

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de pós-graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento e aplicação de sensores ópticos miniaturizados para
análise de gases e voláteis em amostras ambientais, alimentícias e biológicas**

Diandra Nunes Barreto

Uberlândia,
2024

Diandra Nunes Barreto

Desenvolvimento e aplicação de sensores ópticos miniaturizados para análise de gases e voláteis em amostras ambientais, alimentícias e biológicas

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Uberlândia,
2024

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

B273 Barreto, Diandra Nunes, 1989-
2024 DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS
MINIATURIZADOS PARA ANÁLISE DE GASES E VOLÁTEIS EM
AMOSTRAS AMBIENTAIS, ALIMENTÍCIAS E BIOLÓGICAS [recurso
eletrônico] / Diandra Nunes Barreto. - 2024.

Orientadora: João Flávio Da Silveira Petrucci.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.642>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

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:	Tese de Doutorado Acadêmico, 162, PPGQUI				
Data:	Trinta de outubro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	9h	Hora de encerramento:	14h
Matrícula do Discente:	12013QMI002				
Nome do Discente:	Diandra Nunes Barreto				
Título do Trabalho:	“Desenvolvimento e aplicação de sensores ópticos miniaturizados para análise de gases e voláteis em amostras ambientais, alimentícias e biológicas”				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“Construção de plataformas ópticas portáteis, versáteis e de baixo custo para sensoriamento de vapores e gases em diferentes atmosferas”				
ODS 3	Saúde e bem-estar: assegurar uma vida saudável e promover o bem estar para todos, em todas as idades				

Reuniu-se, presencialmente, no auditório do PPGQUI, Bloco 5I, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Regina Massako Takeuchi** e **Diego Victor de Babos**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Danilo Manzani**, da Universidade de São Paulo - IQSC; **Vanessa Nunes Alves**, da Universidade Federal de Catalão; e **João Flávio da Silveira Petrucí**, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. João Flávio da Silveira Petrucí**, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) 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 Doutor.

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 **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/10/2024, às 11:08, 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 **Vanessa Nunes Alves, Usuário Externo**, em 31/10/2024, às 11:08, 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 **Danilo Manzani, Usuário Externo**, em 31/10/2024, às 11:40, 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 **Diego Victor de Babos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/10/2024, às 14:12, 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 **Regina Massako Takeuchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/10/2024, às 22:53, 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 **5724321** e o código CRC **A5CDAE6D**.

DIANDRA NUNES BARRETO

<https://orcid.org/0000-0001-9117-5954>

<https://lattes.cnpq.br/1527043768317323>

1. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Estágio no Exterior

Orientador no exterior: Prof. Dr. Boris Mizaikoff

Universidade do exterior: Universidade de Ulm, Alemanha

Período: out. 2023 – set. 2024

Bolsista de Doutorado

Agência: CAPES

Período: Mar 2020 – ago. 2024

Bolsista de Mestrado

Agência: CAPES

Período: ago. 2018 – fev. 2019

Bolsista PIBID

Agência: CAPES

Período: Mar 2014 – Dez 2017

2. ARTIGOS PUBLICADOS

- 1 BARRETO, D. N.; RIBEIRO, M. M. A. C.; SUDO, J. T. C.; et al. High-throughput screening of cocaine, adulterants, and diluents in seized samples using capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. **Talanta**, v. 217, n. March, p. 120987, 2020.
 - 2 FERNANDES, G. M.; SILVA, W. R.; BARRETO, D. N.; et al. Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1135, p. 187–203, 2020.
 - 3 BARRETO, D. N.; KOKORIC, V.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F.; MIZAIKOFF, B. From Light Pipes to Substrate-Integrated Hollow Waveguides for Gas Sensing: A Review. **ACS Measurement Science Au**, v. 1, n. 3, p. 97–109, 2021.
 - 4 BARRETO, D. N.; LEAL, V. G.; CONRADO, J. A. M.; et al. Performing reliable absorbance and fluorescence measurements with low budget - A tutorial for beginners. **Quimica Nova**, v. 44, n. 9, p. 1184–1191, 2021. Sociedade Brasileira de Química.
 - 5 BARRETO, D. N.; SILVA, W. R.; MIZAIKOFF, B.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F. Monitoring Ozone Using Portable Substrate-Integrated Hollow Waveguide-Based
-

Absorbance Sensors in the Ultraviolet Range. **ACS Measurement Science Au**, v. 2, n. 1, p. 39–45, 2022.

- 6 PETRUCI, J. F. DA S.; BARRETO, D. N.; DIAS, M. A.; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Analytical methods applied for ozone gas detection: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 149, 2022.
- 7 BARRETO, D. N., MARTINS, G., HAUSER, P. C., MIZAIKOFF, B., & DA SILVEIRA PETRUCI, J. F. Reagent-less and sub-minute quantification of sulfite in food samples using substrate-integrated hollow waveguide gas sensors coupled to deep-UV LED. **Analytica Chimica Acta**, 1236, 340596, 2022.
- 8 FREITAS, S.; BARRETO, D. N.; SANTIAGO, M. B. Antifungal and antioxidant activities and chemical constituents from *Pluchea sagittalis*, **Research, Society and Development**, v. 2022, p. 1–18, 2022.
- 9 RIBEIRO, M. M. A. C.; BARRETO, D. N.; FLÁVIO DA S. PETRUCI, J.; RICHTER, E. M. Simultaneous determination of scopolamine and butylscopolamine in pharmaceutical and beverage samples by capillary zone electrophoresis. **Microchemical Journal**, v. 172, n. July 2021, p. 1–6, 2022.
- 10 FERNANDES, G. M.; BARRETO, D. N.; BATISTA, A. D.; DA SILVEIRA PETRUCI, J. F. A fully integrated 3D printed platform for sulfite determination in beverages via gas diffusion membrane extraction and digital video treatment. **Food Chemistry**, v. 406, 2023.
- 11 BARRETO, D. N.; GELAMO, R.; MIZAIKOFF, B.; PETRUCI, J. F. DA S. Fabrication of Low-Cost Miniaturized Gas Cells via SLA 3D-Printing for UV-Based Gas Sensors. **ACS Omega**, 2023.

