 3D possui alto potencial. O método químico foi baseado na reação do corante índigo com ozônio, causando descoloração da cor azul do corante. A imagem digital do corante foi obtida utilizando um celular e scanner e as informações do modelo de cores RGB foram extraídas e relacionadas com a concentração do corante. As otimizações de diâmetro, volume e porcentagem foram bem significativas pois auxiliou nas análises da avaliação da performance analítica do método de quantificação utilizando imagens digitais. O presente trabalho tem como vantagem a possibilidade de um sensor portátil de baixo custo para a quantificação de ozônio em ambientes externos o que possibilitaria um maior monitoramento de ozônio, principalmente em ambientes internos, possibilitando um maior monitoramento da qualidade do ar.

Etapas futuras envolvem uma avaliação mais ampla e estatística dos amostradores impressos em comparação com os convencionais, melhorando alguns parâmetros visando obter uma maior sensibilidade de detecção, melhorar os parâmetros para aquisição de imagem com o celular usando o aplicativo *Colorgrab* e posteriormente aplicar a amostragem em ambientes internos como museus, escritórios, clínicas odontológicas, etc e também avaliar a sensibilidade, limite de detecção e incertezas relacionadas ao método.

REFERÊNCIAS

ASHMORE, M.; EMBERSON, L.; KARLSSON, P. E.; PLEIJEL, H. New directions: a new generation of ozone critical levels for the protection of vegetation in Europe. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 15, p. 2213-2214, 2004.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

CAMPBELL, I.M. *Energy and the atmosphere: a physical-chemical approach*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1986.

CHUNG, P. R. *et al.* *Sensors (Switzerland)* n. **13**, p. 4468–4484, 2013.

DERWENT, R; COLLINS, W. JOHNSON, C.; STEVENSON, D. Global ozone concentrations and regional air quality. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 19, p. 379-382, 2002.

FEAM. Mapas estação de tratamento do ar. Disponível em: <<http://www.feam.br/component/content/article/15/1401-mapas-estacoes-de-monitoramento-da-qualidade-do-ar>> . Acesso em: 11 de novembro 2019.

GARCIA, G. *Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico*. Araraquara, 2009.

GÓRZECKI, T.; NAMIESNIK, J. Passive sampling. *Trends Analytical Chemistry*, v. 21, n. 4, 2002.

GRAVANO, E.; BUSSOTTI, F.; STRASSER, R. J.; SCHAUB, M.; NOVAK, K.; SKELLY, J.; TANI, C. Ozone symptoms in leaves of woody plants in open-top chambers: ultrastructural and physiological characteristics. *Physiologia Plantarum*, v. 121, n. 4, p. 620-633, 2004.

GRØNTOFT, T.; HENRIKSEN, J. FSEIP, H. M. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. *Atmospheric Environment*, v. 38, n. 1, p. 59-68, 2004.

GRUDPAN, K. *et al.* Applications of everyday IT and communications devices in modern analytical chemistry: A review. *Talanta*, v. 136, p. 84–94, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.042>>.

GUERRA, J.C.; RODRIGUEZ, S.; ARENCIBIA, M. T.; GARCIA, M. D. Study on the formation and transport of ozone in relation to the air quality management and vegetation protection in Tenerife (Canary Islands). *Chemosphere*, v. 56, n. 11, p. 1157-1167, 2004.

KAWAMURA, K. *et al. Sensors Actuators, B Chem.* **105**, 495–501(2005).

NOVAIS, V. L. D. *Ozônio: aliado e inimigo*. São Paulo: Scipione, 1998.

PARRISH, D. D.; FEHSENFELD, F. C. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 12, p. 1921-1957, 2000.

PARRISH, D. D.; RYERSON, T. B.; HOLLOWAY, J. S.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F. C. New directions; does pollution increase or decrease tropospheric ozone in winter-spring? *Atmospheric Environment*, v. 33, n. 30, p. 5147-5149, 1999.

PASSARETTI FILHO, J.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F.; CARDOSO, A. A. Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images. *Talanta*, v. 140, n. 2, p. 73–80, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.009>>.

REBELLO, J. M. A. O Mundo das Imagens Digitais. *Matéria*, v. 8, n. 2, p. 167–186, 2003.

RIDLEY, B. A.; GRAHEK, F. E.; WALEGA, J. G. A small, high-sensitivity, medium response ozone detector suitable for measurements from light aircraft. *Journal of Atmospheric Oceanic Technology*, v. 9, p. 142-148, 1992

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. ; CARDOSO, A. A. *Introdução a Química Ambiental*, Porto Alegre: Bookman 2004.

SALMON, L. G.; CASS, G. R.; BRUCKMAN, K.; HABER, J. Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 22, p. 3823-2832, 2000.

SCHMIDT, B.; KING, D.; KARIUKI, J. Designing and Using 3D-Printed Components That Allow Students to Fabricate Low-Cost, Adaptable, Disposable, and Reliable Ag/AgCl Reference Electrodes. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 11, p. 2076–2080, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00512>.

SEINFELD, J.H. E PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York: John Wiley and Sons, 1998.

SMEDJE, G. *et al.* Int. Arch. Occup. Environ. Health, 2017.

SOLLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Química orgânica. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC,. 2005. p. 345-347.

SOUZA, K. A. F. de; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Ozônio: um problema analítico e ambiental para o século XXI. Saneamento Ambiental, n. 110, p. 36-40, 2004.

WAYNE, R. P. Chemistry of Atmosphere. 3rd ed. New York: Oxford, 2000. p. 775.

WOLKOFF, P. *et al.* Indoor Air n.7, p. 92–106, 1997.

WHO, airpollution. Disponível em: https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_3. Acesso em: 20 de novembro 2019.