



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELLE DA SILVA SOUSA

**DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTOS DE BAIXO CUSTO E APLICAÇÃO DE
MÉTODOS ANALÍTICOS PARA MONITORAMENTO DE POLUENTES
ATMOSFÉRICOS EM UBERLÂNDIA-MG.**

Uberlândia
2023

DANIELLE DA SILVA SOUSA

**DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTOS DE BAIXO CUSTO E APLICAÇÃO DE
MÉTODOS ANALÍTICOS PARA MONITORAMENTO DE POLUENTES
ATMOSFÉRICOS EM UBERLÂNDIA-MG.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Uberlândia

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S725 Sousa, Danielle da Silva, 1992-
2023 DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTOS DE BAIXO CUSTO E
APLICAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA MONITORAMENTO DE
POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM UBERLÂNDIA-MG [recurso
eletrônico] / Danielle da Silva Sousa. - 2023.

Orientador: João Flávio da Silveira Petrucci.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.56>
Inclui bibliografia.

1. Química. I. Petrucci, João Flávio da Silveira, 1984-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico PPGQUI				
Data:	Trinta e um de janeiro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:50
Matrícula do Discente:	12122QMI002				
Nome do Discente:	Danielle da Silva Sousa				
Título do Trabalho:	"DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTOS DE BAIXO CUSTO E APLICAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA MONITORAMENTO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM UBERLÂNDIA – MG"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Construção de plataformas ópticas portáteis, versáteis e de baixo custo para sensoriamento de vapores e gases em diferentes atmosferas"				

Reuniram-se em formato híbrido (auditório 5I da UFU/Santa Mônica e link: <https://conferenciaweb.rnp.br/webconf/joao-flavio-da-silveira-petruci>), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Eduardo Mathias Richter, da Universidade Federal de Uberlândia, Renata Pereira Lopes Moreira, da Universidade Federal de Viçosa e João Flávio da Silveira Petruc, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. João Flávio da Silveira Petruc, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença de todos e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Renata Pereira Lopes Moreira, Usuário Externo**, em 31/01/2023, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/01/2023, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/01/2023, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4182549** e o código CRC **92C73CD3**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus que sempre me amparou em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos meus pais, meus irmãos e ao meu esposo Caio por sempre me incentivarem, além do amor incondicional que recebo de cada um deles.

Aos amigos de Uberlândia, Manaus e São Paulo, amizades que transcendem qualquer distância, em especial a minha amiga Danielle Saraiva, minha irmã do coração que acompanha e partilha cada momento da minha trajetória.

Ao meu orientador Dr. João Flávio Petrucci, pelos ensinamentos, pelo apoio e dedicação. Agradeço o incentivo constante e por confiar no meu trabalho, sem isso não teria chegado até aqui.

Aos colegas de laboratório que me receberam muito bem em Uberlândia e que me ajudaram tanto no laboratório quanto fora dele. Em especial a Josi e Babi, agradeço sempre a boa vontade em ajudar e estar presente, vocês foram essenciais durante essa jornada.

Aos docentes e funcionários do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, pelo espaço físico concedido. À CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

“All we have to decide is what to do with
the time that is given to us.”

(Gandalf)

RESUMO

Efeitos adversos resultantes da poluição atmosférica provocam grandes impactos ao meio-ambiente, saúde, segurança e bem-estar da sociedade. Segundo dados do *State of Global Air*, os poluentes gasosos - como o ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) - são considerados de grande efeito à saúde humana. O monitoramento dos poluentes atmosféricos é realizado por estações de qualidade do ar fixas que contém instrumentos de alto custo, o que reduz o número de unidades espalhadas pelo território brasileiro. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de métodos e instrumentos de baixo custo para quantificação dos gases O₃ e NO₂ utilizando diferentes estratégias. O primeiro método utiliza amostragem passiva e filtros de papel impregnados com o corante indigotrisulfonato para coleta e quantificação indireta de O₃. A reação entre índigo e O₃ provoca a diminuição da absorbância proporcional a quantidade de O₃ presente o ar atmosférico. Os conjuntos de amostradores foram posicionados em quatro pontos estratégicos da cidade de Uberlândia com tempo de amostragem de 8 horas, realizada com frequência de 2 ou 3 semanas por um período de 10 meses. A segunda parte do trabalho envolveu o desenvolvimento de uma plataforma analítica *IoT (Internet of Things)* para quantificação horária de O₃ e NO₂ utilizando amostragem ativa. O instrumento utilizou uma mini bomba para succionar o ar e direcioná-lo a dois frascos, um contendo 800 µL de indigotrisulfonato e outro 800 µL de soluções reagentes de Griess-Saltzman para quantificação de O₃ e NO₂, respectivamente. Todos os periféricos foram operados por meio de um microcontrolador Arduíno Uno, possibilitando a automação e transmissão de dados dos resultados. A transmitância/absorbância foi medida usando um LED específico e um sensor de luz digital (TSL2591) permitindo a obtenção do sinal analítico de forma imediata após o tempo de amostragem. Os resultados obtidos foram validados com os dados oficiais da estação de monitoramento da CETESB e mostraram uma concordância adequada do dispositivo. As vantagens dos dois métodos desenvolvidos demonstram facilidade de uso, alto potencial para criar redes de monitoramento da qualidade do ar em diversos pontos da cidade, fornecendo informações valiosas sobre poluentes e garantindo segurança à população.

Palavras-chave: qualidade do ar; ozônio; dióxido de nitrogênio; amostragem passiva; amostragem ativa; sensor de gás remoto.

ABSTRACT

Adverse effects resulting from air pollution cause major impacts on the environment, health, safety, and well-being of society. According to data from the State of Global Air, gaseous pollutants - such as ozone (O_3) and nitrogen dioxide (NO_2) - are considered to have a great effect on human health. The monitoring of atmospheric pollutants is carried out by fixed air quality stations that contain high-cost instruments, which reduces the number of units spread across the Brazilian territory. This work presents the development of low-cost methods and instruments for the quantification of O_3 and NO_2 gases using different strategies. The first method uses passive sampling and paper filters impregnated with indigotrisulfonate dye for indirect O_3 collection and quantification. The reaction between indigo and O_3 causes a decrease in absorbance proportional to the amount of O_3 present in atmospheric air. The sets of samplers were positioned at four strategic points in the city of Uberlândia with a sampling time of 8 hours, carried out with a frequency of 2 or 3 weeks for 10 months. The second part of the work involved the development of an IoT (Internet of Things) analytical platform for hourly quantification of O_3 and NO_2 using active sampling. The instrument used a mini pump to suck air and direct it to two flasks, one containing 800 μ L of indigotrisulfonate and the other 800 μ L of Griess-Saltzman reagent solutions for quantification of O_3 and NO_2 , respectively. All peripherals were operated using an Arduino Uno microcontroller, enabling automation and data transmission of results. The transmittance/absorbance was measured using a specific LED and a digital light sensor (TSL2591) allowing us to obtain the analytical signal immediately after the sampling time. The obtained results were validated with the official data from the CETESB monitoring station and showed adequate concordance with the device. The advantages of the two developed methods demonstrate the ease of use, high potential for creating air quality monitoring networks in various parts of the city, providing valuable information about pollutants, and ensuring safety for the population.

Keywords: air quality; ozone; nitrogen dioxide; passive sampling; active sampling; remote gas sensing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema das reações responsáveis pela formação e consumo do O ₃ troposférico. Espécies ativas que levam à formação do O ₃ estão identificadas dentro de círculos. Espécies identificadas em caixas são responsáveis por consumir ou aumentar a concentração das espécies ativas.	22
Figura 2: Representação esquemática da variação de concentração de poluentes atmosféricos ao longo do dia.....	23
Figura 3: Avaliação do aumento e diminuição em percentual da exposição ao O ₃ dos 20 países mais populosos do mundo durante o período de 2010-2019.	25
Figura 4: Esquema de amostragem por processo de difusão; Cx é a concentração do gás no ambiente; L é o comprimento do caminho de difusão do gás; A é diâmetro de abertura do cilindro.....	29
Figura 5: Esquema de um sistema utilizado para realização de amostragem ativa.	31
Figura 6: Equação simplificada da reação do corante ITS com o ozônio	32
Figura 7: Reação de Griess-Saltzman do método de determinação de NO ₂ atmosférico	32
Figura 8: Montagem do amostrador passivo de 3 seções composto por 1) Tampa lisa; 2) Barreira porosa de Teflon; 3) Espaçador; 4) Papel de filtro impregnado com solução de ITS, posicionada na parte inferior do amostrador; 5) Parte inferior do porta filtro; 6) Amostrador fechado.....	34
Figura 9: Fluxograma de preparo do amostradores	35
Figura 10: Conjunto de amostradores. Recipiente adaptado contendo o suporte com três replicatas mantidas abertas durante a amostragem e um branco de campo mantido fechado.....	35
Figura 11: Mapa com os pontos na cidade de Uberlândia onde foram realizadas as campanhas de amostragens.	36
Figura 12: Ressolubilização de ITS remanescente. Soluções de índigo remanescentes após ressolubilização em balões volumétricos.	37
Figura 13: Modelo da plataforma IoT fabricada utilizando impressora 3D para amostragem ativa e quantificação de O ₃ a NO ₂	40
Figura 14: Plataforma IoT esquematizada	41
Figura 15: Amostragem do ar atmosférico	42

Figura 16: Sistema de ar montado para geração de padrão gasoso com diferentes concentrações de O ₃	43
Figura 17: Sistema de ar montado para geração de padrão gasoso com diferentes concentrações de NO ₂	44
Figura 18: Curva analítica do ITS	48
Figura 19: Resultados do monitoramento de O ₃ troposférico na cidade de Uberlândia.	50
Figura 20: Resultados individuais da concentração de O ₃ no ponto de amostragem Campus Santa Mônica	51
Figura 21: Resultados individuais da concentração de O ₃ no ponto de amostragem Campus Glória	51
Figura 22: Resultados individuais da concentração de O ₃ no ponto de amostragem Parque Sabiá.....	52
Figura 23: Resultados individuais da concentração de O ₃ no ponto de amostragem Terminal Central	52
Figura 24: Concentração de O ₃ obtido no mês de abril nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade relativa	54
Figura 25: Concentração de O ₃ obtido no mês de maio nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade relativa.....	54
Figura 26: Concentração de O ₃ obtido no mês de junho nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade relativa.....	55
Figura 27: Concentração de O ₃ obtido no mês de julho nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade relativa.....	55
Figura 28: Concentração de O ₃ obtido no mês de agosto nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade relativa.....	56
Figura 29: Concentração de O ₃ obtido no mês de setembro nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade relativa.....	56
Figura 30: Concentração de O ₃ obtido no mês de outubro nos 04 pontos de amostragem e parâmetros climáticos de temperatura e umidade.....	57
Figura 31: Efeito do fluxo de ar de amostragem.....	58
Figura 32: Avaliação do efeito do tempo de amostragem no sinal analítico para determinação de O ₃ e NO ₂ . Vazão de amostragem 100 mL min ⁻¹	59
Figura 33: Resultado do monitoramento de O ₃ em Araraquara	61
Figura 34: Resultado do monitoramento de NO ₂ em Araraquara.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais poluentes atmosféricos e suas fontes de emissão.....	20
Tabela 2: Padrões nacionais e internacionais da Qualidade do ar.....	26
Tabela 3: Porcentagem de estações ativas que monitoram os principais poluentes atmosféricos.....	27
Tabela 4: Dados para a construção da curva analítica do ITS.....	47
Tabela 5: Resultados do teste de ressolubilização.	49
Tabela 6: Resultados do monitoramento de O ₃ troposférico na cidade de Uberlândia. Concentração média de O ₃ entre as replicatas de cada amostragem.	50
Tabela 7: Parâmetros analíticos e condições otimizadas da plataforma analítica para quantificação de O ₃ e NO ₂	61
Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto e a estação oficial de qualidade do ar (CETESB).....	62
Tabela 9: Resultados obtidos pela plataforma IoT no monitoramento de O ₃ e NO ₂ na cidade de Uberlândia.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CH₄ - Metano

CO₂ - Dióxido de carbono

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

EPA – Agência de Proteção Ambiental

H₂ - Hidrogênio

HC – Hidrocarbonetos

KI – Iodeto de potássio

ITS – Índigotrisulfonato

LQ – Limite de Quantificação

MP – Material Particulado

N₂ - Nitrogênio

NO₂ – Dióxido de nitrogênio

O₂ - Oxigênio

O₃ - Ozônio

OMS – Organização Mundial da Saúde

SO₂ – Dióxido de Enxofre

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Poluição atmosférica	19
1.2 Ozônio troposférico	21
1.3 Efeitos do Ozônio sobre a saúde e meio ambiente	24
1.3.1 Padrões da Qualidade do ar	26
1.4 Monitoramento de poluentes atmosféricos	27
1.4.3 Amostragem Ativa.....	30
2 OBJETIVOS	31
3 MATERIAS E MÉTODOS	32
3.1 Método de determinação de ozônio e dióxido de nitrogênio	32
3.2 Instrumentação e materiais	33
3.2.1 Solução estoque de indigo (ITS).....	33
3.2.2 Solução de Griess-Saltzman.....	33
3.3 Amostragem passiva	33
3.3.1 Protocolo de análise.....	33
3.4 Amostragem ativa	39
3.4.1 Protocolo de análise do ar atmosférico utilizando a plataforma IoT	41
3.4.2 Geração de padrões gasosos para calibração.....	42
3.4.2.1 Padrão gasoso de ozônio	42
3.4.2.2 Padrão gasoso de dióxido de nitrogênio.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Amostragem passiva	46
4.1.1 Curva analítica do índigo	46
4.1.2 Avaliação da recuperação no processo de extração/ressolubilização	48
4.2.1 Avaliação do fluxo de ar e tempo de amostragem	57
4.2.3 Avaliação da plataforma para monitoramento da qualidade do ar	61
5 CONCLUSÃO	63
6 PERSPECTIVAS PARA O DOUTORADO	64
REFERÊNCIAS	65

INTRODUÇÃO

1.1 Poluição atmosférica

Ao discutirmos a respeito da poluição atmosférica ou poluição do ar precisamos entender primeiramente as características inerentes da atmosfera e de suas respectivas camadas. O ar atmosférico é constituído de diversos compostos químicos, além de vapor d'água e materiais particulados (sólidos) dispersos e que podem ter origem em processos naturais ou antrópicas (relacionado com atividades humanas). Desse modo, ao avaliar a composição do ar atmosférico, estamos nos referindo a uma mistura de gases com presença majoritária de nitrogênio (N_2 , 78%) e oxigênio (O_2 , 21%), além de outros gases como dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2) e ozônio (O_3), presentes em concentrações inferiores a 1%^{1,2}.

Ademais, a concentração dos gases pode variar em função da temperatura, altitude e pressão, que faz com que a atmosfera seja classificada em camadas. Aproximadamente 95% do ar atmosférico pode ser encontrado na camada mais baixa da atmosfera que se estende cerca de 16 quilômetros de altitude do nível do mar, conhecida como troposfera. Logo acima encontra-se a estratosfera que contém uma alta concentração de O_3 que absorve as radiações ultravioletas seguida das demais camadas mesosfera e a termosfera que compõem cerca de 0,1% do ar atmosférico³.

Na troposfera acontecem os principais processos relacionados com a emissão, transformação e deposição de compostos químicos que afetam a vida do ser humano. Além da concentração e origem destes compostos, a composição e qualidade do ar está intimamente ligada com as mudanças meteorológicas tais como temperatura, velocidade do vento e umidade que afetam diretamente as concentrações de espécies químicas na troposfera. Ainda, influenciam na dispersão e o transporte dos poluentes atmosféricos resultando na permanência do poluente no local de emissão ou se será disperso para um novo lugar, causando impactos em escala local, regional e global^{4,5}. A partir desse contexto, a poluição do ar é definida como a presença de compostos químicos na atmosfera em concentrações que podem afetar adversamente de forma direta ou indireta o meio-ambiente, saúde, segurança e bem-estar da sociedade⁶.

Diante da presença de diversos tipos de compostos químicos na atmosfera, foi estabelecida uma classificação dos poluentes em função de suas fontes de emissão, que podem ser primárias ou secundárias. Os poluentes primários são emitidos diretamente

de fontes antropogênicas ou naturais, como a queima de combustíveis fósseis (ex.: escapamento de um veículo), processos industriais (ex.: chaminés de indústrias), incêndios, erupções vulcânicas etc. Os poluentes secundários são produzidos na atmosfera, por meio de reações químicas específicas envolvendo os poluentes primários e outros constituintes presentes no meio reacional da atmosfera, tais como luz, umidade e calor⁷.