3. CAPITULO DE LIVRO PUBLICADOS

BARRETO, D. N., CONRADO, J. A. M., LAMARCA, R. S., BATISTA, A. D., CARDOSO, A. A., LIMA GOMES, P. C. F., & da SILVEIRA PETRUCI, J. F. Sensing Materials: UV/Vis-Based Optical Sensors for Gaseous and Volatile Analytes. In *Encyclopedia of Sensors and Biosensors: Volume 1-4, First Edition* (2022).

4. PRÊMIOS E TÍTULOS

- **2024 Capa do periódico ACS Omega, ACS.**
Fabrication of Low-Cost Miniaturized Gas Cells via SLA 3D-Printing for UV-Based Gas Sensors
 - **2022 Melhores Painéis da 45ª RASBQ - Área de química analítica, SBQ, Sociedade Brasileira de Química.**
-

Quantification of sulfite in beverages via analyte volatilization and molecular gas-phase absorption using miniaturized gas cells coupled to deep-UV LED.

- **2021 Capa do periódico ACS Measurement Science Au**
Monitoring Ozone Using Portable Substrate-Integrated Hollow Waveguide-Based Absorbance Sensors in the Ultraviolet Range
- **2020 Capa do periódico Analytica Chimica Acta**
Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry – A review.

5. REVISOR DE PERIÓDICO

2023 – 2023 Periódico: ANALYTICA CHIMICA ACTA

Em memória às duas pessoas que me fizeram sentir amada durante minha infância: meu pai de coração, Márcio Lúcio Gontijo, e minha avó, Dionízia Pereira Barreto. O mundo se tornou um lugar com menos amor desde a partida deles.

AGRADECIMENTOS

Aos sete anos de idade, descobri o poder de acreditar em algo maior, que me protege, me encoraja e me dá forças. Eu chamo isso de Deus. Por isso, meu primeiro agradecimento é a Ele. Foram quatro anos e sete meses nessa jornada, e Deus me deu forças que eu não sabia que existiam.

Em segundo lugar, agradeço ao meu orientador, Professor João Flávio, pelos inúmeros ensinamentos sobre ciência, vida e vôlei. Ter as orientações do João foi um grande presente nesse caminho; ele soube iluminar os problemas, impulsionar e dar broncas quando necessário. Sinto-me sortuda por ter tido a orientação dele.

Agradeço também ao Professor Boris Mizaikoff, que por um período também me orientou e, principalmente, por ter aceitado a proposta do Professor João em me enviar para Ulm, possibilitando assim a maior oportunidade profissional que já tive. Agradeço a ele pelos incentivos e pelas palavras em caps lock em cada e-mail com bons resultados; ele sabe como motivar e fazer os estudantes trabalharem mais, porém felizes. Foi difícil dizer não à proposta de pós-doutorado, e confesso que penso nisso diariamente.

Serei eternamente grata ao meu pai de coração, que me adotou como filha aos seis anos, que me amou e me cuidou por escolha, e que, infelizmente, partiu enquanto eu estava na Alemanha. Não pude me despedir, mas a memória dele foi combustível para continuar.

Agradeço a Dionízia Pereira, minha vozinha, a mulher mais forte, doce e carinhosa que tive em minha vida. Ela caminhava quilômetros para me visitar, e foi a primeira pessoa que me fez sentir amada e especial. Infelizmente, não pude me despedir, mas ela estará comigo em cada passo.

Agradeço ao Tomizo pelo companheirismo, amor e compreensão em momentos de dúvidas e medos. Agradeço enormemente o seu apoio durante toda a minha jornada acadêmica. Ter um parceiro que cuida e compreende momentos de incerteza e cansaço é um privilégio.

Minha enorme gratidão ao meu pai, Roberto, a pessoa mais estudiosa, curiosa e dedicada que já conheci. Acredito que ver a dedicação dele como professor me impulsionou a seguir essa carreira. Ele também foi responsável por trazer uma pessoa doce e inspiradora para a minha vida, minha madrasta, Emi Karla, que amorosamente cuida do meu pai e, indiretamente, de mim. Sua sensatez é transformadora.

Eu não estaria longe de casa escrevendo esses agradecimentos hoje se não fosse pela minha mãe. Foi ela quem me empurrou para o mundo, quem me mostrou o que é coragem e como devemos enfrentar qualquer coisa com honestidade.

Agradeço aos melhores amigos pesquisadores que fiz durante o desenvolvimento desta tese: Weida, Tiara, Débora, Marília, Diele, Ingrede, Raul, Gabriel, Diego e Karinne. Poder dividir os problemas e o café no meio da tarde foi essencial para manter o mínimo de sanidade necessária para concluir uma tese de doutorado. Obrigada!

Agradeço enormemente à minha parceira de desafios em terras estrangeiras, Danielle. Ela foi ouvinte, apoio, conselheira e um super presente do Lamins para o iABC e, agora, para a vida.

Meus agradecimentos também vão para a Loa, minha prima e melhor amiga. Ter uma Loa acreditando em mim é um combustível imensurável para enfrentar qualquer desafio. A inteligência e o altruísmo dela transformam o mundo de quem a tem por perto.

Agradeço incalculavelmente aos meus flatmates em Ulm: Oleg, Alana e Edison. Eles foram minha família e meu suporte no pior momento da minha vida; foi o abraço deles que acalmou meu coração no meu período de luto (que aconteceu quatro vezes em poucos meses). Além disso, foram companheiros para cozinhar, discutir ciência, política e a vida. Eles foram mais uma prova do cuidado de Deus comigo. O Oleg e a Alana hoje são meus irmãos, e sentirei saudades todos os dias.

Não posso deixar de agradecer a todos os professores do IQ-UFU, que, com muita competência, compartilharam conhecimento e me inspiraram em algum momento, assim como aos servidores em todos os setores; sem o trabalho deles, nada disso seria possível.

Quero deixar registrado neste documento meus agradecimentos a todos os pesquisadores que desenvolveram a vacina da COVID-19 e, assim, salvaram vidas, possibilitando que voltássemos ao normal e, conseqüentemente, que eu pudesse retomar minha pesquisa.