Devido a grande variedade de poluentes atmosféricos que estão dissolvidos ou suspensos no ar, muitos dos quais interagem uns com os outros, a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu os principais poluentes do ar reconhecidos como de maior impacto à saúde humana e ameaça ao meio ambiente. Os principais são os materiais particulados, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, ozônio e monóxido de carbono⁸. A Tabela 1 relata suas principais origens e efeitos.

Tabela 1: Principais poluentes atmosféricos e suas fontes de emissão.

Poluente	Fonte de emissão	Efeitos gerais	
Material Particulado	Processos de combustão (industrial, veículos automotores), queima de biomassa, ressuspensão de poeira do solo.	Meio Ambiente	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
		Saúde	Aumento da prevalência de doenças respiratórias crônicas (asma, bronquite e câncer de pulmão)
Dióxido de nitrogênio	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas, incinerações	Meio Ambiente	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
		Saúde	Maior suscetibilidade a patógenos respiratórios; impactos no fígado; irritações nos olhos, nariz e garganta.
Dióxido de enxofre	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinarias de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa de celulose e papel, fertilizantes.	Meio Ambiente	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
		Saúde	Impactos no sistema nervoso; problemas respiratórios; doenças cardiovasculares.
Ozônio	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É	Meio Ambiente	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações

	produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.		agrícolas; às plantas ornamentais.
		Saúde	Aumento de ataques de asma; tosse, desconforto no peito; maior suscetibilidade a patógenos respiratórios.
Monóxido de carbono	Combustão incompleta em veículos automotores e atividades vulcânicas	Meio Ambiente	Acidificação de rios, chuvas ácidas e mudanças climática
		Saúde	Agravamento de doenças cardiovasculares; redução na capacidade do sistema circulatório de transportar O ₂ .

Fonte: Adaptado de CETESB (2020), WORLD RESOURCES INSTITUTE (2021).

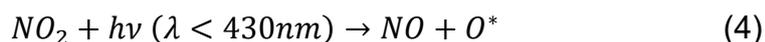
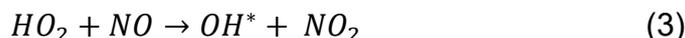
Os efeitos gerados à saúde humana podem ser diversos além dos citados na Tabela 1, a depender da concentração e tempo de exposição a cada poluente. Em áreas urbanas, as emissões por queimas de combustíveis de veículos pesados e atividades industriais são as que mais contribuem para o aumento da poluição do ar, bem como as mudanças climáticas, visto que alguns poluentes como o O₃ e SO₂ podem atingir altas concentrações em períodos mais quentes, assim como monóxidos de carbono e óxidos de nitrogênio em associação com o tráfego em dias ensolarados^{8,9}. Dentre os principais poluentes atmosféricos citados, o O₃ possui destaque e será abordado nos próximos tópicos.

1.2 Ozônio troposférico

O O₃ é encontrado e possui funções diferentes em duas camadas da atmosfera: a estratosfera e troposfera. O O₃ troposférico é considerado um poluente atmosférico devido aos seus efeitos adversos a saúde, vegetação e materiais. Uma pequena parcela dele é transportado a partir de seu reservatório na estratosfera, mas a grande parte do O₃ encontrado na troposfera é produzido por meio de reações fotoquímicas envolvendo radiação solar ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO e NO₂). Estes compostos são provenientes de fontes naturais como vegetação e incêndios florestais, assim como fontes antropogênicas como a combustão e a queima de biomassa¹⁰.

Portanto, o O₃ troposférico é um poluente secundário onde a disponibilidade de luz solar é fator chave na sua formação, sendo impulsionada por fotodissociação do oxigênio (O₂) na estratosfera e de reações fotoquímicas na troposfera envolvendo NO_x

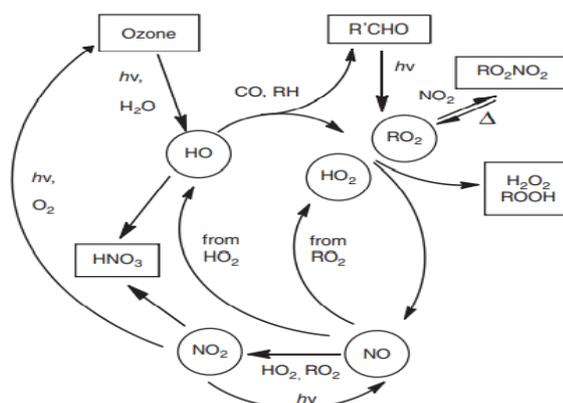
e COV. As reações abaixo demonstram os processos envolvidos na produção e consumo do O_3 na troposfera¹¹.



A reação dos radicais HO com CO e hidrocarbonetos leva à formação de HO_2 que posteriormente podem sofrer reação com NO levando à formação de NO_2 , que então por meio de fotodissociação gera átomos de oxigênio atômico que ao reagir com o oxigênio molecular (O_2) presente na atmosfera produz O_3 .

Em ambientes poluídos com altas concentrações de NO_x , a reação com NO_2 torna-se um consumo importante para os radicais OH^* , e isso gera uma diminuição da concentração de O_3 no seu ciclo natural de formação. Por outro lado, na presença de COV, o consumo de radicais OH^* pela reação com o NO_2 acaba sendo mitigada e como consequência ocorre um aumento na concentração de O_3 .¹² Assim, a velocidade de formação do O_3 depende da quantidade e da reatividade de cada um desses compostos conforme pode ser observado no ciclo representado na Figura 1.

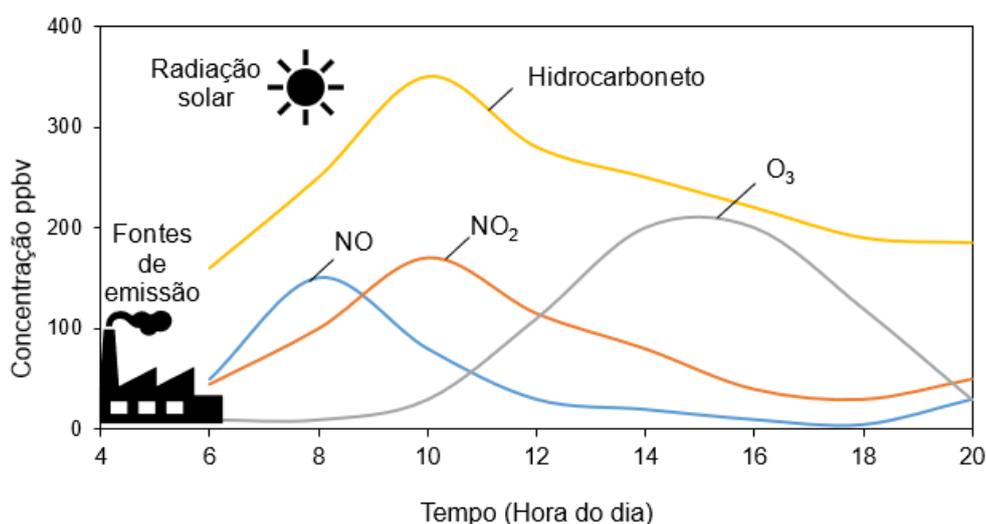
Figura 1: Esquema das reações responsáveis pela formação e consumo do O_3 troposférico. Espécies ativas que levam à formação do O_3 estão identificadas dentro de círculos. Espécies identificadas em caixas são responsáveis por consumir ou aumentar a concentração das espécies ativas.



Fonte: CALVERT et. al (2015)

As concentrações de O_3 na troposfera podem variar de forma sazonal, espacial e temporal. Quando há aumento de temperatura, em função de diferentes estações do ano e, conseqüentemente, maior exposição à radiação ultravioleta, a concentração de O_3 tende a aumentar. A influência da velocidade do vento pode permitir que poluentes primários permaneçam próximos as fontes de emissão ou sejam transportados por longas distâncias resultando em variações de concentrações de O_3 em diferentes períodos¹³.

Figura 2: Representação esquemática da variação de concentração de poluentes atmosféricos ao longo do dia.



Fonte: Adaptado SOUSA e LIMA (2008)

Com base na Figura 2 é possível observar que em áreas próximas as fontes de emissão há uma maior concentração de poluentes primários e a concentração de O_3 tende a ser mais baixa devido ao seu consumo pelo NO (equação 6). Do contrário, áreas distantes das fontes de emissões tende a ser inversa¹⁴. Além disso, a concentração de O_3 costuma ser menor no início do dia, devido a baixa incidência de raios solares. Normalmente, a concentração de O_3 é mínima nas primeiras horas do dia (~0 a 9h), aumenta a partir das primeiras horas da manhã e atinge o máximo por volta das 15h, voltando a diminuir após esse período. Salienta-se que esses horários são baseados no horário de Brasília, podendo variar em diferentes países.

No que diz respeito à influência dos parâmetros meteorológicos na formação de O_3 troposférico, as condições que são consideradas como propícias para o aumento da concentração de O_3 são: altas temperaturas, radiação solar intensa, umidade e ventos fracos.

O O₃ troposférico é produzido fotoquimicamente, portanto, requer uma quantidade significativa de radiação solar para fornecer energia suficiente para impulsionar as reações fotoquímicas¹⁵. Além disso, altas temperaturas favorecem as emissões biogênicas e evaporativas de COV e a umidade mais baixa fornece céus mais claros (poucas nuvens) permitindo que as radiações solares alcancem a superfície mais facilmente. Ventos com baixa velocidade são necessários para o acúmulo de precursores e subsequente formação de altas concentrações de O₃. Em velocidades altas, as emissões são diluídas muito rapidamente, dificultando o acúmulo de O₃ em determinada região¹⁶.

1.3 Efeitos do Ozônio sobre a saúde e meio ambiente

O O₃ está amplamente distribuído na troposfera devido suas características, podendo ser transportado a distâncias muito além das áreas urbanas em que a poluição é mais acentuada. Dessa forma, tem o potencial de danificar colheitas e vegetações e afetar a saúde humana incluindo populações longes de fontes de emissão dos poluentes primários responsáveis pela produção de ozônio¹⁷.

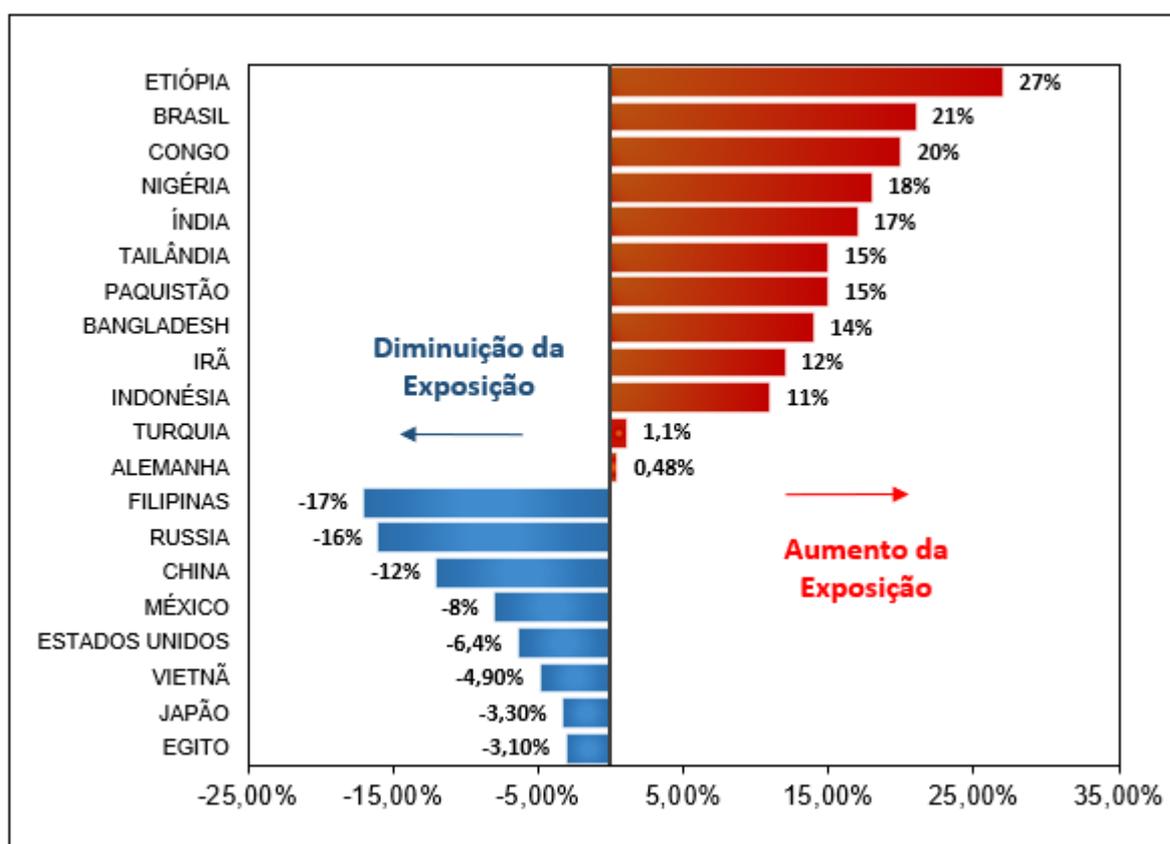
O O₃ troposférico pode danificar diversos tipos de árvores e outras plantas, afetando uma série de processos biológicos a nível celular. Estudos demonstraram que altos níveis de ozônio afetam negativamente o crescimento, a vitalidade, a fotossíntese, o processo de floração e a capacidade de defesa das plantas¹⁸. Além disso, perdas econômicas são atribuídas aos efeitos causados pelo O₃ às culturas agrícolas, levando a diminuição da biomassa e produção de sementes, mesmo em baixas concentrações de O₃ e muitas vezes sem o aparecimento de sintomas (manchas amareladas ou esbranquiçadas). Estudos sob o atual cenário de exposição ao O₃ demonstraram uma perda de rendimento de 17,5% na produção de grãos de trigo. Com isso, pode-se prever um declínio substancial na produção global de alimentos¹⁹.

A saúde humana também é afetada pela exposição ao O₃ sendo associado a mortalidade prematura. O ozônio é um irritante pulmonar que afeta as membranas respiratórias e outros tecidos pulmonares. Exposições a altas concentrações de ozônio gera uma redução na função pulmonar ocasionando problemas como pneumonia, doença pulmonar obstrutiva crônica, asma, rinite e outras doenças respiratórias¹⁸. Ademais, estudos realizados verificaram efeitos adversos a saúde não apenas respiratórios, mas também no sistema cardio-cerebrovascular, sistema nervoso central e doenças mentais²⁰. A severidade dos sintomas pode variar de acordo com cada

indivíduo, há evidências que crianças, asmáticos e idosos são mais suscetíveis ou vulneráveis aos efeitos causados pela exposição ao ozônio.

Um estudo realizado pela *State of Global Air* juntamente com a *Global Burden of Disease* verificou um aumento na exposição ao ozônio em diversos países, incluindo o Brasil, conforme Figura 3. Esses aumentos, geralmente, estão associados a fatores socioeconômicos e tendem a elevar a importância de avaliar as concentrações de O₃ e os efeitos adversos causados por ele²⁰.

Figura 3: Avaliação do aumento e diminuição em percentual da exposição ao O₃ dos 20 países mais populosos do mundo durante o período de 2010-2019.



Fonte: STATE OF GLOBAL AIR (2020)

Devido ao fato de o O₃ ser um poluente secundário, torna-se mais difícil controlar a sua formação e, conseqüentemente, sua concentração na atmosfera. O controle pode ser realizado com fatores que estão relacionadas com o aumento de emissões dos poluentes precursores, que dependem de fatores como crescimento populacional, desenvolvimento econômico e ações regulatórias e às mudanças climáticas onde altas temperaturas associadas a condições livres de nuvens (baixa umidade) e grandes

entradas de radiação solar podem levar a superação dos padrões atuais de qualidade do ar²¹. Salienta-se aqui que neste tópico se discute as origens e distribuição do O₃ troposférico, que é um poluente secundário. Atualmente, tem-se utilizado diversos tipos de procedimentos com o ozônio (ozonioterapia, uso como bactericida, tratamento dentário, etc.) em ambientes internos. Esse tipo de aplicação produz O₃ no local intencionalmente com utilização de lâmpada UV ou descargas elétricas. Esse tipo de problema analítico do O₃ não é o objetivo desta dissertação, embora, como mencionado anteriormente, o O₃ possui alguns malefícios à saúde e estas aplicações devem ser tratadas com cautela.

Diante desse cenário, agências de proteção ambiental e de saúde promulgaram para certos poluentes, incluindo o O₃, padrões que sejam suficientes para proteger a população contra os efeitos adversos dos poluentes atmosféricos sobre a saúde.

1.3.1 Padrões da Qualidade do ar

Os padrões de qualidade do ar definem a concentração máxima de poluentes que podem estar presentes no ar atmosférico (*outdoor*) durante um período de tempo definido sem prejudicar a saúde pública. Os limites adotados no Brasil são definidos pela Resolução CONAMA n° 491/2018 que tomam como referência os valores estipulados pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Além disso, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) também reforçou padrões por meio de critérios geográficos globais de qualidade do ar de acordo com a gravidade de cada poluente^{22,23}. A Tabela 2 apresenta os valores máximos permitidos de cada órgão de controle.

Tabela 2: Padrões nacionais e internacionais da Qualidade do ar

Poluentes	Tempo de exposição	OMS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	CONAMA n°491/18 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	US EPA ($\mu\text{g m}^{-3}$)
MP _{2,5}	24h	5	20	35
MP ₁₀	24h	45	120	150
O ₃	8h	100	140	137
NO ₂	24h	25	-	-
	1h	-	260	188
SO ₂	24h	4	125	-
	1h	-	-	196
CO	24h	4	-	-
	8h	-	16	16

Fonte: WHO (2021); EPA (2016) e Resolução CONAMA n°419/2018

Ao determinar a concentração dos poluentes na atmosfera espera-se avaliar, a partir do lançamento de fontes de emissão e interação desses poluentes na atmosfera (diluições e reações químicas), qual o grau de exposição dos seres humanos²³. Segundo OMS (2016), cerca de 92% da população mundial vive em locais onde os níveis de qualidade do ar excedem os limites dos padrões da qualidade do ar.

Conhecer a concentração dos poluentes aos quais a população está submetida é de fundamental importância para o desenvolvimento de políticas para o controle da poluição do ar, já que esses dados fornecem uma contribuição científica que é essencial para a gestão da qualidade do ar das cidades.

1.4 Monitoramento de poluentes atmosféricos

Diante do exposto, é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos para quantificação dos poluentes atmosféricos. A razão principal para realizar o monitoramento é garantir o cumprimento de legislações, sejam elas locais, nacionais e/ou internacionais, a fim de revisar o grau de poluição, fornecer dados para modelagem e avaliar controles existentes para garantir a proteção da saúde humana. Por essa razão são estabelecidas estações de monitoramento em centros populacionais²⁴.

Um estudo realizado, verificou que no Brasil apenas dez estados e o Distrito Federal realizam o monitoramento da qualidade do ar, com cerca de 371 estações ativas tanto públicas quanto privadas, sendo em sua maioria na região Sudeste. É uma quantidade considerada insuficiente diante o tamanho territorial do país. Além da quantidade reduzida de estações, nem todas realizam o monitoramento completo dos principais poluentes, incluindo o O₃²⁵. A Tabela 3 apresenta a porcentagem dos poluentes monitorados nas estações espalhadas pelo país.

Tabela 3: Porcentagem de estações ativas que monitoram os principais poluentes atmosféricos.

Poluente	Estação de monitoramento (%)
MP ₁₀	62,8
MP _{2,5}	25,9
NO _x	37,7
O ₃	36,9
SO _x	26,4
CO	25,9

Fonte: VORMITTAG et. al (2021)

Ademais, antes de qualquer estratégia de monitoramento, questões como custo operacional, finalidade do monitoramento, facilidade de operação, portabilidade, custos de investimento inicial e método utilizado para monitoramento devem ser levados em consideração²⁶. Muitos métodos diferentes estão disponíveis, que podem variar desde técnicas passivas simples a dispositivos de sensoriamento remoto altamente delicados.

1.4.1 Métodos analíticos para determinação de poluentes gasosos na troposfera

Como mencionado, monitorar a concentração de O₃ na troposfera é fundamental para avaliar adequadamente a qualidade do ar. Para isso, diversos procedimentos e métodos são utilizados para determinação da concentração do poluente, e podem ser classificados como métodos diretos e indiretos²⁷.

Métodos diretos permitem que o sinal analítico seja adquirido na amostra – sem nenhum tipo de pré-tratamento - em fase gasosa, o que gera resultados em tempo real. Um exemplo é a determinação de O₃ pela técnica de espectroscopia de absorção no UV, onde ar atmosférico é aspirado para dentro de uma célula de medidas e a absorbância é obtida²⁸. Apesar do O₃ possuir a capacidade de absorver radiação no UV (254 nm) em grandes quantidades, outros compostos atmosféricos que absorvem radiação na mesma faixa de comprimento de onda podem causar interferências, resultando em erros analíticos. Além disso, para obtenção de sensibilidade adequada, é necessário lâmpadas de alta potência e células de longos caminhos ópticos, o que dificulta a aquisição e implementação devido aos altos custos²⁹.

Por outro lado, métodos indiretos podem ser aplicados em diferentes configurações e possibilitam arranjos de baixo custo. Estes métodos se baseiam na obtenção do sinal analítico proveniente de uma reação química entre o analito e um reagente sensor. A utilização de compostos químicos ou superfícies ativas capazes de reagir com o ozônio tem sido explorada a partir do produto da reação utilizando diversas técnicas analíticas, tais como colorimetria, fluorimetria, voltametria, amperometria, dentre outros³⁰.

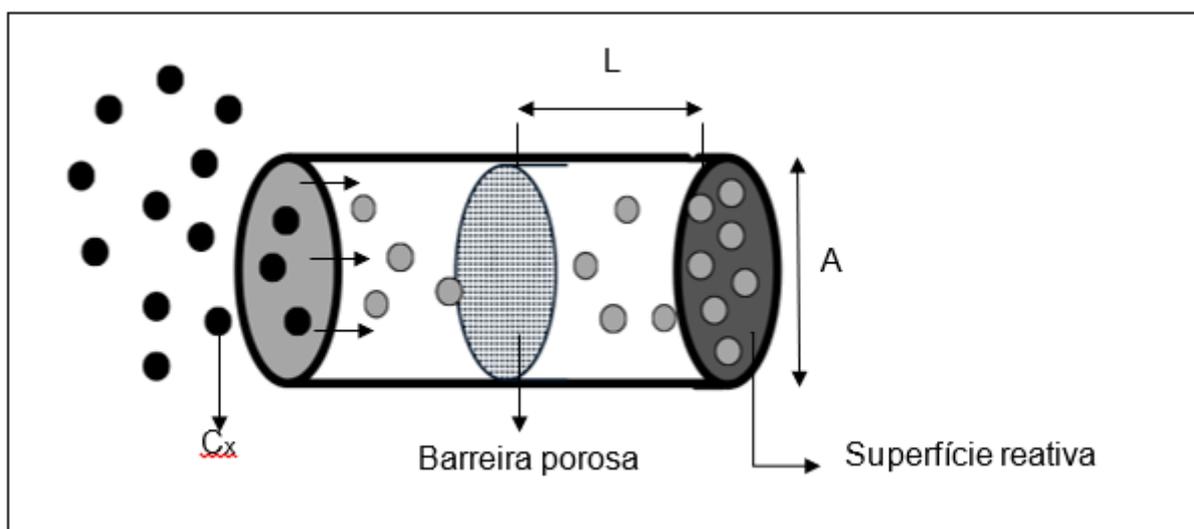
Dentre os métodos indiretos disponíveis para determinação de O₃ dois são destacados: o método iodométrico baseado na reação entre o O₃ e o iodeto formando o íon triiodeto, que é determinado via titulação redox. Algumas questões trazem dúvidas sobre robustez desse método devido as soluções de KI serem conhecidas por reagir com outras espécies oxidantes que acabam afetando a exatidão dos resultados obtidos³¹. O segundo método indireto para determinação de O₃ utiliza sua reação com o corante

índigotrisulfonato (ITS). O corante possui coloração azulada e na presença de O_3 , ocorre o descoloramento da solução, resultando em uma diminuição linear da absorvância em 600 nm com o aumento da concentração de O_3 . Um dos inconvenientes do método é a necessidade de realização de duas medidas de absorvância para quantificar o analito de interesse, uma sem a presença do O_3 e outra após a reação do O_3 com o ITS, devido ao fato do corante ser afetado pela radiação. Apesar disso, o método é considerado mais sensível e seletivo que outros métodos indiretos utilizados para determinação de O_3 ³².

1.4.2 Amostragem Passiva

Os métodos diretos e indiretos mencionados na sessão anterior são utilizados e adaptados em função do tipo de amostragem utilizado na metodologia para determinação dos poluentes atmosféricos. Os tipos de amostragem se classificam em passiva e ativa. A amostragem passiva se fundamenta no fenômeno da difusão para governar a passagem/interação entre a amostra (ar atmosférico) e o amostrador. Um amostrador passivo contém uma superfície coletora com afinidade ao analito de interesse e uma região estática entre a atmosfera e o coletor. A taxa de amostragem é controlada pelo processo físico de difusão e a concentração média de gases na atmosfera durante o período de exposição é calculada pela integração da primeira lei de Fick³³.

Figura 4: Esquema de amostragem por processo de difusão; C_x é a concentração do gás no ambiente; L é o comprimento do caminho de difusão do gás; A é diâmetro de abertura do cilindro.



Neste modelo, a relação proporcional entre a vazão de qualquer gás que entra em um recipiente e o gradiente de concentração do mesmo gás é descrito conforme a Figura 4, onde C_x é a concentração de gás no ambiente. As moléculas do gás se difundem no interior do amostrador passando por uma barreira porosa, que mantém o ar em um estado estagnado e percorre o caminho de difusão (cm) representado por L dentro de uma área de abertura do cilindro (cm^2) representado por A , sendo retidos em uma superfície reativa^{34,35}. Considerando que a taxa de fluxo de um gás pode ser definida como o número de mols de gás que passa por uma determinada área durante um período de tempo, pode-se deduzir a partir da equação 7 o número de mols do gás absorvido na superfície reativa²⁷.

$$Q_A = \frac{D_{AB} (C_A) \pi r^2 t}{z} \quad (7)$$

Onde:

Q_A = quantidade de gás transferido (mol)

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

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)

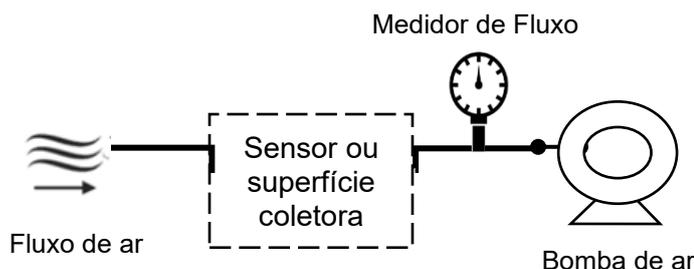
O uso da amostragem passiva no monitoramento de poluentes gasosos oferece algumas vantagens devido sua simplicidade e baixo custo, dispensa o uso de eletricidade, são pequenos e leves permitindo amostragem simultânea em diversas áreas de interesse. No entanto, a principal desvantagem da amostragem passiva é que o resultado fornecido é uma média da concentração do tempo de amostragem, que é usualmente longo (acima de 8 horas). Dessa forma, não é possível determinar variações rápidas nas concentrações dos gases. Além disso, em alguns casos, o preparo da amostra deve ser realizado antes da medida instrumental³⁶.

1.4.3 Amostragem Ativa

A amostragem ativa é definida pelo direcionamento de um fluxo de ar constante para o amostrador ou instrumento de medida pelo uso de bombas de ar. A amostragem ativa fornece informações diferentes em relação a concentração do poluente, pois o tempo de amostragem é consideravelmente mais curto que o exigido por amostragem passiva. Dessa forma, é indicado para aplicações em que é importante mensurar a

variação da concentração em períodos curtos de tempo ou monitorar em tempo real³³. A técnica de amostragem ativa utiliza bomba a vácuo para realizar a sucção do ar para dentro do dispositivo de amostragem onde contém o amostrador ou o instrumento de medidas.

Figura 5: Esquema de um sistema utilizado para realização de amostragem ativa.



Fonte: A Autora

Contudo, os instrumentos que se baseiam em métodos diretos de análise e amostragem ativa geralmente são caros e necessitam de pessoal capacitado para execução e manutenções periódicas, além de dificultar monitoramentos em regiões remotas devido a necessidade de energia elétrica para o seu funcionamento³⁴. Vale salientar que a seleção do tipo de amostrador vai depender do objetivo do estudo, tanto a amostragem ativa quanto a passiva são complementares e fornecem respostas diferentes para cada tipo de aplicação.

OBJETIVOS

Este trabalho foi dividido em duas etapas:

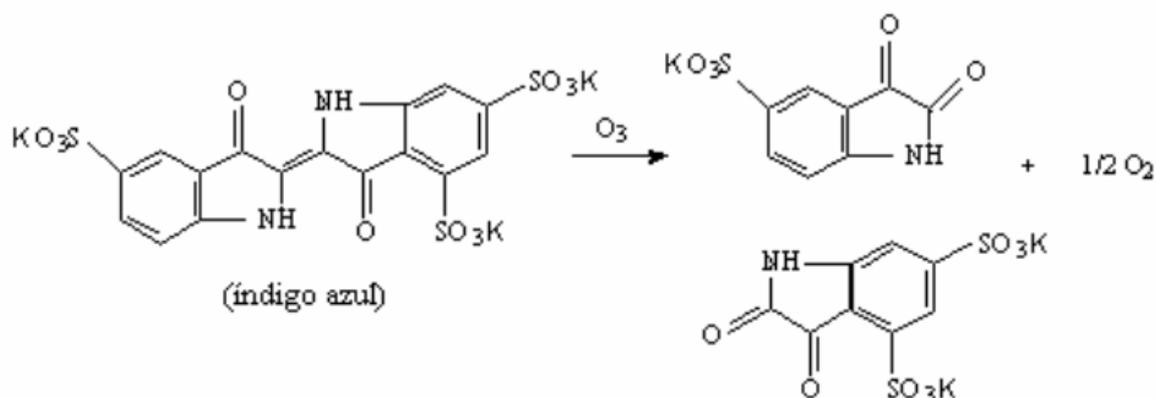
- I. A primeira etapa teve como objetivo realizar o monitoramento de ozônio em pontos estratégicos na cidade de Uberlândia utilizando amostradores de baixo custo e amostragem passiva.
- II. A segunda etapa teve como objetivo o desenvolvimento de uma plataforma analítica portátil e automatizada utilizando componentes eletrônicos de baixo custo com auxílio do Arduino para determinação de ozônio e dióxido de nitrogênio na atmosfera por meio de amostragem ativa.

MATERIAS E MÉTODOS

1.5 Método de determinação de ozônio e dióxido de nitrogênio

Para determinação de ozônio, foi utilizado o método indireto colorimétrico baseado na reação entre o corante índigotrisulfonato de potássio e ozônio. A reação possui estequiometria definida (1:1) e um dos produtos formados é o ácido antranílico. A reação é classificada como ozonólise, onde há a quebra da dupla ligação entre os átomos de carbono resultando em produtos incolores, com isso o grau de descoloração do índigo é diretamente proporcional a concentração de ozônio. A absorbância é medida em 600 nm. A reação está esquematizada na Figura 6.

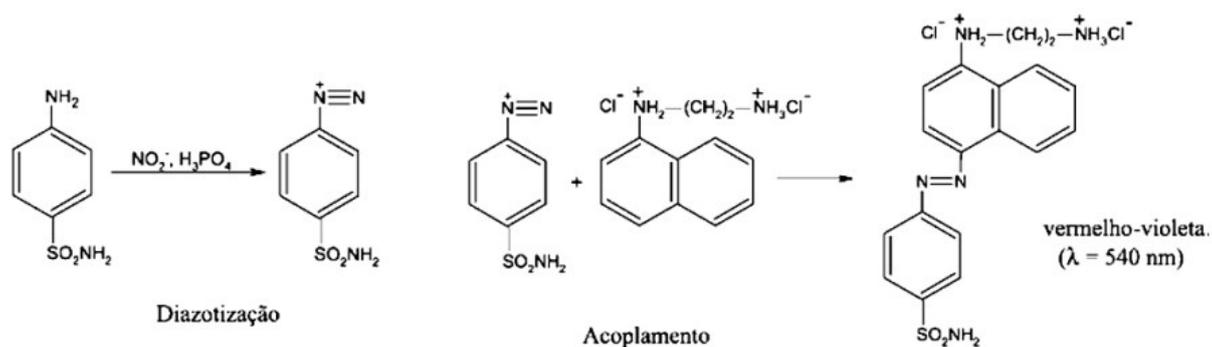
Figura 6: Equação simplificada da reação do corante ITS com o ozônio



Fonte: GARCIA (2009).