Por fim, agradeço à CAPES pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro, que foram fundamentais para a realização deste trabalho

Resumo

A detecção em tempo real de gases e compostos voláteis é de extrema importância para garantir desde a segurança em ambientes fechados (e.g. metano e dióxido de enxofre) e até a diagnóstico de doenças (isopreno e acetona). Nesse contexto, o desenvolvimento de sensores portáteis é essencial para intervenções preventivas e redução de riscos. Este trabalho avança nessa direção, desenvolvendo plataformas analíticas ópticas inovadoras, explorando diversas regiões do espectro eletromagnético e combinando diferentes tecnologias, como guias de onda, espectrômetros portáteis, lasers de cascata quântica (QCLs), LEDs e fotodetectores. O primeiro estudo concentrou-se no desenvolvimento e validação de uma plataforma portátil para o monitoramento direto de ozônio em ambientes internos. Utilizando uma mini lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação e uma célula de amostra de alumínio baseada em um guia de onda oco integrado ao substrato (iHWG), essa plataforma se mostrou eficaz na detecção de ozônio em tempo real. O sistema, acoplado a um espectrômetro portátil via USB, foi capaz de detectar concentrações de ozônio em níveis que atendem aos requisitos de segurança para ambientes fechados, provando ser uma solução rápida e portátil para monitoramento contínuo de qualidade do ar. No segundo estudo, foi desenvolvida um dispositivo portátil para a quantificação de sulfito em amostras de bebidas. Utilizando um iHWG como célula gasosa, um LED com emissão em 280 nm e um fotodiodo como detector, o dispositivo minimiza o uso de reagentes químicos e oferece uma alternativa rápida, sustentável e de baixo custo para a análise de sulfito em amostras de bebidas. No terceiro trabalho explorou-se a fabricação de iHWGs por impressão 3D e utilizou-se uma lâmpada de deutério como fonte radiação UV e um espectrômetro portátil para a detecção de vapores de isopreno e acetona, importantes biomarcadores. A inovação do uso de impressão 3D para criar células gasosas personalizadas e eficientes destaca o avanço tecnológico, permitindo uma análise de compostos orgânicos voláteis por meio de uma plataforma analítica portátil e de baixo custo. Por fim, o quarto estudo teve como foco o desenvolvimento de um sensor portátil para a detecção de gases tóxicos em minas subterrâneas. Combinando lasers de cascata quântica, iHWGs e detectores MCT, o sensor foi eficaz na detecção e quantificação dos gases CH_4 , SO_2 , H_2S e CO_2 . A alta detectabilidade e especificidade do sistema, aliado à sua portabilidade, torna-o ideal para o monitoramento contínuo e remoto, permitindo intervenções rápidas em áreas de difícil acesso, reduzindo o risco de acidentes em ambientes de mineração. Cada estudo explorou diferentes combinações de fontes de radiação e detectores, ajustando

suas capacidades de detecção a partir de estratégias, como a conversão de gases (H_2S em SO_2) e o uso de volatilização. A abordagem multidisciplinar e a inovação tecnológica alcançadas neste trabalho abrem novos horizontes na detecção rápida e precisa de gases tóxicos e voláteis, proporcionando soluções viáveis e acessíveis para desafios tanto em ambientes industriais e biomédico quanto em contextos de segurança ambiental.

Palavras-chave: sensores ópticos, iHWG, impressão 3D, Lasers de cascata quântica, ozônio, SO_2 , isopreno, acetona, gases tóxicos, monitoramento ambiental.

ABSTRACT

The real-time detection of gases and volatile compounds is of extreme importance for ensuring safety in enclosed environments (e.g., methane and sulfur dioxide) and even for diagnosing diseases (e.g., isoprene and acetone). In this context, the development of portable sensors is essential for preventive interventions and risk reduction. This work advances in that direction by developing innovative optical analytical platforms, exploring various regions of the electromagnetic spectrum and combining different technologies, such as waveguides, portable spectrometers, quantum cascade lasers (QCLs), LEDs, and photodetectors. The first study focused on the development and validation of a portable platform for the direct monitoring of ozone in indoor environments. Using a low-pressure mercury vapor mini-lamp as the radiation source and an aluminum sample cell based on an integrated hollow waveguide (iHWG), this platform proved effective in real-time ozone detection. The system, coupled with a portable USB spectrometer, was able to detect ozone concentrations at levels that meet safety requirements for enclosed environments, proving to be a fast and portable solution for continuous air quality monitoring. In the second study, a portable solution was developed for the quantification of sulfite in beverage samples. Utilizing an iHWG as the gas cell, an LED emitting at 280 nm, and a photodiode as the detector, the device minimizes the use of chemical reagents and offers a fast, sustainable, and cost-effective alternative for sulfite analysis. This approach enabled the detection of sulfite concentrations in a compact device. The third study explored the fabrication of iHWGs through 3D printing for the detection of isoprene and acetone vapors, two important biomarkers. Using a deuterium lamp as the UV radiation source and a portable spectrometer, the innovation of 3D printing to create customized and efficient gas cells highlights technological advancements, allowing the analysis of volatile organic compounds through a low-cost, portable analytical platform. Finally, the fourth study focused on developing a portable sensor for detecting toxic gases in underground mines. Combining quantum cascade lasers, iHWGs, and MCT detectors, the sensor was effective in detecting

gases such as CH₄, SO₂, H₂S, and CO₂. The system's high sensitivity and specificity, along with its portability, make it ideal for continuous and remote monitoring, allowing for quick interventions in hard-to-reach areas and reducing the risk of accidents in mining environments. Each study explored different combinations of radiation sources and detectors, optimizing their detection capabilities through strategies like gas conversion (H₂S to SO₂) and volatilization. The multidisciplinary approach and technological innovations achieved in this work open new horizons for the rapid and precise detection of toxic and volatile gases, providing viable and accessible solutions for challenges in both industrial and biomedical environments as well as in environmental safety contexts.