Na determinação de dióxido de nitrogênio foi aplicado o método indireto colorimétrico de Griess-Saltzman. Na reação, ocorre a diazotização da sulfanilamida pelo NO_2 em condições ácidas, conforme Figura 7, formando um produto de coloração rosa que absorve radiação na região do visível (540 nm).

Figura 7: Reação de Griess-Saltzman do método de determinação de NO_2 atmosférico



Fonte: CORREA (2011).

1.6 Instrumentação e materiais

1.6.1 Solução estoque de índigo (ITS)

A solução estoque de índigo utilizada na otimização dos procedimentos foi preparada com concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Para isso, foram pesados $0,0124 \text{ g}$ do corante índigotrisulfonato de potássio (Sigma-Aldrich, EUA, pureza $> 60\%$) utilizando uma balança analítica Shimadzu, modelo AUY220 com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$. Em seguida, a massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de $10,0 \pm 0,03 \text{ mL}$ e solubilizada com uma solução aquosa $50\% \text{ v/v}$ de etilenoglicol em tampão fosfato de pH 2,0. O etilenoglicol é adicionado para atuar como um agente umectante, facilitando a solubilização do ozônio gasoso na superfície coletora (papel de filtro) impregnada com ITS.

As soluções de trabalho para realização de etapas de otimização e calibração foram preparadas por meio de diluição da solução estoque utilizando uma micropipeta labssystem.

1.6.2 Solução de Griess-Saltzman

O preparo do reagente de Griess-Saltzman para determinação de NO_2 foi realizado pela dissolução de $2,5 \text{ g}$ de ácido sulfanílico (Carlo Erba, Itália) em uma solução contendo 300 mL de água, 70 mL de ácido acético glacial (Maia, Brasil) e 10 mg de N-(1-naftil)-etilenodiamina (Merck, EUA). O volume final foi ajustado para $0,5 \text{ L}$ com água deionizada (sistema Milli-Q, Millipore, EUA). A solução foi armazenada em frasco âmbar e mantida a 4°C , podendo ser utilizada por um mês.

1.7 Amostragem passiva

1.7.1 Protocolo de análise

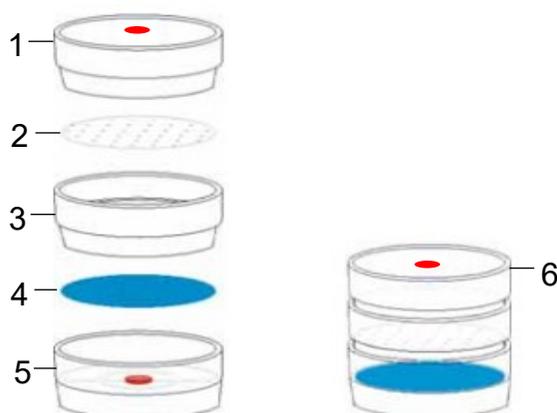
O protocolo de análise para determinação de ozônio usando amostragem passiva consiste em três etapas: 1) Montagem e preparo do amostradores; 2) Posicionamento dos amostradores em locais pré-definidos por um período de amostragem de 8 horas e 3) Ressuspensão do corante, medidas instrumentais no laboratório e tratamento de dados.

Em seguida será descrito em detalhes cada item do protocolo de análise.

3.3.1.1. Preparo dos amostradores

Os amostradores foram confeccionados utilizando dispositivos comerciais para partículas (Milipore®) em formato cilíndrico com 33 mm de altura e 18 mm de raio interno (Figura 8). Como superfície coletora e impregnação do ITS, foram utilizados papéis de filtro de celulose (Whatman® N° 41) com dimensões iguais ao raio interno do amostrador (18 mm). Para possibilitar que o ar ambiente permanecesse estagnado para o transporte do ozônio de forma ordenada até a superfície coletora, foi utilizado uma barreira porosa feita em Teflon® (Millipore® de raio 20 mm e porosidade 0,5 μm) colocada a uma distância de 12 mm do papel de filtro.

Figura 8: Montagem do amostrador passivo de 3 seções composto por 1) Tampa lisa; 2) Barreira porosa de Teflon; 3) Espaçador; 4) Papel de filtro impregnado com solução de ITS, posicionada na parte inferior do amostrador; 5) Parte inferior do porta filtro; 6) Amostrador fechado.

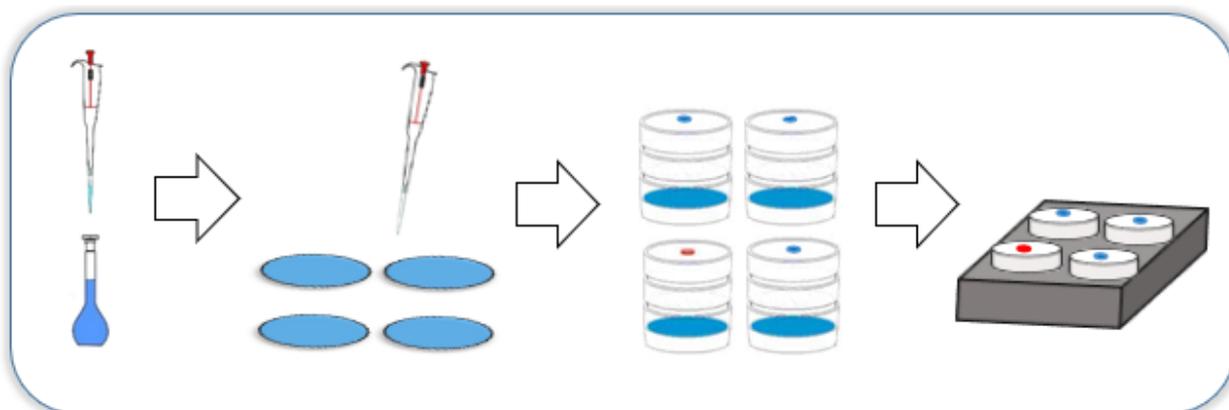


Fonte: GARCIA (2009)

Cada papel de filtro foi impregnado com 80 μL de solução estoque de ITS com concentração de 2,0 mmol L^{-1} e inseridos na parte inferior do amostrador. Para cada ponto de amostragem são utilizados um conjunto de quatro amostradores, sendo três replicatas e um branco de campo. A utilização de um branco de campo leva em consideração a característica fotossensível do corante índigo, que pode resultar em desvios na quantificação de O_3 , além de ser possível verificar se houve contaminações durante o processo de amostragem e transporte. Os amostradores são acoplados em um suporte de apoio fabricado utilizando impressão 3D (GTmax 3D core A1) e são mantidos fechados até o momento de realização da amostragem em campo. A Figura 9

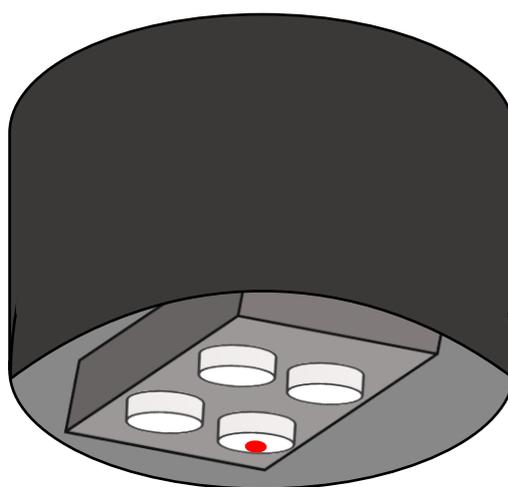
demonstra o fluxograma de preparo dos amostradores.

Figura 9: Fluxograma de preparo do amostradores



Para posicionar os amostradores em campo, o suporte foi inserido em um recipiente para proteção de chuvas e outros inconvenientes. Para minimizar a incidência de radiação solar e evitar a fotodegradação do ITS, o recipiente foi recoberto com papel alumínio. No recipiente, os amostradores são posicionados virados para baixo, mantendo a superfície coletora na parte superior (Figura 10). Durante o período de amostragem as replicatas são mantidas abertas enquanto o branco de campo permanece fechado para evitar o contato com ar ambiente e a superfície coletora.

Figura 10: Conjunto de amostradores. Recipiente adaptado contendo o suporte com três replicatas mantidas abertas durante a amostragem e um branco de campo mantido fechado.



Fonte: A Autora

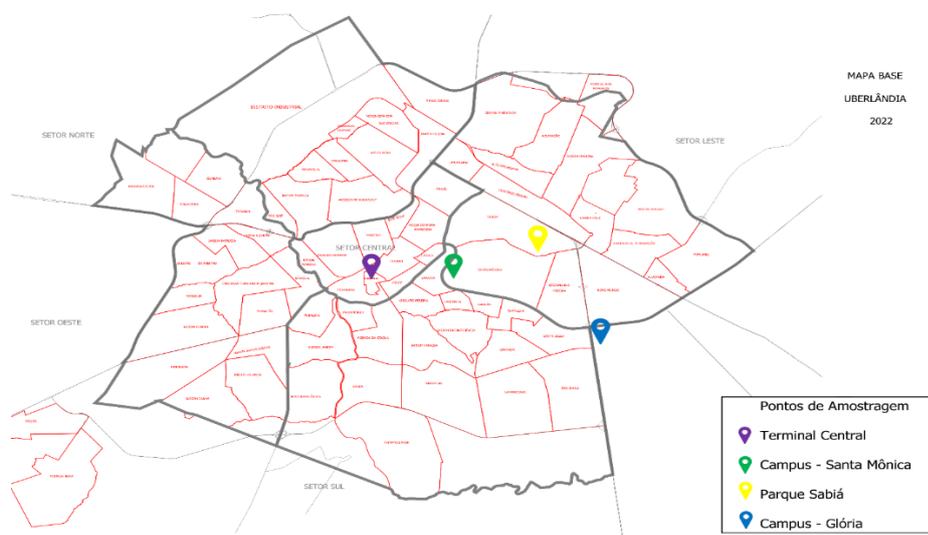
3.3.1.2. Pontos de amostragem

Para mapear as concentrações de O_3 em diferentes locais, foram realizadas campanhas de amostragem no período de abril até outubro de 2022 na cidade de Uberlândia-MG, onde não há dados relacionados a poluição atmosférica. Além disso, apresenta um crescimento populacional de forma desordenada e sem planejamento impactando diretamente na qualidade de vida da população, em particular, na qualidade do ar atmosférico.

Para avaliar a relação entre a distribuição das concentrações de O_3 na cidade e os efeitos das condições climáticas, sazonalidade e emissões antrópicas, foram selecionados quatro pontos na cidade para o posicionamento dos amostradores, conforme Figura 11.

A escolha considerou as características de cada ponto, sendo o ponto 1 no Terminal Central devido um fluxo intenso de veículos. O ponto 2 localizado no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), uma região com fluxo moderado de pessoas e próximo a bairros residenciais. O ponto 3 dentro do Parque do Sabiá, localizado em uma região urbana com tráfego moderado de veículos e com grande área verde ao redor e o ponto 4 o Campus Glória da UFU, que foi considerado como ponto de *background* por ser uma região mais afastada do centro urbano e de possíveis fontes antropogênicas de poluição.

Figura 11: Mapa com os pontos na cidade de Uberlândia onde foram realizadas as campanhas de amostragens.



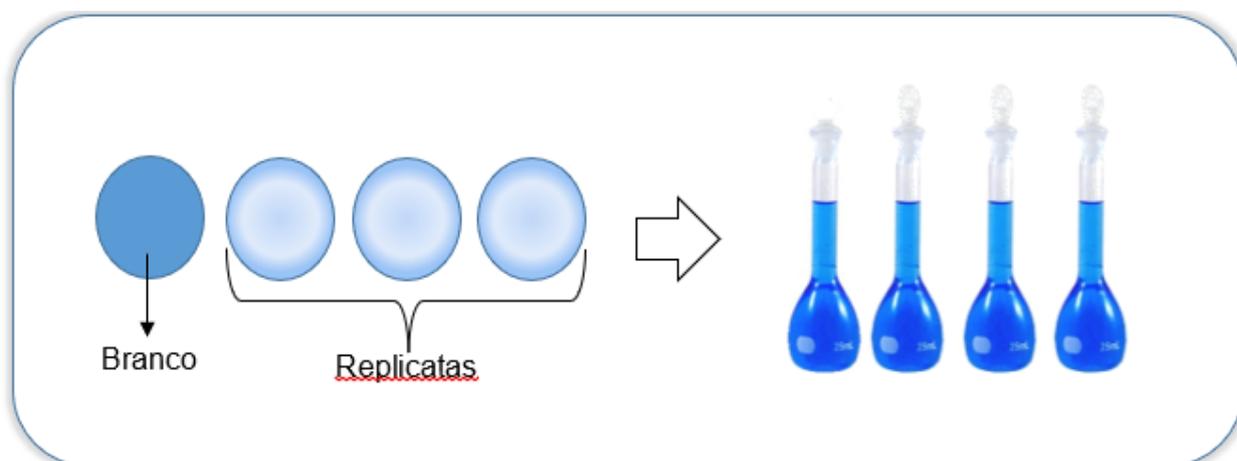
Fonte: A Autora

A referência para o monitoramento de O_3 com base nas recomendações de órgãos de controle ambiental é uma média diária de 8 horas. O conjunto de amostradores foram fixados em cada ponto e mantidos pelo período recomendado, sendo o horário iniciado a partir do momento em que é feito a retirada das tampas de cada replicata após a fixação do recipiente de amostragem. O início das amostragens ocorria em torno das 9 horas da manhã.

3.3.1.3. Tratamento dos amostradores e dos dados

Após o período de amostragem, todos os amostradores foram tampados e transportados para o laboratório onde iniciou-se a etapa de tratamento de amostras, que consiste na extração/ressolubilização do índigo remanescente em cada filtro com água destilada diretamente em balões volumétricos de 10,0 mL (Figura 12). As etapas de resolubilização foram aplicadas aos quatro conjuntos de amostradores. Posteriormente, a absorbância de cada solução foi medida em comprimento de onda de 600 nm utilizando espectrofotômetro Shimadizu UV-1601.

Figura 12: Ressolubilização de ITS remanescente. Soluções de índigo remanescentes após resolubilização em balões volumétricos.



3.3.1.4. Avaliação da recuperação no processo de resolubilização

Foi avaliada a etapa de resolubilização da solução de ITS de forma a verificar se o corante presente no papel de filtro é transferido com eficiência para o balão volumétrico. Para isso, cinco papéis de filtro foram impregnados com 80 μL de solução de índigo de concentração $0,016 \text{ mmol L}^{-1}$. Em seguida, foram realizadas o procedimento

de ressolubilização do corante em um balão volumétrico de 10,0 mL e as soluções obtidas submetidas a medidas espectrométricas.

Por fim, foram calculados os números de mols de cada solução utilizando a equação da reta da curva analítica de ITS e os valores obtidos foram comparados com concentração inicial de índigo utilizado (0,016 mmol L⁻¹).

3.3.1.5. *Tratamento de dados*

Após as medidas de absorvância de cada solução referente ao seu respectivo amostrador, a determinação do número de mols de ITS que permaneceu no papel de filtro é realizada e, conseqüentemente, o número de mols de O₃ que reagiu com ITS é obtido. Para a determinação do número de mols de ITS, construiu-se uma curva analítica relacionando o número de mols de ITS com suas respectivas absorvâncias. Para a construção da curva foram preparadas nove soluções de ITS em concentrações diferentes em que foram submetidas as medições de absorvância no comprimento de onda de 600 nm e em quadruplicata.

Primeiramente, o número de mols de ITS remanescente de cada replicata submetida a amostragem e do branco de campo é obtido utilizando a equação obtida na construção da curva analítica. Como há uma relação equimolar de 1:1 na reação entre O₃ e o corante índigo, o número de mols de O₃ é obtido pela subtração do n° de mols de cada replicata pelo n° de mols do branco. Essa diferença determina de forma efetiva a quantidade de mols de ozônio, eliminando possíveis fontes de erros como a degradação do índigo ou outros desvios desconhecidos que possam resultar na descoloração do corante.

A concentração média de O₃ no ar atmosférico, em partes-por-bilhão, durante a amostragem pode ser obtida com base na primeira lei de difusão de Fick (equação 7), utilizando o valor previamente obtido de número de mols de O₃ (Q_A). Abaixo segue um exemplo de cálculo para obtenção da concentração média de O₃ na atmosfera considerando um período de amostragem de 8 horas em que foram obtidos os valores de absorvância de 0,244 e 0,152 para o branco de campo e de um amostrador mantido aberto, respectivamente²⁷.

a) Cálculo do n° de mols de ITS remanescente no branco:

Equação da curva analítica do ITS: $A = 6,2924 \times C_{Br} + 0,003$

Abs₆₀₀ Branco = 0,244

$$C_{Br} = 3,830 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$$

$$n_{Br} = 3,830 \times 10^{-7} \text{ mols no papel de filtro}$$

b) Cálculo do nº de mols de ITS remanescente na amostra

$$\text{Equação da curva analítica do ITS: } A = 6,2924 \times C_{Br} + 0,003$$

$$\text{Abs}_{600} \text{ Amostra} = 0,152$$

$$C_{AM} = 2,368 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$$

$$n_{AM} = 2,368 \times 10^{-7} \text{ mols no papel de filtro}$$

c) Cálculo do nº de mols de Ozônio que reagiu

nº mols de Índigo remanescente = nº de mols de ozônio que reagiu

$$Q_A = n_{Br} - n_{AM}$$

$$Q_A = 3,830 \times 10^{-7} - 2,368 \times 10^{-7}$$

$$Q_A = n_{ozônio} = 1,462 \times 10^{-7} \text{ mols}$$

d) Cálculo final da concentração de ozônio utilizando a equação deduzida da primeira lei de Fick para um período de 8 horas:

$$Q_A = \frac{D_{AB} (C_A) \pi r^2 t}{z} \rightarrow 1,462 \times 10^{-7} = \frac{0,144 (C_A) \pi 1,8^2 28800}{1,2}$$

$$C_A = 4,158 \times 10^{-12} \frac{mol}{cm^3} = 4,158 \times 10^{-9} \frac{mol}{L}$$

Considerando as condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) onde a temperatura é igual a 25°C e pressão a 1 atm, temos que o volume molar de um gás é de 24,45 L. Com base nessas informações e o número de mols obtido na etapa anterior, utilizando a regra de 3 é possível calcular o volume de O₃:

$$1 \text{ mol de O}_3 \text{ ----- } 24,45\text{L}$$

$$4,158 \times 10^{-9} \text{ mol ----- Volume de O}_3$$

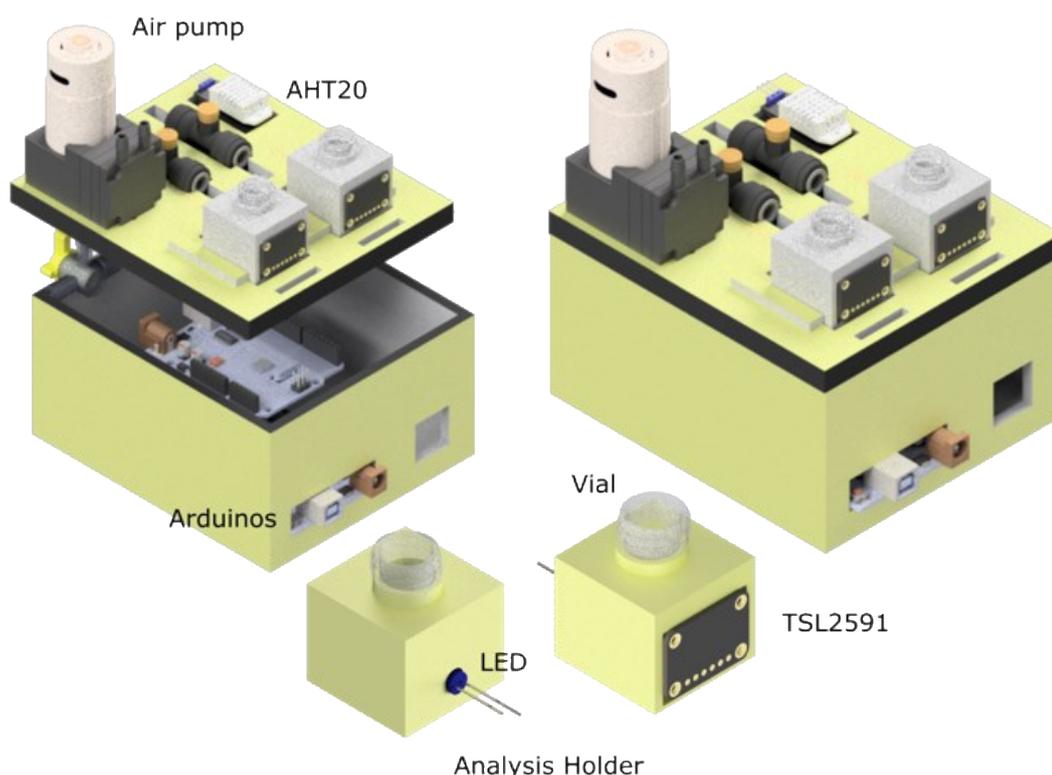
$$V_{\text{Ozônio}} = 10,2 \times 10^{-7} \text{ L} = [\text{O}_3] = 101,6 \text{ ppbv}$$

1.8 Amostragem ativa

Para a fabricação da plataforma analítica IoT utilizando a estratégia de

amostragem ativa, foi desenhado e impresso uma estrutura utilizando impressão 3D (GTmax 3D core A1). A plataforma contém suportes para frascos com reagentes específicos para cada poluente e seus respectivos sistemas de detecção, uma minibomba para sucção de ar e válvulas independentes para controle do fluxo de ar que é direcionado aos suportes para quantificação de O_3 e NO_2 . Em cada suporte foram projetadas duas aberturas, uma para posicionamento de LEDs (comprimento de onda de 590 nm para o O_3 e de 525 nm para NO_2 , nas cores laranja e verde, respectivamente) e outra abertura para o posicionamento de um sensor de luz digital (TSL2591) (Figura 13). Dessa forma, foi possível realizar a amostragem e as medidas fotométricas na mesma plataforma.

Figura 13: Modelo da plataforma *IoT* fabricada utilizando impressora 3D para amostragem ativa e quantificação de O_3 a NO_2 .



O Arduino UNO é um microcontrolador de código fonte aberto com comunicação serial, entrada USB, software livre e de fácil operação. Os dispositivos foram conectados em duas placas Arduino UNO que permitiu realizar o controle deles sem a necessidade de construção de circuitos eletrônicos e desenvolvimento de códigos de programação complexos³⁷.

1.8.1 Protocolo de análise do ar atmosférico utilizando a plataforma IoT

O protocolo de análise consiste no borbulhamento do ar atmosférico em frascos contendo 800 μL de cada reagentes (ITS e Griess-Saltzman), utilizando uma minibomba de sucção de ar mantendo um fluxo constante de 100 mL min^{-1} por 60 minutos. Um tubo de Teflon de 2 mm de diâmetro foi inserido em cada frasco para permitir que bolhas pequenas de ar fossem borbulhadas no reagente, aumentando assim sua eficiência (Figura 15).

Para obtenção dos dados de transmitância e absorbância, o sensor de luz é operado para obter a intensidade de radiação luminosa proveniente do LED que passa pelo frasco contendo os reagentes. A radiação que chega ao sensor de luz gera uma corrente elétrica analógica no sensor, que é posteriormente convertido em sinal digital por um módulo A/D do Arduino e expresso em unidades de luminosidade (LUX). O sinal digital é visualizado em tempo real por meio de um computador ou smartphone, o esquema pode ser verificado na Figura 15. O sinal de intensidade de luz é medido antes de iniciar o borbulhamento do ar na amostra, para obtenção da intensidade inicial (I_0). Em seguida, a minibomba é acionada possibilitando a amostragem do ar atmosférico em ambos os suportes com fluxo constante. Após 60 minutos de borbulhamento, a minibomba é desligada e a intensidade de luz final é medida (I). Os valores de lux obtidos são posteriormente utilizados para obter as absorbâncias iniciais e finais para cada análise, como sendo a razão logarítmica da intensidade de luz medida de uma solução em branco (I_0) e da intensidade de luz solução de índigo ou Griess-Saltzman ($\text{Abs} = \log(I_0 / I)$).

Figura 14: Plataforma IoT esquematizada

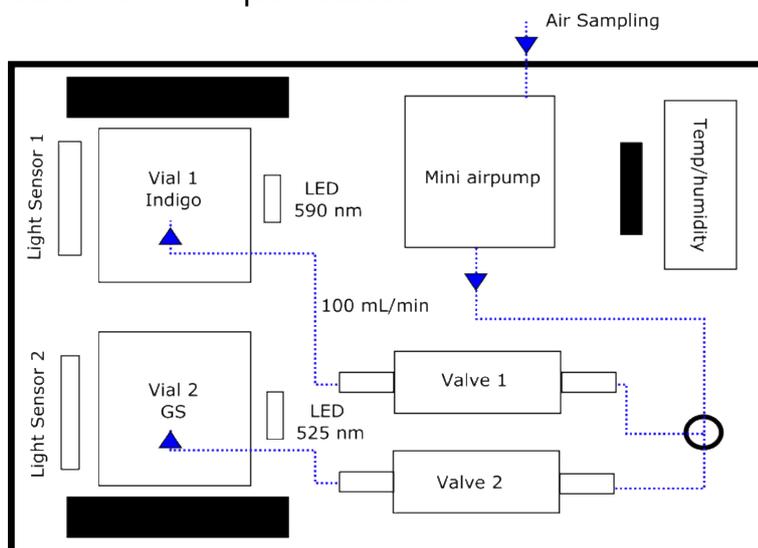
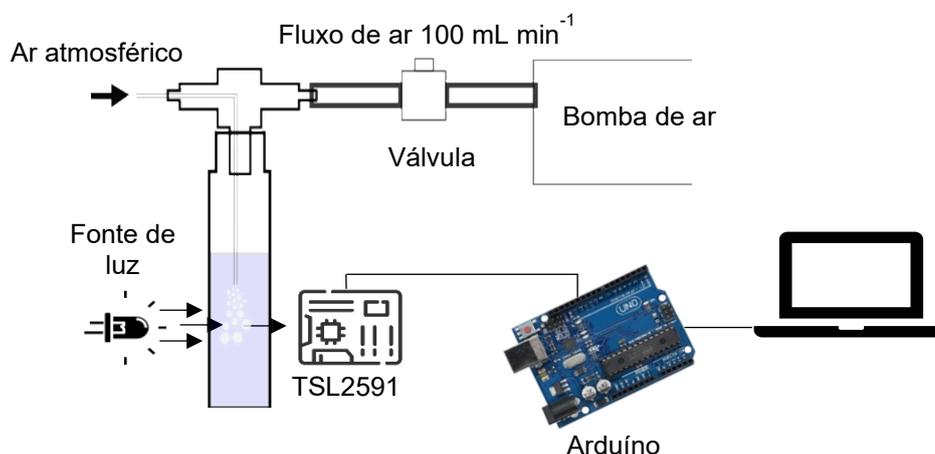


Figura 15: Esquema de amostragem do ar atmosférico utilizando estratégia de amostragem ativa; LED como fonte de luz; Sensor digital (TSL2591); Placa Arduino UNO para conversão e transmissão de dados a um notebook ou smartphone.



1.8.2 Geração de padrões gasosos para calibração

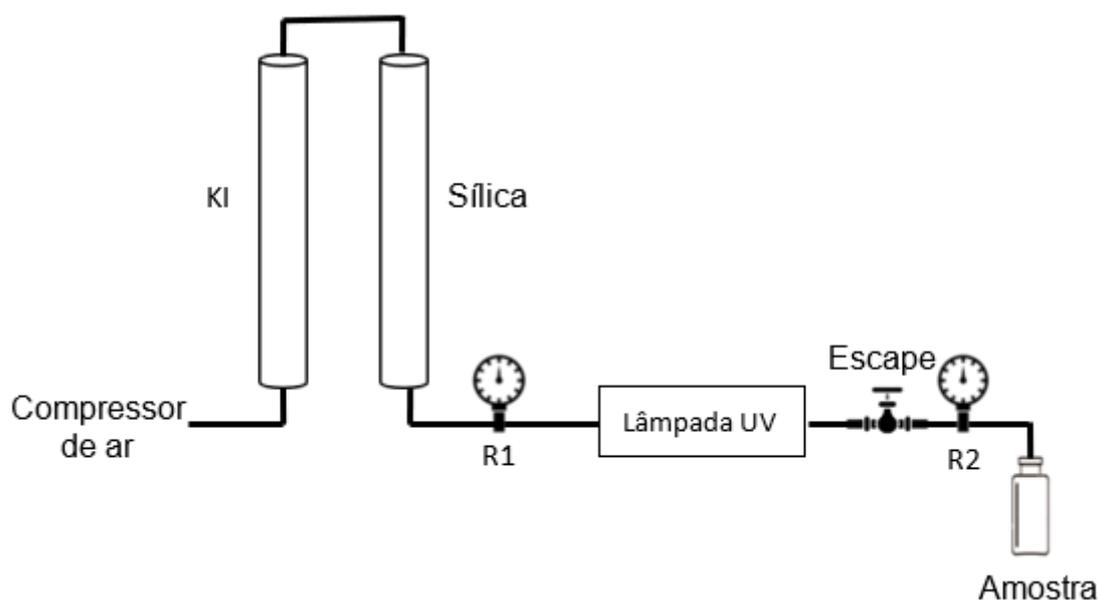
Ambos os métodos de quantificação são baseados em reações colorimétricas entre o analito gasoso e um reagente específico que resultará na diminuição ou aumento da absorvância em função da quantidade de O₃ ou dióxido de nitrogênio. A calibração e a construção da relação linear são obtidas pela relação da absorvância do produto da reação com a concentração do analito gasoso, em partes-por-bilhão (ppbv). Portanto, para se efetuar a calibração do instrumento é necessário o preparo de soluções padrão gasosas.

3.4.2.1 Padrão gasoso de ozônio

Para calibração de O₃, foi montado um sistema de ar para geração de padrão gasoso de O₃, ilustrado na Figura 16. Neste sistema, utilizou-se uma bomba para obtenção de ar comprimido, que foi posteriormente purificado pela passagem através de colunas contendo iodeto de potássio e sílica. Os fluxos de ar no sistema são controlados por rotâmetros (R1 e R2) previamente calibrados e posicionados convenientemente. O fluxo de ar purificado é controlado por R1 e passa por uma lâmpada UV do tipo germicida, que permite a geração de ozônio por meio da incidência da radiação em 185 nm. A concentração de O₃ é função do fluxo de ar que passa pela lâmpada. Os fluxos de ar foram variados de 50 a 2500 mL min⁻¹. Para obtenção da concentração de O₃ resultante

de cada fluxo, foi utilizado um medidor comercial de ozônio (modelo 49c, Thermofischer, EUA). Para a utilização do sistema de padrão gasoso nos experimentos de validação do instrumento, o rotâmetro R2 foi posicionado para descarte do excesso de fluxo de ar, já que o fluxo direcionado para o amostrador deverá ser constante (100 mL/min). A amostragem de O_3 foi realizada com o borbulhamento do padrão em um frasco contendo uma solução de índigo e medidas de intensidade de luz na região de 600 nm.

Figura 16: Sistema de ar montado para geração de padrão gasoso com diferentes concentrações de O_3 .



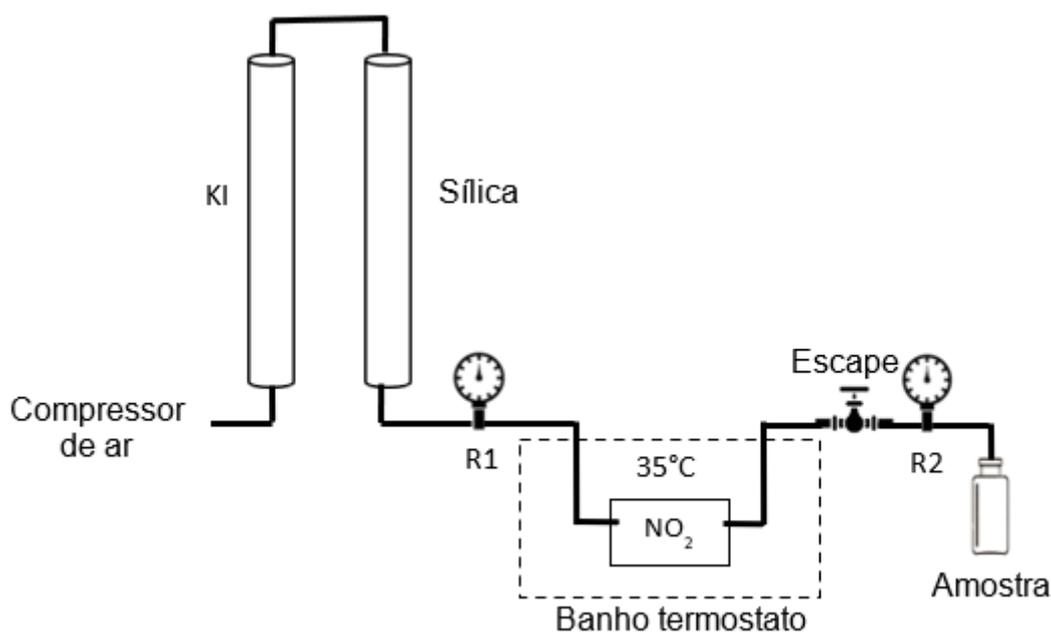
3.4.2.2 Padrão gasoso de dióxido de nitrogênio

Para calibração de dióxido de nitrogênio foi utilizado um sistema para geração de padrão de NO_2 semelhante ao utilizado para O_3 . Porém, foi selecionado o método de permeação, que consiste na utilização de tubos com emissão do analito de interesse para fase gasosa em taxas constantes se mantidos a temperatura controlada. Neste sistema, o ar purificado e com fluxo controlado por R1 foi direcionado para a câmara de permeação localizada em um banho termostatizado contendo o tubo de permeação de NO_2 com taxa de permeação de $85,21 \text{ ng min}^{-1}$ (Figura 17) mantido a 35°C . Para o preparo de diferentes concentrações de NO_2 , o fluxo de ar é variado utilizando R1 entre 10 e 2000 mL min^{-1} . Para a utilização do sistema de padrão gasoso nos experimentos de validação do instrumento, o rotâmetro R2 foi posicionado para descarte do excesso

de fluxo de ar, já que o fluxo direcionado para o amostrador deverá ser constante (100 mL/min).