Keywords: optical sensors, iHWG, 3D printing, QCL lasers, ozone, SO₂, isoprene, acetone, toxic gases, environmental monitoring.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA ILUSTRATIVO DA TÉCNICA CRDS [33].	29
FIGURA 2. ESQUEMA ILUSTRATIVO DE DETECÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE GÁS USANDO TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA [15].	31
FIGURA 3. ESQUEMA ILUSTRATIVO DA INSTRUMENTAÇÃO DA TÉCNICA ÓPTICA NDIR [38].	32
FIGURA 4. ESQUEMA ILUSTRATIVO DA INSTRUMENTAÇÃO USADA PARA A TÉCNICA FTIR[40].	33
FIGURA 5. ESQUEMA DO PROCESSO DE EXCITAÇÃO PROVOCADO PELA A ABSORÇÃO DE UM FÓTON.	37
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO, ABRANGENDO DESDE ONDAS DE RÁDIO DE BAIXA FREQUÊNCIA ATÉ RAIOS GAMA DE ALTA FREQUÊNCIA. MODIFICADO[54].	39
FIGURA 7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO UV POR MOLÉCULAS EM ESTADO GASOSO. MODIFICADO [1].	42
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO DAS VIBRAÇÕES MOLECULARES EM UMA MOLÉCULA TRIATÔMICA, CAUSADA PELA RADIAÇÃO IR E SUAS PRINCIPAIS CLASSIFICAÇÕES.	45
FIGURA 10. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IR POR DIFERENTES MOLÉCULAS NO ESTADO GASOSOS [1].	46
FIGURA 9. ILUSTRAÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE RADIAÇÃO E SEUS RESPECTIVOS ESPECTROS DE EMISSÃO. A) LÂMPADA DE DEUTÉRIO; B) MINI LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO; C) LED; D) QCL.	49
FIGURA 10. A) IMAGEM ILUSTRATIVA DE UMA CÉLULA DE GÁS DO TIPO MULTIPASS; B) LAYOUT ESQUEMÁTICO DO GUIA DE ONDA OCO (HWG) DE SÍLICA COM REVESTIMENTO METÁLICO, MODIFICADO; C) iHWG COM DIFERENTES MATERIAIS.	53
FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE PRODUÇÃO E DETECÇÃO DE O ₃ .	65
FIGURA 12. IMAGEM DO SENSOR ÓTICO DE DETECÇÃO PARA DETECÇÃO DE O ₃ E ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSICIONAMENTOS DOS INSTRUMENTOS UTILIZADOS NO SENSOR.	67
FIGURA 13. ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO (EM AZUL) E O ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV DO O ₃ (EM VERMELHO).	69
FIGURA 14. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE OZÔNIO OBTIDAS UTILIZANDO COMO FONTE DE RADIAÇÃO UMA MINI LÂMPADA, 16 VARREDURAS, FIBRA ÓPTICA E ESPECTROFOTÔMETRO PORTÁTIL. A) iHWG COM 15 CM DE CAMINHO ÓPTICO. B) A-iHWG COM 7,5 CM DE CAMINHO ÓPTICO, AMBAS REVESTIDAS COM AL.	72
FIGURA 16. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE VOLATILIZAÇÃO DE SO ₂ E PLATAFORMA ANALÍTICA PARA ANÁLISE.	84
FIGURA 17. ESQUEMA DA ETAPA DE VOLATILIZAÇÃO DE SO ₂ SEGUIDA PELA DETECÇÃO COM ESPECTRÔMETRO USB E LÂMPADA DE DEUTÉRIO.	85
FIGURA 18. DISPOSITIVO INTEGRADO POR MEIO DE FILAMENTO TERMOPLÁSTICO ABS UTILIZANDO UMA IMPRESSORA 3D. A) O DISPOSITIVO COM TODOS OS COMPONENTES NECESSÁRIOS PARA A DETERMINAÇÃO DE SULFITO EM BEBIDAS. B) O SISTEMA DE DETECÇÃO COM LED-iHWG-FOTODIODO INTEGRADOS.	86
FIGURA 19. À ESQUERDA, O ESQUEMA DO LOG101, CIRCUITO INTEGRADO VERSÁTIL QUE CALCULA A RAZÃO LOGARÍTMICA DE UMA CORRENTE DE ENTRADA EM RELAÇÃO A UMA CORRENTE DE REFERÊNCIA. À DIREITA, IMAGEM REAL DO SISTEMA UTILIZADO.	87
FIGURA 20. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SO ₂ , OBTIDO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE 1.000 PPM DE Na ₂ SO ₃ . ESPECTRO DE EMISSÃO DO LED – 280 NM. AMBOS OS ESPECTROS FORAM OBTIDOS A PARTIR DO ARRANJO DE AL-iHWG ACOPLADA A UM ESPECTRÔMETRO USB.	89
FIGURA 21. VARIAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM DIFERENTES FLUXOS DE AR. SOLUÇÃO PADRÃO DE 500 PPMV DE Na ₂ SO ₃ COM 2 ML DE H ₃ PO ₄ A 2 M. AMBOS OS	