A amostragem de NO_2 foi realizada pelo borbulhamento do ar padrão em uma solução de Griess-Saltzman com leituras espectrofotométricas no comprimento de onda de 590 nm.

Figura 17: Sistema de ar montado para geração de padrão gasoso com diferentes concentrações de NO_2



1.8.3 Otimização da plataforma

3.4.3.1 Fluxo de ar e tempo de amostragem

Para avaliar o fluxo de ar de borbulhamento no frasco contendo o reagente sem que haja perda considerável do volume que pode influenciar no sinal analítico, foram realizados experimentos utilizando um volume de 800 μL de solução de ITS com concentração de 0,5 mmol L^{-1} e padrão gasoso de O_3 de 70 ppbv. O experimento consistiu em variar o fluxo de borbulhamento entre 25 a 100 mL min^{-1} com o tempo de amostragem de 30 minutos e, posteriormente, medição do sinal analítico obtido após o borbulhamento em cada fluxo.

Além do fluxo, a influência do tempo de borbulhamento também foi avaliada. Para este experimento, foram utilizados 70 ppbv e 50 ppbv de O_3 e NO_2 respectivamente, mantendo um fluxo de ar constante de 100 mL min^{-1} . O ar foi borbulhado nos frascos

contendo 800 μL de cada reagente por 60 minutos. As absorvâncias das soluções foram medidas a cada 15 minutos e o sinal analítico foi calculado subtraindo-as da respectiva absorvância inicial e final.

3.4.3.2 *Evaporação do solvente*

O seguinte procedimento foi utilizado para avaliar o efeito da evaporação do solvente: Um frasco foi preenchido com 1000 μL da solução de ITS na concentração de 0,05 mmol L^{-1} , acionou-se o compressor de ar fazendo com que ar fosse direcionado por uma coluna com KI para eliminar a possível presença de O_3 , e em seguida iniciou-se o borbulhamento, por cerca de 60 minutos com o fluxo de ar variando entre 20 a 100 mL min^{-1} . Essa etapa é considerada como borbulhamento zero, onde não há presença de O_3 .

Para avaliar as perdas no volume do solvente foram pesadas as massas do frasco antes e após o borbulhamento de ar em balança com sensibilidade de 0,1 mg. O volume evaporado foi calculado considerando a densidade da água de 0,997 kg m^{-3} .

De forma complementar, as absorvâncias antes e depois do borbulhamento zero foram medidas para verificar o efeito da evaporação do solvente na absorvância final. O mesmo procedimento foi realizado utilizando o reagente de Griess-Saltzman.

1.8.4 Aplicação da plataforma para monitoramento da qualidade do ar.

A plataforma analítica foi utilizada para monitorar as concentrações de O_3 e NO_2 na atmosfera urbana de duas cidades brasileiras. Uma delas foi a cidade de Araraquara, localizada no estado de São Paulo a 270 km da capital e com população aproximada de 240.000 habitantes. A cidade conta com uma estação de monitoramento da qualidade do ar ativa, controlada pela Agência Paulista de Proteção Ambiental (CETESB) que fornece dados horários de poluentes atmosféricos, incluindo O_3 e NO_2 . Logo, o monitoramento utilizando a plataforma foi realizado próxima à estação da CETESB (21°7802.60" S, 48°1805.82" W), possibilitando a comparação dos dados obtidos pela plataforma com os dados obtidos dos instrumentos oficiais.

A amostragem teve início às 14h de uma segunda-feira e o procedimento de análise foi realizado continuamente após o pôr do sol (21h). Nenhuma fonte de alimentação externa foi necessária, pois foi utilizada uma bateria portátil que permitiu 12 horas de operação contínua sem recarga. Além disso, foi feito o uso de um painel solar mantido sob a luz do sol para manter a bateria carregada. Os dados gerados foram

transmitidos para o notebook via cabo USB e armazenados para posterior processamento de dados e obtenção das concentrações de cada poluente.

O outro local onde foi realizado o monitoramento foi na cidade de Uberlândia no estado de Minas Gerais que possui uma população estimada de aproximadamente 750.000 e não realiza nenhum controle ou monitoramento de poluição atmosférica. A plataforma foi posicionada no centro urbano da cidade (18°9'1031.8" S, 48°27'055.4" E) e a amostragem iniciou às 08h com término às 20h.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.9 Amostragem passiva

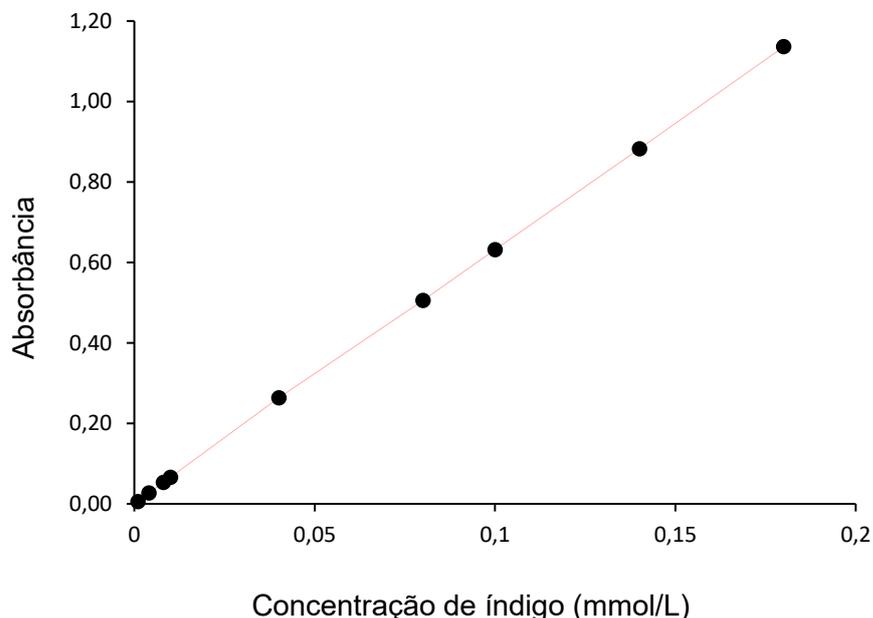
1.9.1 Curva analítica do índigo

Para se calcular o número de mols de índigo e, conseqüentemente, o número de mols de ozônio utilizando o método da amostragem passiva, inicialmente foi obtida a relação entre absorvância em 600 nm e diferentes concentrações de índigo (ITS). A curva analítica foi traçada com limites de concentração inferior de 0,001 mmol L⁻¹ e superior de 0,180 mmol L⁻¹ de ITS. Os dados para a construção da curva de calibração estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados para a construção da curva analítica do ITS.

Solução	Concentração (mmol/L)	Abs₆₀₀	Abs₆₀₀ média	DPR
1	0,001	0,0054 0,0050 0,0057 0,0054	0,0054	5,3
2	0,004	0,0264 0,0265 0,0272 0,0269	0,0268	1,3
3	0,008	0,0530 0,0531 0,0526 0,0527	0,0529	0,3
4	0,010	0,0653 0,0659 0,0664 0,0660	0,0659	0,6
5	0,040	0,2625 0,2631 0,2639 0,2631	0,2632	0,2
6	0,080	0,5052 0,5057 0,5061 0,5063	0,5058	0,0
7	0,100	0,6317 0,6312 0,6313 0,6313	0,6314	0,04
8	0,140	0,8823 0,8823 0,8818 0,8818	0,8821	0,03
9	0,180	1,1359 1,1359 1,1359 1,1359	1,1359	0

Figura 18: Curva analítica do ITS



As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro convencional de bancada. A curva de calibração apresentou coeficiente de determinação R^2 igual a 0,9999 e equação da reta representada por $y = 6,3x + 0,003$.

1.9.2 Avaliação da recuperação no processo de extração/ressolubilização

Para se garantir que o índigo impregnado no papel fosse transferido com eficiência adequada para o balão volumétrico para, posteriormente, realizar as medidas de absorbância, o processo de extração/ressolubilização foi avaliado em termos de porcentagem de recuperação. O procedimento adotado está descrito na seção 3.3.1.4. A porcentagem foi obtida relacionando o número de mols impregnados inicialmente e o número de mols encontrados após o procedimento de extração/ressolubilização. Os resultados da avaliação estão apresentados na Tabela 5. O valor final de recuperação foi de $123 \pm 11\%$. Comparado com outras possíveis fontes de erros do método de amostragem passiva, esse valor pode ser considerado satisfatório.

Tabela 5: Resultados do teste de ressolubilização.

Replicata	Concentração de ITS impregnada (mmol L ⁻¹)	Concentração de ITS recuperada (mmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	0,016	0,020	126
2	0,016	0,021	131
3	0,016	0,017	103
4	0,016	0,021	130
5	0,016	0,020	125

1.9.3 Mapeamento e monitoramento de ozônio na cidade de Uberlândia

Conforme mencionado na seção 3.3.1.2, os amostradores foram montados e posicionados em diferentes pontos na cidade de Uberlândia. Buscou-se posicionar os amostradores em locais sem a presença de barreiras de ventos, tais como prédios e outras construções.

A altura em que os amostradores foram posicionados foi aproximadamente 1,5 metros. Após o período de 8 horas, eles foram recolhidos e levados ao laboratório para posterior tratamento e obtenção da concentração de O₃.

As amostragens foram realizadas em dias aleatórios em diferentes épocas do ano de 2022, abrangendo os meses de abril a outubro. Estes meses foram escolhidos pois representam diferentes características climáticas, como o outono, inverno e início da primavera.

Os resultados de concentração média de ozônio encontrados para dia e local de amostragem estão dispostos na Tabela 6 e plotados em gráficos na Figura 19 e para facilitar a visualização são apresentados gráficos separados dos valores de cada ponto de amostragem nas Figuras de 20 a 23.

Tabela 6: Resultados do monitoramento de O₃ troposférico na cidade de Uberlândia. Concentração média de O₃ entre as replicatas de cada amostragem.

Data da amostragem	Concentração de O ₃ em ppbv ± erro			
	Campus Santa Mônica	Campus Glória	Parque Sabiá	Terminal Central
07/04/2022	81,3 ± 4,7	81,0 ± 6,9	77,6 ± 8,6	35,5 ± 16,5
20/05/2022	27,6 ± 1,3	29,7 ± 1,8	13,3 ± 3,7	11,2 ± 2,1
13/06/2022	32,7 ± 0,9	28,0 ± 1,7	27,6 ± 1,3	29,4 ± 1,2
12/07/2022	15,9 ± 1,7	19,7 ± 0,6	15,6 ± 1,6	6,7 ± 1,9
16/08/2022	86,0 ± 5,4	94,4 ± 1,6	62,1 ± 5,3	79,1 ± 6,0
27/09/2022	9,6 ± 3,4	8,0 ± 0,7	14,4 ± 2,5	5,0 ± 0,4
26/10/2022	87,1 ± 4,2	92,7 ± 0,7	76,9 ± 3,5	70,4 ± 6,9

Figura 19: Resultados do monitoramento de O₃ troposférico na cidade de Uberlândia

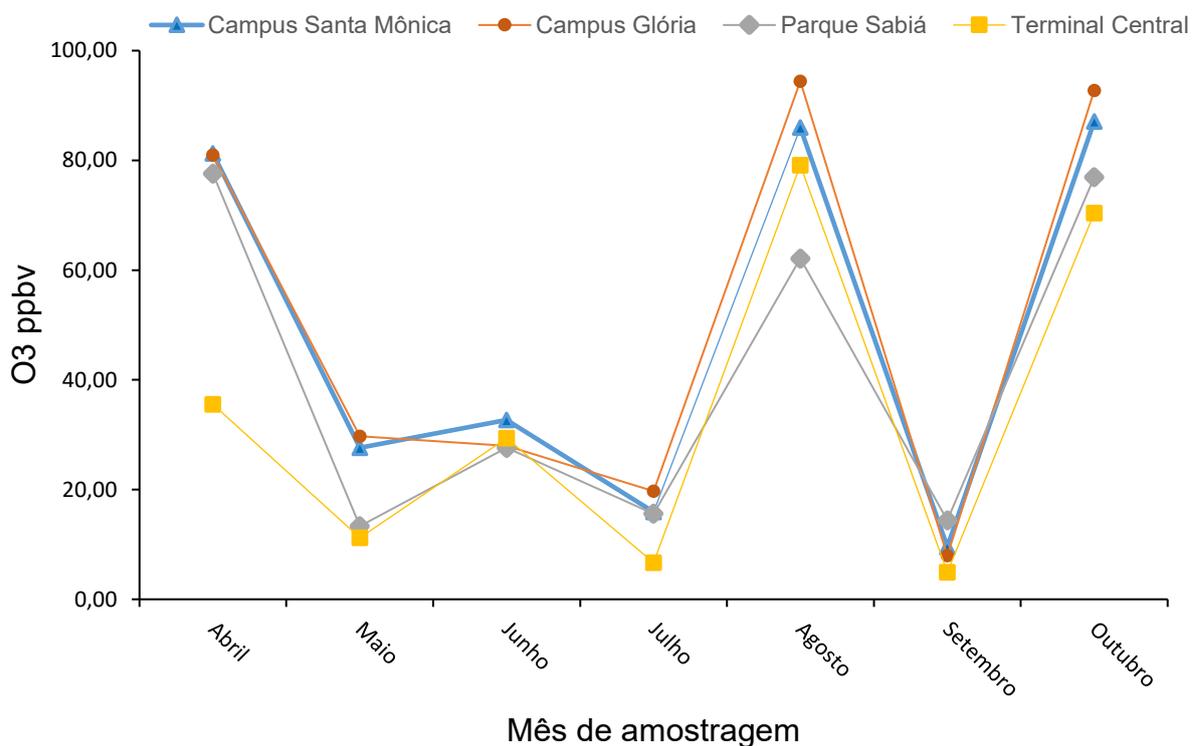


Figura 20: Resultados individuais da concentração de O₃ no ponto de amostragem Campus Santa Mônica

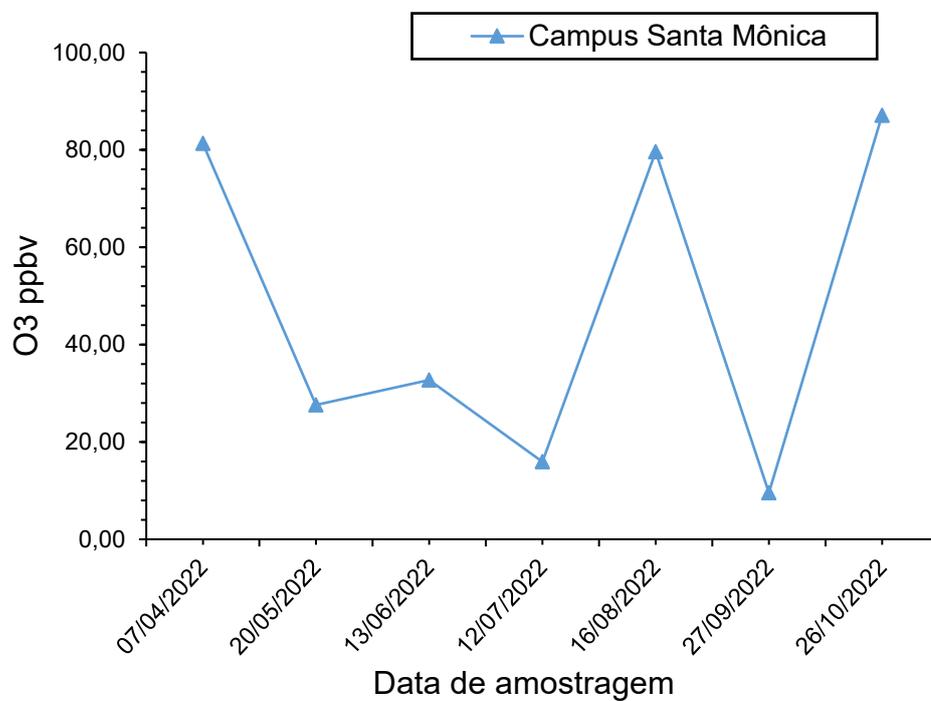


Figura 21: Resultados individuais da concentração de O₃ no ponto de amostragem Campus Glória

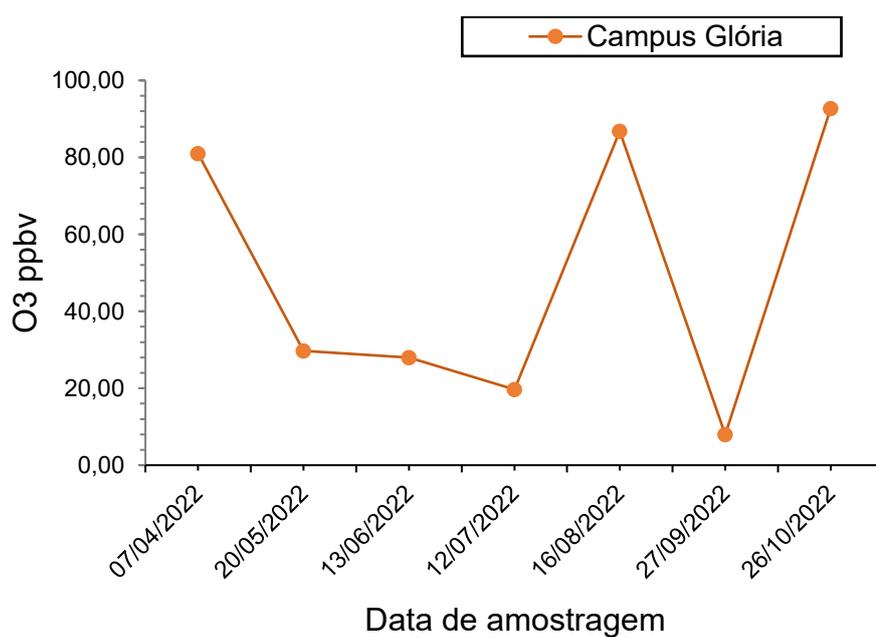


Figura 22: Resultados individuais da concentração de O₃ no ponto de amostragem Parque Sabiá

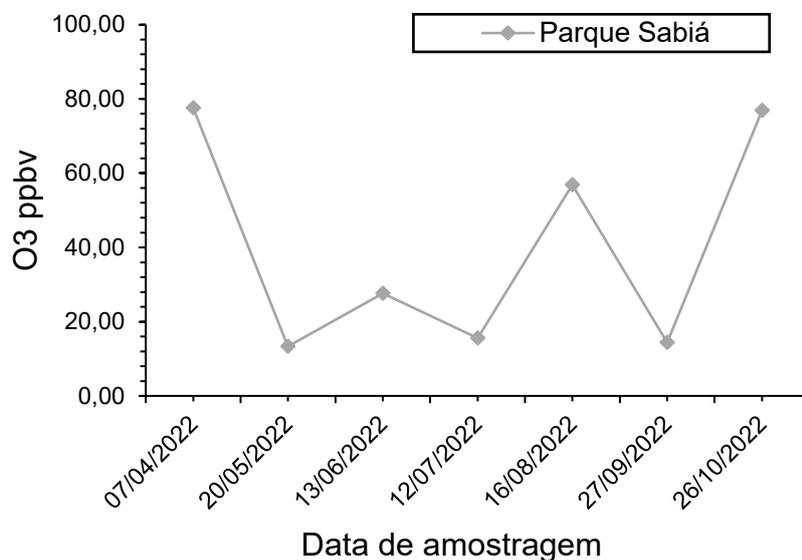
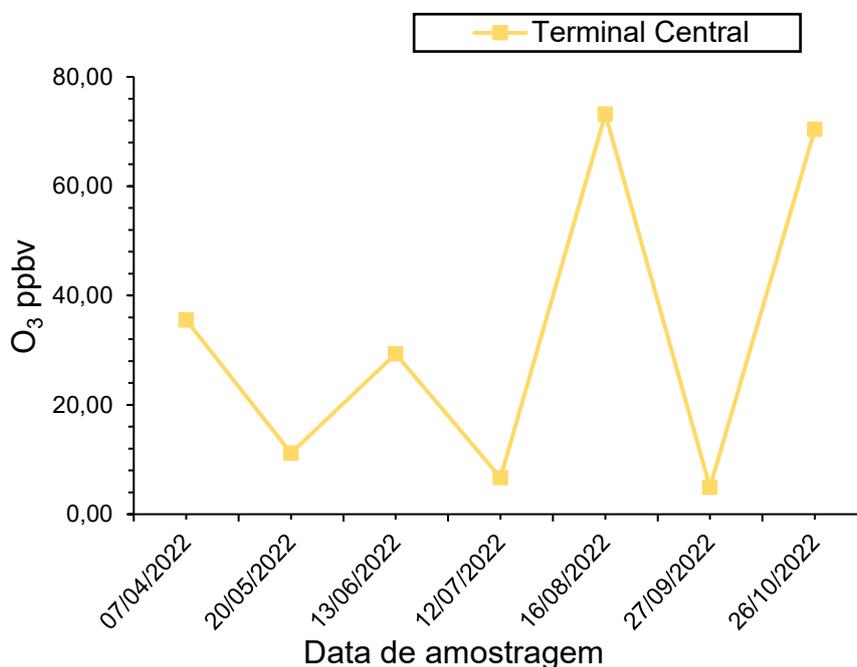


Figura 23: Resultados individuais da concentração de O₃ no ponto de amostragem Terminal Central



A partir dos resultados obtidos da concentração de O₃ nos dias de amostragem, pode-se estruturar algumas explicações a partir da característica de cada ponto de amostragem e da época do ano. Um fato importante e que chama a atenção é que os valores encontrados de O₃ são superiores ao recomendado pelos principais órgãos de

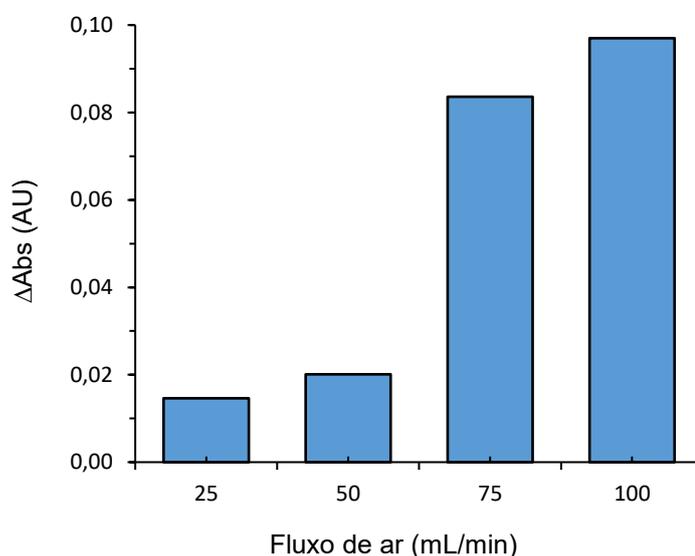
monitoramento da qualidade do ar (70 ppbv) em pelo menos 3 dias de amostragem. Este fato é preocupante e torna ainda mais importante a necessidade do monitoramento dos poluentes atmosféricos em cidades de médio e grande porte, como no caso de Uberlândia (>700 mil habitantes). Os resultados demonstraram que, via de regra, as concentrações de ozônio obtidas ao longo da campanha foram menores na região central (Terminal Central). Este ponto é caracterizado pelo tráfego intenso de veículos, havendo maior emissão de poluentes primários precursores de formação do O_3 e também responsáveis por seu consumo quase que imediato (equação 6). Considerando que o consumo de O_3 acontece de forma mais rápida que sua formação, pode-se atribuir a baixa concentração encontrada no Terminal Central devido a presença de grandes quantidades de NO na região que consomem rapidamente o O_3 formado. Além disso, por ser um poluente secundário, sua formação pode ocorrer em locais distantes das fontes de emissão dos precursores primários devido ao transporte destes.

Outra observação importante pode ser derivada do ponto de amostragem do Parque Sabiá. Foi observado que a concentração de O_3 ultrapassou os limites recomendados e este fato pode ser explicado devido a extensa área verde ao redor do parque em que nos dias de maior temperatura e incidência de radiação solar favorecem a emissão de COVs podendo afetar as reações fotoquímicas e contribuir para uma maior formação de O_3 . Além disso, o parque é localizado em uma região de tráfego intenso de veículos leves e pesados, estando entre uma avenida de tráfego moderado e uma rodovia. Portanto, é também uma fonte importante de NO_2 e NO, precursores de O_3 .

Ademais, o perfil de variação da concentração de O_3 durante a campanha de amostragem é muito semelhante em todos os pontos em que foi realizado o monitoramento. Para compreender essa tendência é necessário avaliar os parâmetros climáticos que influenciam na formação do O_3 . As figuras de 24 a 30 demonstram o comportamento da concentração de O_3 nos 4 pontos de amostragem durante a campanha (a coloração central dos pontos é relacionada com a escala de concentração de O_3 em ppbv) em relação aos parâmetros de temperatura e umidade relativa.

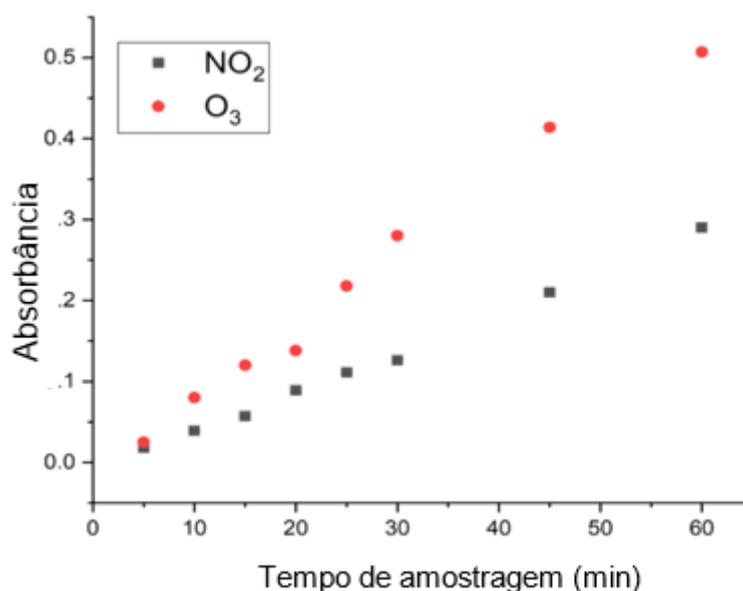
de 25 a 100 mL min⁻¹, verificou-se que o sinal analítico (Absorbância Inicial – Absorbância Final) aumentou com o fluxo de ar (Figura 31), ou seja, um maior número de moléculas chega ao amostrador, indicando que um fluxo de ar de 100 mL min⁻¹ proporciona maior eficiência na captura do analito gasoso. É importante ressaltar que todos os fluxos foram avaliados com concentrações constantes de O₃ de 70 ppbv. Embora fluxos de ar maiores possam aumentar a eficiência da captura, foi verificado que fluxos de ar superiores a 100 mL min⁻¹ resultam no derramamento da solução reagente do frasco.

Figura 31: Efeito do fluxo de ar de amostragem.



Outro parâmetro importante avaliado foi a evolução do sinal analítico em função do tempo de amostragem utilizando padrão gasoso de concentração constante. Foi verificado que houve um aumento do sinal analítico com o decorrer do tempo, conforme mostrado na Figura 32. Demonstrando que o tempo de amostragem de 60 minutos pode ser usado sem perda de eficiência na captura dos analitos, com isso, é possível atender o tempo de amostragem estipulado pelos órgãos ambientais.

Figura 32: Avaliação do efeito do tempo de amostragem no sinal analítico para determinação de O₃ e NO₂. Vazão de amostragem 100 mL min⁻¹.



Embora tenha sido demonstrado que o aumento do fluxo e tempo de borbulhamento resulta no aumento do sinal analítico, existe outro fator que pode contribuir opostamente ao sinal gerado pela reação colorimétrica. Ao borbulhar ar em uma solução ocorre a evaporação do solvente. Este fato pode ser particularmente mais problemático no caso da determinação de O₃, pois o sinal analítico medido é função da diminuição da absorbância do ITS. Com a evaporação do solvente, ocorre a “concentração” da solução de ITS e, conseqüentemente, o aumento da absorbância. Portanto, deve-se avaliar o efeito da evaporação do solvente para maximizar o contato entre analito e solução coletora sem perdas relativas a evaporação. Na avaliação do efeito de evaporação do solvente com fluxo de ar de 100 mL min⁻¹, foi encontrado uma perda de volume que representou 3,3% do volume inicial de 1000 µL do reagente. Esta perda não foi considerada significativa para um tempo de amostragem de 60 minutos em comparação com outras fontes de erros.

Em contrapartida, foi observado um aumento de absorbância de 9.1 ± 1.1 mAU (n=5) indicando que a evaporação do solvente afeta a absorbância da solução de índigo quando há o borbulhamento de ar sem a presença de O₃. Com isso, foi necessário a realização de correção do valor considerado um sinal do branco, necessitando ser subtraído da absorbância final obtida na determinação de ozônio por meio da seguinte equação 8.

$$Abs_{Ozônio} = \left(\log \frac{I_0}{I_F} - \log \frac{I_0}{I_i} \right) - 0.009 \quad (8)$$

Onde I_0 = intensidade luminosa de um branco (água); I_F = intensidade de luz da solução de índigo após a amostragem de ar e I_i = intensidade de luz da solução de índigo antes da amostragem de ar.

Em relação a influência da evaporação do solvente para a quantificação de dióxido de nitrogênio, nenhuma variação de absorvância foi observada após 1 hora de borbulhamento de ar sem NO_2 . Esse fato era esperado devido ao reagente ser inicialmente incolor. Portanto, o sinal analítico para a determinação de NO_2 continua sendo a absorvância medida após o tempo de amostragem conforme descrito no protocolo de análise item 3.4.1.

Portanto, as condições otimizadas para amostragem ativa foram: fluxo de amostragem de 100 mL/min e tempo de amostragem de 60 minutos.

1.10.2 Avaliação do desempenho da plataforma analítica

As condições otimizadas de fluxo e tempo de amostragem foram utilizadas para realização da calibração dos métodos de determinação de O_3 e NO_2 com soluções padrão dos gases e medidas realizadas utilizando o sistema LED/sensor de luz. As relações lineares entre sinal analítico e concentração para os gases O_3 e NO_2 foram avaliadas em intervalos diferentes. Em ambos os casos, o menor valor de concentração está abaixo do limite máximo recomendado tanto pela EPA quanto pela OMS.

Os limites de detecção foram calculados pela equação que relaciona o desvio padrão do branco ($n=5$) e o coeficiente angular da curva de calibração ($LD = 3,3 \times s_D / b$) Os valores obtidos foram de 5 ppbv para O_3 e 1 ppbv para NO_2 . A repetibilidade foi obtida como o desvio padrão relativo de cinco análises de 70 e 50 ppbv de O_3 e NO_2 , respectivamente. Os resultados da validação e as condições otimizadas estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros analíticos e condições otimizadas da plataforma analítica para quantificação de O₃ e NO₂

	O ₃	NO ₂
Faixa linear	40 - 130 ppbv	3 - 200 ppbv
Equação	Abs = 0.006[O ₃] – 0.0151	Abs = 0.025[NO ₂] + 0.0092
R ²	0.991	0.994
Limite de detecção	5 ppbv	1 ppbv
Repetibilidade (RSD)	2.7% (70 ppbv)	2.2% (50 ppbv)
Tempo de amostragem	60 minutos	
Fluxo de ar (borbulhamento)	100 mL min ⁻¹	
Volume do reagente	800 µL	

1.10.3 Avaliação da plataforma para monitoramento da qualidade do ar

Conforme mencionado na seção de materiais e métodos, a plataforma analítica otimizada foi aplicada para o monitoramento de NO₂ e O₃ nas cidades de Uberlândia-MG e Araraquara-SP. Os resultados do monitoramento do ar realizado na cidade de Araraquara – SP estão dispostos nas Figuras 33 e 34 e na Tabela 8 onde é feito uma comparação dos dados obtidos utilizando a plataforma *IoT* com os dados fornecidos pela estação de qualidade do ar da CETESB.