ESPECTROS FORAM OBTIDOS A PARTIR DO ARRANJO DE AL-IHWG ACOPLADA A UM ESPECTRÔMETRO USB VIA FIBRA.....	91
FIGURA 22. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE 200 PPMV DE SO ₂ , EM VERMELHO, E O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA MISTURA DE SULFITO COM NITRITO, NITRATO, AMBOS A 200 PPMV MAIS 20% V/V DE ETANOL.	92
FIGURA 23. CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS POR MEIO DA RELAÇÃO ENTRE ABSORBÂNCIA E CONCENTRAÇÃO DE Na ₂ SO ₃ . EM VERMELHO, CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO EM ÁGUA DE COCO. AMBOS OS SINAIS DE ABSORBÂNCIA FORAM OBTIDOS UTILIZANDO UM LED-280 NM; IHWG-AL COM 7,5 CM DE CAMINHO ÓPTICO E UM FOTODETECTOR. TODAS AS MEDIDAS FORAM REALIZADAS EM TRIPLICATA.....	94
FIGURA 24. PEÇA IMPRESSA NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS. A) ANTES DO POLIMENTO COM A MICRORETÍFICA; B) APÓS O POLIMENTO DA MICRORETÍFICA.....	104
FIGURA 25. A) IHWG SEM O REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO; B) APÓS O REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO.....	105
FIGURA 26. ESQUEMA DO SISTEMA DE GERAÇÃO DE VAPOR DE ACETONA E ISOPRENO, E O SENSOR DE DETECÇÃO DE GÁS, UV-IHWG 3D.	108
FIGURA 27. IMAGENS DE TOPOGRAFIA OBTIDAS DAS SUPERFÍCIES IMPRESSAS EM 3D. (A) ANTES DO POLIMENTO FÍSICO COM UMA RUGOSIDADE QUADRADA MÉDIA (RMS) DE R _Q = 26,2 NM; (B) APÓS O POLIMENTO FÍSICO COM UMA RUGOSIDADE QUADRADA MÉDIA (RMS) DE R _Q = 11,2 NM.....	109
FIGURA 28. POTÊNCIA DA IRRADIAÇÃO UV REGISTRADA POR UM RADIÔMETRO ANTES E APÓS SER GUIADA PELAS TRÊS DIFERENTES IHWGS: AL-IHWG, IHWG IMPRESSO EM 3D SEM REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO E IHWG IMPRESSO EM 3D COM REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO	110
FIGURA 29. (A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV DE ISOPRENO E ACETONA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES; (B) REPETIBILIDADE DE MEDIÇÕES SUCESSIVAS DE VAPOR DE ACETONA A 20% V/V; (C) CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ACETONA A 280 NM E (D) FUNÇÃO DE CALIBRAÇÃO DO ISOPRENO A 228 NM.....	111
FIGURA 30. FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE DETECÇÃO BASEADO NA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO IR USANDO UM FTIR, IHWG E DETECTOR MCT PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS GASES EM ESTUDO.....	120
FIGURA 31. A) LÂMPADA UV E VIDRO DE QUARTZO EM ESPIRAL DO SISTEMA DE CONVERSÃO; B) ESQUEMA DO SENSOR DE DETECÇÃO COM IHWG, DETECTOR MCT E FTIR; C) SISTEMA PARA DILUIÇÃO, CONVERSÃO E DETECÇÃO DE H ₂ S E SO ₂	122
FIGURA 32. A) FOTOGRAFIA DO DISPOSITIVO COMPOSTO POR UM DETECTOR MCT, IHWG DE 10CM DE CAMINHO ÓPTICO E QCL; B) REGISTRO OBTIDO COM O USO DO <i>DETECTOR</i> E O <i>OSCIOSCÓPIO</i>	123
FIGURA 33. RELAÇÃO ENTRE FREQUÊNCIA, TEMPERATURA E POTENCIA DO LASER DE CASCATA <i>QUÂNTICA</i> USADO PARA A DETERMINAÇÃO DE SO ₂ . (GRÁFICO FORNECIDO PELO FABRICANTE).....	124
FIGURA 34. ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO IR EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, COMBINADO COM ESPECTRO DE EMISSÃO DOS LASERS DE CASCATA <i>QUÂNTICA</i> OBTIDO COM 20 MEDIDAS. A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE CO ₂ E A EMISSÃO MÁXIMA DO LASER EM 2.300 CM ⁻¹ ; B) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO METANO E EMISSÃO DO LASER EM 1300 CM ⁻¹ ; C) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE NO ₂ E EMISSÃO DO LASER EM 1600 CM ⁻¹	126
FIGURA 35. A) TEMPO NECESSÁRIO PARA QUE A LÂMPADA ALCANÇASSE ESTABILIDADE B) CONVERSÃO DE H ₂ S EM DIFERENTES FLUXOS. EM AZUL, 500 PPMV DE H ₂ S APÓS A CONVERSÃO, EM VERMELHO 1.000 PPMV ANTES DA CONVERSÃO.....	126
FIGURA 36. A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE O ₃ GERADO NO SISTEMA DE CONVERSÃO DE H ₂ S SEM A PRESENÇA DE H ₂ S; B) ESPECTRO DE 100 PPMV DE SO ₂ EM AZUL, E ESPECTRO DE 100 PPMV	

DE H ₂ S APÓS SER CONVERTIDO EM SO ₂ E O O ₃ GERADO NO PROCESSO DE CONVERSÃO DE H ₂ S EM SO ₂	127
FIGURA 37. LASER DE CO ₂ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E CORRENTE	129
FIGURA 38. CURVAS DE CALIBRAÇÃO ANALÍTICA USANDO QCL, IHWG E DETECTOR MCT, TODOS OS PONTOS SÃO A MÉDIA DOS VALORES ADQUIRIDOS APOS 5 MIN DE DETECÇÃO. A) CURVA DE CALIBRAÇÃO DE CO ₂ ; B CURVA DE CALIBRAÇÃO DE CH ₄ ; C) CURVA DE CALIBRAÇÃO DE SO ₂ ; D) CURVA DE CALIBRAÇÃO DE H ₂ S.....	131
FIGURA 39. IMAGENS DE AQUISIÇÃO DE DADOS NO COMPUTADOR E NO CELULAR POR MEIO DE PLATAFORMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS DESENVOLVIDA COM ARDUINO.....	134
FIGURA 40. PLANEJAMENTO EM 3D PARA O DESENVOLVIMENTO DE UMA IHWG QUE POSSA ACOPLAR 3 LASERS E UM DETECTOR, E DETALHES DE DIMENSÕES PARA O POSSÍVEL ACOPLAMENTO EM DRONE.	135

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES FONTES DE RADIAÇÃO UV ACOPLADAS A IHWG DE 7,5 CM DE CAMINHO ÓPTICO; SISTEMA DE DETECÇÃO: FIBRA ÓPTICA E ESPECTROFOTÔMETRO PORTÁTIL USB.....	70
TABELA 2. PARÂMETROS ANALÍTICOS OBTIDOS COM IHWG DE ALUMÍNIO, COM CAMINHO ÓPTICO DE 15CM, LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO COMO FONTE DE RADIAÇÃO, FIBRA ÓPTICA E ESPECTROFOTÔMETRO PORTÁTIL E 16 VARREDURAS.	73
TABELA 3. COMPARAÇÃO ENTRE OUTROS DISPOSITIVOS DE DETECÇÃO DE OZÔNIO COM BASE NA ABSORÇÃO DE UV.....	74
TABELA 4. PARÂMETROS UTILIZADOS NA IMPRESSÃO 3D DOS SUBSTRATOS.	104
TABELA 5. DESEMPENHO ANALÍTICO DO SISTEMA PROPOSTO EM COMPARAÇÃO COM O MÉTODO DE CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO DE IONIZAÇÃO DE CHAMA.....	112
TABELA 6. RÚIDO OBTIDO NAS COMBINAÇÕES OTIMIZADAS DE TEMPERATURA E CORRENTE PARA O FUNCIONAMENTO INDIVIDUAL DOS QCLs.....	130
TABELA 7. PARÂMETROS ANALÍTICOS OBTIDOS POR MEIO DE CURVA DE CALIBRAÇÃO. TODAS AS UNIDADES DA TABELA SÃO PPMV	132

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1) $E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

Equação (2) $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

Equação (3). $T = \frac{I}{I_0}$

Equação (4). $A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$

Equação (5) $A = \varepsilon \cdot b \cdot c$

Equação (6) $A = e^{-\sigma_{abs} \cdot \eta \cdot d}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIA - Associação Brasileira da Indústria de Alimentos

ACGIH – Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (do inglês, *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*).

AFM - Microscopia de Força Atômica (*do inglês Atomic Force Microscopy*)

EPA - Agência de Proteção Ambiental (*do inglês Environmental Protection Agency*)

FDA - Food and Drug Administration

FIR - Infravermelho Distante (*do inglês Far-Infrared*)

GC - Cromatografia Gasosa (*do inglês Gas Chromatography*)

GC-FID - Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização em Chama (*do inglês Gas Chromatography with Flame Ionization Detection*)

HPTLC - Cromatografia em Camada Delgada de Alto Desempenho (*do inglês High-Performance Thin-Layer Chromatography*)

IDA - Ingestão Diária Aceitável (*do inglês Acceptable Daily Intake - ADI*)

iHWG - Guia de Onda Oco Integrado ao Substrato (*do inglês Substrate-integrated Hollow Wave Guides*)

IR - Espectroscopia no Infravermelho (*do inglês Infrared*)

JECFA - Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares (*do inglês Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*)

LC - Cromatografia Líquida (*do inglês Liquid Chromatography*)

LED - Diodo Emissor de Luz (*do inglês Light Emitting Diode*)

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MIR - Infravermelho Médio (*do inglês Mid-Infrared*)

MSHA – Administração de Saúde e Segurança de Minas (do inglês, *Mine Safety and Health Administration*) e

NIR - Infravermelho Próximo (*do inglês Near-Infrared*)

NR 15 - Norma Regulamentadora 15

OSHA - Administração de Saúde e Segurança Ocupacional (do inglês, *Occupational Safety and Health Administration*).

PEL – Limite Permitido de Exposição (do inglês, *Permissible Exposure Limit*)

PBGFs - Fibras de Bandgap Fotônico (*do inglês Photonic Band Gap Fiber*)

QCL - Laser de Cascata Quântica (*do inglês Quantum Cascade Laser*)

RMS - Mean Quadratic Roughness (*do inglês Roughness Mean Square*)

SLA - Estereolitografia (*do inglês Stereolithography*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
1.1.	Técnicas Analíticas para Análise de Gases.....	25
i.	Cromatografia gasosa.....	26
ii.	Semicondutores De Óxido Metálico (MOX).....	27
iii.	Técnicas Ópticas.....	28
a.	Espectroscopia De Anel De Cavidade (CRDS).....	29
b.	Espectroscopia Fotoacústica (PAS).....	30
c.	Espectroscopia De Infravermelho Não Dispersivo (NDIR).....	31
d.	Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
a.	Espectroscopia de absorção com Laser.....	34
a.	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta (UV).....	35
1.2.	Fundamentos da técnica de espectrometria de absorção.....	36
1.3.	Espectrofotometria de absorção no UV-Vis.....	41
1.4.	Espectrometria de absorção no Infravermelho Médio.....	43
1.5.	Sensores Ópticos para Determinação de Gases: Princípio e Aplicações.....	46
a)	Fonte de radiação.....	47
a)	Compartimento de amostras / células para gás.....	50
a)	Detetores ópticos.....	53
2	OBJETIVO GERAL.....	56
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	56
CAPÍTULO 1	57
3	INTRODUÇÃO.....	58
3.1	OBJETIVO ESPECÍFICO – CAPÍTULO 1.....	63
3.2	MATERIAIS.....	64
3.3	MÉTODOS.....	64
b)	Geração da solução padrão de ozônio gasoso.....	64
c)	Avaliação dos efeitos de temperatura e umidade.....	66
d)	Plataforma analítica para quantificação de ozônio.....	67
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
a)	Design e avaliação da plataforma analítica.....	68
i.	Avaliação da fonte de radiação.....	68
ii.	Avaliação dos materiais de fabricação das iHWGs.....	70
iii.	Parâmetros analíticos.....	72
iv.	Influência da Temperatura e Umidade na Detecção.....	74
b)	Aplicação da plataforma em amostra real.....	75
3.5	CONCLUSÕES.....	76
CAPÍTULO 2	77
4	INTRODUÇÃO.....	78
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS – CAPÍTULO 2.....	82
4.2	MATERIAIS.....	83
4.3	MÉTODOS.....	83
a)	Procedimento Para Volatilização de SO ₂	83
b)	Procedimento para Avaliação de Interferentes.....	84
c)	Plataforma analítica para quantificação de sulfito.....	85
i.	Operação e Circuito De Aquisição De Sinal.....	86
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.5	CONCLUSÃO.....	96
CAPÍTULO 3	98
5	INTRODUÇÃO.....	99
5.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS – CAPÍTULO 3.....	102
5.2	MATERIAIS.....	103
5.3	MÉTODOS.....	103
b)	Processo de impressão e tratamento das peças 3D.....	103
c)	Avaliação da Superfície da iHWG 3D.....	104