Figura 33: Resultado do monitoramento de O₃ em Araraquara

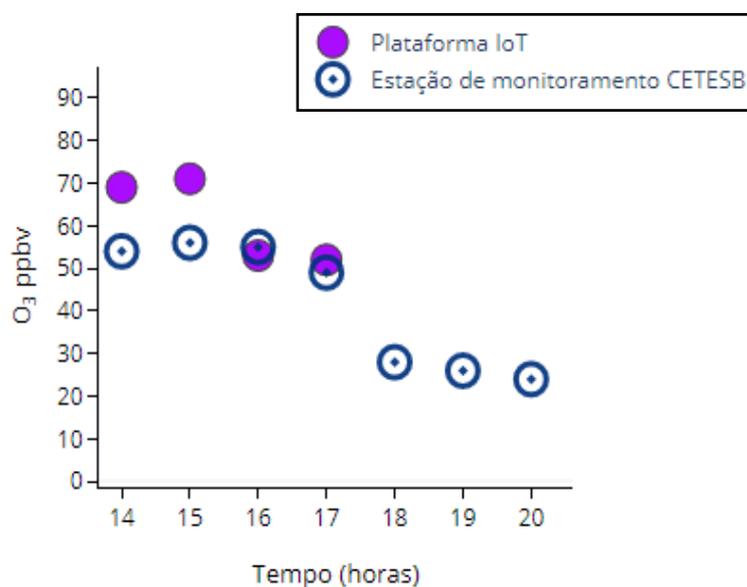


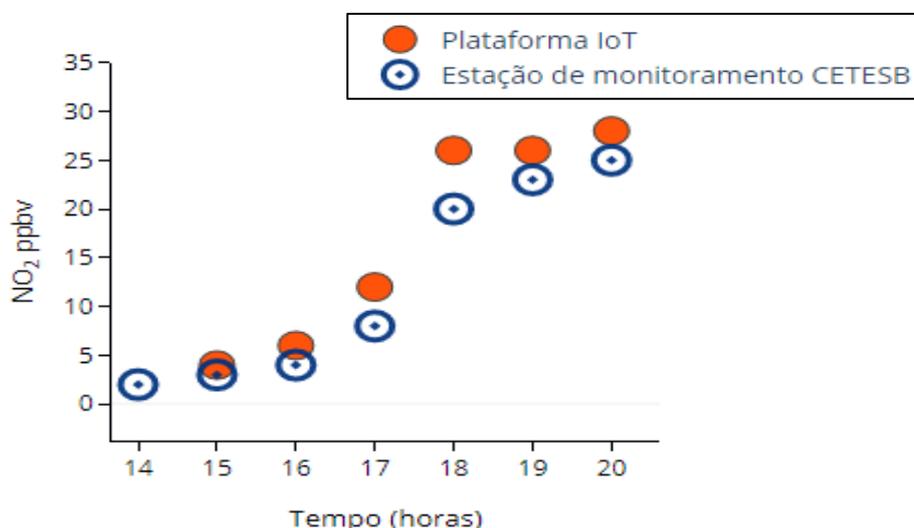
Figura 34: Resultado do monitoramento de NO₂ em Araraquara

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto e a estação oficial de qualidade do ar (CETESB).

Horário	O ₃ plataforma IoT (ppbv)	O ₃ Estação CETESB (ppbv)	NO ₂ plataforma IoT (ppbv)	NO ₂ Estação CETESB (ppbv)	Temp (°C) e Umidade Relativa (%)
14 - 15	69	54	<LQ	2	27 / 30
15 - 16	71	56	4	3	27 / 27
16 - 17	53	55	6	4	27 / 27
17 - 18	52	49	12	8	27 / 27
18 - 19	<LQ	28	26	20	26 / 30
19 - 20	<LQ	26	26	23	24 / 34
20 - 21	<LQ	24	28	25	23 / 37

Os valores obtidos para ambos os poluentes revelaram boa concordância com os dados fornecidos pela CETESB que faz utilização de instrumentos indicados pela legislação. A aplicação do teste t pareado demonstrou que os resultados obtidos são estatisticamente semelhantes ao nível de confiança de 95%.

Os dados obtidos do monitoramento realizado na cidade de Uberlândia – MG estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos pela plataforma *IoT* no monitoramento de O₃ e NO₂ na cidade de Uberlândia

Horário	O ₃ (ppbv)	NO ₂ (ppbv)	Temp (°C) e Umidade Relativa (%)
8 – 9	<LQ	14	17 / 59
9 – 10	<LQ	2	17 / 59
10 – 11	<LQ	3	18 / 55
11 – 12	<LQ	5	20 / 52
12 – 13	47	<LQ	22 / 46
13 – 14	41	<LQ	24 / 44
14 – 15	40	<LQ	25 / 38
15 – 16	42	<LQ	26 / 31
16 – 17	<LQ	6	26 / 31
17 – 18	<LQ	22	26 / 34
18 – 19	<LQ	33	26 / 34
20 - 21	<LQ	59	26 / 31

Embora não tenha sido possível realizar comparações com dados oficiais, os valores obtidos têm relação com o comportamento de uma atmosfera urbana, podendo ser relacionado com o processo de formação e consumo do O₃ troposférico durante o dia. Demonstram também que em áreas em que há uma maior emissão de gases precursores há um consumo rápido do O₃ formado, fazendo com que os níveis encontrados sejam muito baixos ficando abaixo do limite de quantificação.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram utilizadas duas estratégias para o monitoramento de poluentes atmosféricos no ar de cidades urbanas. A primeira estratégia utilizou a técnica de amostragem passiva e reação colorimétrica com o corante índigo para monitorar as concentrações de O₃ em diversos locais da cidade de Uberlândia durante 8 meses. A metodologia demonstrou ser prática, de fácil construção e manuseio com viabilidade de construção de redes de monitoramento simultâneo na cidade para avaliação da qualidade do ar.

O comportamento observado das concentrações de O₃ em relação aos parâmetros meteorológicos demonstraram uma certa tendência no decorrer das campanhas e nos pontos amostrados, porém uma análise efetiva envolve um tempo de campanha mais longo, avaliação de condições ambientais incluindo outros parâmetros meteorológicos e avaliação da concentração dos seus precursores (NO₂) no local amostrado, afim de determinar os fatores que podem estar influenciando no aumento e

diminuição das taxas de O₃ troposférico.

A segunda estratégia desenvolvida foi a fabricação de uma plataforma analítica para monitoramento dos poluentes O₃ e NO₂ utilizando reações colorimétricas e amostragem ativa. As condições otimizadas permitiram a aplicação da plataforma na determinação de O₃ e NO₃ na atmosfera de Uberlândia e Araraquara.

A plataforma demonstrou ter um alto potencial para monitoramento dos níveis de poluentes atmosféricos da atmosfera externa. Com isso, é possível que sua utilização seja ampliada para monitoramento em diversas áreas. No entanto, existem testes adicionais necessários para avaliação da plataforma para atingir a confiabilidade analítica desejada, como validação da metodologia e automatização da plataforma.

PERSPECTIVAS PARA O DOUTORADO

- Prosseguir com as campanhas de monitoramento de ozônio utilizando amostragem passiva nos pontos de amostragem previamente definidos.
- Iniciar campanhas de monitoramento de dióxido de nitrogênio utilizando amostragem passiva nos pontos de amostragem previamente definidos.
- Aperfeiçoar a plataforma analítica para determinação simultânea de O₃ e NO₂ utilizando amostragem ativa e construir um protótipo automatizado e com capacidade de armazenamento dos dados gerados.
- Validar a plataforma utilizando os dados da estação de monitoramento da CETESB na cidade de Araraquara/SP.
- Desenvolver e adaptar a plataforma analítica para uso em drones com objetivo de monitoramento de emissão de NO₂ em chaminés.

REFERÊNCIAS

1. DIAS, A.A.C.; ANDRADE-NETO, A. V.; MILTAO, M. S. R. *A Atmosfera Terrestre: Composicao E Estrutura*. p.30, 2007
2. ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. *Introdução à Química Ambiental*. 2a ed. Porto Alegre, Bookman, 2009
3. WALLINGTON, T. J., SEINFELD, J. H., & BARKER, J. R. *100 Years of Progress in Gas-Phase Atmospheric Chemistry Research, Meteorological Monographs*, 59, 10.1-10.52, 2009. <https://doi.org/10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-18-0008.1>
4. CARSALADE, A.M. *Interações entre mudanças climáticas globais e poluição atmosférica local: Implicações para a expansão do setor elétrico brasileiro*. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
5. BYTNEROWICZ, A.; OMASA, K.; PAOLETTI, E. *Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective*. *Environmental Pollution*, v. 147, n. 3, pp. 438-445, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.028>
6. DERISIO, J.C. *Introdução ao controle de poluição ambiental*. 4. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2012. 224 p
7. SILVA, A. F; VIEIRA, C. A. *Aspectos da poluição atmosférica: uma reflexão sobre a qualidade do ar nas cidades brasileiras*. *Ciência e Sustentabilidade – CeS*. v. 3, n. 1, p. 166-189, 2017. <https://doi.org/10.33809/2447-4606.312017166-189>
8. MANISALIDIS, I., STAVROPOULOU, E., STAVROPOULOS, A., & BEZIRTZOGLU, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. In *Frontiers in Public Health* (Vol. 8), 2020 Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
9. ADMASSU, M. AND WUBESHET, M. *Air Pollution. University of Gondar*, Lecture notes for Environmental Health Science Students, Ethiopia, 2006
10. BARBOSA, J. *Desenvolvimento De Amostrador Passivo Para Óxidos De Nitrogênio (Nox) Na Atmosfera*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, [S. l.], 2017.
11. EUROPEAN MONITORING AND EVALUATION PROGRAMME (EMEP) /EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (EEA). - EMEP/EEA “*Air Pollutant Emission Inventory Guidebook*”, 2006. Disponível em <https://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR4>. Acesso em: 28 de novembro de 2022

12. CALVERT, J. G.; ORLANDO, J. J.; STOCKWELL, W. R.; WALLINGTON, T. J. *The Mechanisms Of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*. Oxford University Press, p. 16-18. 2015. <https://doi.org/10.1093/oso/9780190233020.001.0001>
13. LATINI, G., COCCI GRIFONI, R. AND PASSERINI, G.: 'Influence of meteorological parameters on urban and suburban air pollution', in C. A. Brebbia and G. Latini (eds.), *Air Pollution IX*, WIT Press, Southampton (GB), pp. 753–762, 2002
14. SOUZA, J. B; LIMA, E.M. B. *Utilização de Modelos Matemáticos de Poluição Atmosférica na Gestão da Qualidade do Ar*. 54 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
15. WANG, T., XUE, L., BRIMBLECOMBE, P., LAM, Y. F., LI, L., & ZHANG, L. *Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects*. *Science of the Total Environment*, 575, 1582–1596, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.081>
16. FELZER, B. S., CRONIN, T., REILLY, J. M., MELILLO, J. M., & WANG, X. *Impacts of ozone on trees and crops*. *Comptes Rendus - Geoscience*, 339(11–12), 784–798, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.08.008>
17. BYTNEROWICZ, A., OMASA, K., & PAOLETTI, E. *Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective*. *Environmental Pollution*, 147(3), 438–445, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.028>
18. ARCHIBALD, A. T., NEU, J. L., ELSHORBANY, Y. F., COOPER, O. R., YOUNG, P. J., AKIYOSHI, H., COX, R. A., COYLE, M., DERWENT, R. G., DEUSHI, M., FINCO, A., FROST, G. J., GALBALLY, I. E., GEROSA, G., GRANIER, C., GRIFFITHS, P. T., HOSSAINI, R., HU, L., JÖCKEL, P. ZENG, G. *Tropospheric ozone assessment report: A critical review of changes in the tropospheric ozone burden and budget from 1850 to 2100*. In *Elementa* (Vol. 8, Issue 1), 2020. University of California Press. <https://doi.org/10.1525/elementa.2020.034>
19. ZHAO, T., MARKEYVICH, I., JANSEN, C., NOWAK, D., STECKLING-MUSCHACK, N., & HEINRICH, J. *Ozone exposure and health effects: A protocol for an umbrella review and effect-specific systematic maps*. In *BMJ Open* (Vol. 10, Issue 8). 2020. BMJ Publishing Group. <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2019-034854>
20. GBD 2019. *Risk Factors Collaborators Global burden of 87 risk factors in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019*. *Lancet*. 2020;396:1223–1249. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30752-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30752-2)

21. EBI, K. L., MCGREGOR, G. *Climate change, tropospheric ozone and particulate matter, and health impacts*. In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 116, Issue 11, pp. 1449–1455), 2008. <https://doi.org/10.1289/ehp.11463>
22. WHO. World Health Organization; statistics 2022. (<https://www.who.int/news/item/20-05-2022-world-health-statistics-2022>)
23. <https://www.epa.gov/naaqs/nitrogen-dioxide-no2-primary-air-quality-standards>
24. AFROZ, R., HASSAN, M. N., & IBRAHIM, N. A. *Review of air pollution and health impacts in Malaysia*. *Environmental Research*, 92(2), 2003. 71–77. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(02\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00059-2)
25. VORMITTAG, E. D. M. P. A. D. A., CIRQUEIRA, S. S. R., NETO, H. W., & SALDIVA, P. H. (2021). *Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil*. *Estudos Avancados*, 35(102), 7–30. <https://doi.org/10.1590/s0103-4014.2021.35102.002>
26. DA SILVA SOUSA, D.; LEAL, V.G.; DOS REIS, G.T.; DA SILVA, S.G.; CARDOSO, A.A.; DA SILVEIRA PETRUCI, J.F. *An Automated, Self-Powered, and Integrated Analytical Platform for On-Line and In Situ Air Quality Monitoring*. *Chemosensors* 2022, 10, 454. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10110454>
27. GARCIA, G. *Construção e calibração de amostrador passivo para determinação de ozônio troposférico*. Araraquara, 2009.
28. PETRUCI, J. F. DA S., BARRETO, D. N., DIAS, M. A., FELIX, E. P., & CARDOSO, A. A. (2022). Analytical methods applied for ozone gas detection: A review. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 149). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116552>
29. FÉLIX, E. P; PASSARETTI F, J.; GARCIA, G; CARDOSO, A. A. *A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air*. *Microchemical Journal* (Print), v. 99, p. 530 - 534, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.07.006>
30. LIMA, M. J. A., FELIX, E. P., & CARDOSO, A. A. *Ozone applications and implications for industry, environment, and health*. In *Quimica Nova* (Vol. 44, Issue 9, pp. 1151–1158). 2021. Sociedade Brasileira de Química. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170759>
31. BARSHAN, S., PAZIRANDEH, A., & JAHANFARNIA, G. *Measurement of ozone produced by 10 MeV electron accelerator Yazd in various currents*. *Journal of Instrumentation*, 15(1). 2020. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/15/01/P01004>
32. COELHO, C. C. DE S., FREITAS-SILVA, O., DA S. CAMPOS, R., BEZERRA, V. S., CABRAL, L. M. C. (2015). *Ozonation as post-harvest technology in*

conservation of fruits and vegetables: A review. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 19(4), 369–375. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n4p369-375>

33. MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A.. *Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio*. *Química Nova*, v. 29, n. Quím. Nova, 2006 29(2), mar. 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200029>
34. CAMPOS, V. P., CRUZ, L. P. S., GODOI, R. H. M., GODOI, A. F. L., & TAVARES, T. M. *Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas*. *Microchemical Journal*, 96(1), 132–138. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.015>
35. DE FRANÇA SOUZA, P. A., NETO, J. L. A., & CARDOSO, A. A. *A Simple Technique Based on Digital Images for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(2). 2021. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05031-4>
36. GÓRECKI, T., & NAMIENIK, J. . *Passive sampling*. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 276–291. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7)
37. GARCIA, G., ALLEN, A. G., & CARDOSO, A. A. *A new and simple visual technique based on indigo dye for determination of ozone in ambient air*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(2). 2014. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1836-2>
38. KAMOGAWA, M. Y., & CORREIA MIRANDA, J. *Uso De Hardware De Código Fonte Aberto “Arduino” Para Acionamento De Dispositivo Solenoide Em Sistemas De Análises Em Fluxo*. In *Quim. Nova* (Vol. 36, Issue 8). 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800023>