d)	<i>Processo de Deposição do Filme de Alumínio</i>	105
e)	<i>Avaliação da eficiência de reflexão da radiação UV pela iHWG 3D</i>	106
f)	<i>Procedimento para Geração de Vapor de Acetona e Isopreno</i>	106
g)	<i>Plataforma De Detecção Para De Acetona E Isopreno</i>	107
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
a)	<i>Avaliação da Rugosidade por AFM</i>	108
b)	<i>Avaliação Da Capacidade De Reflexão De Radiação UV Do Caminho Óptico da iHWG 3D</i>	109
a)	<i>Parâmetros Analíticos Da Plataforma</i>	110
5.5	CONCLUSÃO	113
	CAPÍTULO 4	114
6	INTRODUÇÃO	115
6.1	OBJETIVOS ESPECIFICOS – CAPÍTULO 4	118
6.2	MATERIAIS	119
6.3	MÉTODOS	119
a)	<i>Análise da compatibilidade entre os espectros de absorção dos gases e os espectros de emissão dos QCLs.</i> 119	
b)	<i>Estudo da Conversão de H₂S em SO₂</i>	121
c)	<i>Otimizações das condições de operação dos QCLs</i>	123
6.4	RESULTADOS	124
d)	<i>Identificação dos espectros de absorbância no IR das moléculas em estudo</i>	124
e)	<i>Conversão do H₂S</i>	126
f)	<i>Otimização dos parâmetros operacionais dos QCLs</i>	128
g)	<i>Parâmetros analíticos</i>	130
7	CONCLUSÕES	132
7	PERSPECTIVAS	134
8	CONCLUSÃO GERAL	136
9.	REFERÊNCIAS	138

1 INTRODUÇÃO

A determinação de analitos voláteis e de compostos em fase gasosa é uma fonte importante de informações químicas em várias áreas, com aplicações significativas na saúde e no meio ambiente (Hodgkinson e Tatam, 2013). Por exemplo, a identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) no ar exalado por humanos tem sido utilizada para o diagnóstico de doenças e para o monitoramento de respostas metabólicas a intervenções farmacológicas (Zazzo, Di *et al.*, 2021). Além disso, a análise de COVs liberados por plantas também é uma ferramenta para compreender a sinalização das espécies aos estímulos ambientais. Entender esses perfis de comunicação pode promover práticas agrícolas mais eficientes (Baldwin, Kessler e Halitschke, 2002).

Adicionalmente, Estratégias de volatilização são fundamentais na análise de compostos voláteis em alimentos e bebidas, permitindo identificar perfis químicos detalhados. Exemplos incluem a determinação da origem botânica do mel e a correlação de compostos voláteis com atributos sensoriais em queijos suíços e fermentações alcoólicas, proporcionando uma compreensão aprofundada da composição e das características sensoriais desses produtos (Castada, Hanas e Barringer, 2019; Liang *et al.*, 2023)

Processos naturais e atividades humanas resultam na emissão e formação de gases na atmosfera, como os provenientes de veículos, produtos de limpeza, tintas, materiais de construção e cosméticos. Esses processos liberam compostos como formaldeído, ozônio, xileno, tolueno e outros orgânicos voláteis, que estão associados a efeitos adversos à saúde, como doenças respiratórias e cardiovasculares

No contexto de ambientes internos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA, do inglês, *Environmental Protection Agency*) demonstrou que os níveis de poluentes podem ser até 100 vezes maiores do que os níveis de poluentes externos (EPA, 2001). Adicionalmente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que a poluição do ar em ambientes fechados é

responsável por aproximadamente 3,8 milhões de mortes prematuras por ano, em grande parte devido à exposição a poluentes gerados pela queima de combustíveis sólidos e fumaça de tabaco (EPA, 2001; Vicedo-Cabrera *et al.*, 2020).

Diante desse cenário, monitorar as concentrações de poluentes-chave é essencial para avaliar a qualidade do ar e implementar políticas de controle eficazes. Em áreas urbanas com alta densidade de tráfego veicular, por exemplo, os níveis elevados de NO₂ destacam a importância de um planejamento urbano eficiente e de uma gestão adequada do tráfego para reduzir a concentração desse gás (Giechaskiel e Clairotte, 2021). O NO₂ contribui para a formação de ozônio e smog, uma névoa poluente composta por fumaça e outros poluentes atmosféricos, que degrada a qualidade do ar, provoca irritação pulmonar e aumenta o risco de asma e outras doenças respiratórias (Alahi *et al.*, 2023). Além disso, o dióxido de enxofre, emitido principalmente pela queima de combustíveis fósseis, é responsável pela chuva ácida e pela piora de doenças respiratórias e cardiovasculares preexistentes (Weng, Aldén e Li, 2019).

Portanto, o monitoramento e a regulamentação desses compostos são essenciais para prevenir os impactos negativos na saúde e no meio ambiente, destacando a importância de estratégias eficazes para a gestão da qualidade do ar em ambientes internos e externos. Para isso, o desenvolvimento de métodos analíticos que forneçam resultados confiáveis para a quantificação de substâncias em fase gasosa é essencial (Marques e Pitarma, 2019).

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) é a técnica “padrão-ouro” utilizada em métodos para identificação e quantificação de gases (Yunusa *et al.*, 2014). Outras técnicas, como as baseadas em semicondutores óxidos metálicos (MOXs), eletroquímicas, e técnicas ópticas, tais como espectrometria de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) espectrometria de absorção a laser (LAS, do inglês, *Laser Absorption Spectroscopy*) (Hancock *et al.*, 2014), técnicas de cavidade (CRDS, do

inglês, *Cavity Ring-Down Spectroscopy*) e espectrometria fotoacústica (PAS, do inglês, *Photoacoustic Spectroscopy*), também são utilizadas e capazes de detectar compostos voláteis e gasosos em concentrações que variam de ppmv até ppbv (Bogue, 2015a; Hodgkinson e Tatam, 2013).

Embora métodos que utilizem CG-MS possuam baixos limites de detecção (ppbv e pptv), alta detectabilidade e quantificam diferentes tipos de compostos, essa técnica apresenta desafios significativos, incluindo a complexidade da instrumentação, a necessidade de operadores altamente qualificados, os elevados custos e a exigência de etapas de amostragem e armazenamento das amostras. Essas características inviabilizam a obtenção de resultados em tempo real, algo desejável, considerando que a concentração de poluentes pode variar em intervalos curtos de tempo (Hodgkinson e Tatam, 2013). Dessa forma, métodos portáteis e diretos para a detecção de gases oferecem vantagens, como resposta em tempo real, custo reduzido e facilidade de uso, podendo ser aplicado em uma variedade de cenários, abrangendo desde o monitoramento da qualidade do ar até a análise de voláteis emitidos por alimentos, plantas e seres humanos (Barreto, Leal, *et al.*, 2021).

Diante deste contexto, a demanda crescente por monitoramento da qualidade do ar está impulsionando projeções de significativo crescimento no mercado global de monitores de qualidade do ar nos próximos anos. Em 2021, o valor desse mercado foi estimado em aproximadamente US\$ 3,5 bilhões, com previsão de alcançar cerca de US\$ 6,2 bilhões até 2027 (Wood, 2022). Esse crescimento acelerado é impulsionado principalmente pelo aumento da conscientização sobre os impactos na saúde causados pela má qualidade do ar em ambientes fechados, especialmente após a pandemia de COVID-19, que intensificou as preocupações com a qualidade do ar em espaços internos (García De Abajo *et al.*, 2020).

No entanto, apesar desse cenário promissor, os altos custos associados à aquisição e instalação de sistemas de monitoramento da qualidade do ar utilizando algumas técnicas

analíticas anteriormente citadas podem limitar a expansão do mercado(Wood, 2022) . Para contornar esses desafios, há uma tendência crescente no desenvolvimento de analisadores mais acessíveis, que utilizem instrumentos simples, de baixo custo, portáteis, de fácil operação e com detectabilidade e seletividade adequadas para a análise de gases. Essa abordagem representa uma alternativa necessária e promissora alinhada às demandas atuais do mercado.

1.1. Técnicas Analíticas para Análise de Gases

A instrumentação analítica possui uma história rica e em constante evolução, impulsionada por avanços tecnológicos em áreas como comunicações, óptica e saúde. Esses avanços têm possibilitado o desenvolvimento de instrumentos analíticos portáteis, miniaturizados e de custo reduzido, que aumentam significativamente a eficiência na identificação e quantificação de diversos tipos de analitos em fase gasosa (Baird, 2006).

Entre 1920 e 1950, a química analítica passou por uma transformação significativa, conhecida como “a segunda revolução química”. Antes desse período, a análise de gases e compostos voláteis era realizada predominantemente por métodos clássicos (Baird, 2006). Um dos primeiros métodos de separação e quantificação de gases baseava-se na solubilidade seletiva dos gases em solventes. Nesse processo, uma mistura gasosa era passada por um solvente líquido que absorvia seletivamente determinados componentes, permitindo sua separação. Esses métodos envolviam reações químicas que resultavam em mudanças de cor, formação de precipitados, alterações de pH e condutividade, além de modificações no peso e no volume da solução receptora (Ünlüer *et al.*, 2020).

Embora úteis, esses métodos são indiretos, exigem o uso de reagentes e não permitem análises contínuas e em tempo real, limitando sua aplicação no monitoramento ambiental, em processos industriais e no auxílio ao diagnóstico de doenças. Contudo, após 1950, os métodos

clássicos para a determinação de analitos em fase gasosa foram gradualmente substituídos por técnicas instrumentais mais avançadas.

i. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (GC), desenvolvida por James e Martin em 1952, é uma técnica analítica amplamente utilizada para separar, identificar e quantificar compostos voláteis em misturas complexas (Bartle e Myers, 2002). A separação ocorre devido à interação diferencial dos compostos da amostra com uma fase estacionária presente na coluna cromatográfica. Essa interação depende das propriedades físico-químicas dos analitos, como volatilidade e afinidade com a fase estacionária. Cada composto possui um tempo de retenção característico, que é o intervalo necessário para atravessar a coluna até o detector. Essa capacidade de separar e identificar substâncias individuais torna a GC uma ferramenta essencial em diversas áreas de aplicação.

Entre as décadas de 1960 e 1970, a técnica avançou significativamente com a introdução de detectores por ionização em chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*) e o desenvolvimento do primeiro sistema de acoplamento entre GC e espectrometria de massas (GC-MS) (Bartle e Myers, 2002). Esses avanços aumentaram a detectabilidade, a especificidade e a versatilidade da GC, expandindo suas aplicações. Recentemente, a combinação da GC com a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid-Phase Microextraction*) mostrou-se uma abordagem eficiente para monitorar compostos orgânicos voláteis (COVs) no ar exalado (Koureas *et al.*, 2020). Essa técnica revelou concentrações elevadas de hidrocarbonetos alifáticos em pacientes com condições respiratórias, como asma e Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica (DPOC). Além disso, estudos recentes demonstraram diferenças significativas nas concentrações de isopreno e acetona no ar exalado de pacientes

com COVID-19 em comparação com indivíduos saudáveis, sugerindo seu potencial para triagem e diagnóstico precoce (Koureas *et al.*, 2020).

O uso da GC no monitoramento da qualidade do ar é notável. Por exemplo, na Estação Espacial Internacional, a GC acoplada a um espectrômetro de mobilidade iônica foi usada para monitorar COVs entre 2001 e 2009, identificando poluentes que poderiam impactar negativamente a saúde dos astronautas (Limeró *et al.*, 2012). No entanto, as técnicas cromatográficas possuem instrumentação de alto custo e requer operadores especializados. Além disso, a miniaturização de instrumentos cromatográficos apresenta desafios significativos para manter a detectabilidade e precisão. A eficiência da separação é comprometida pela redução do volume das fases estacionária e móvel. De forma adicional, o controle preciso e estável da temperatura e do fluxo em equipamentos compactos é essencial, tornando a miniaturização e implementação da técnica fora de ambientes de pesquisa e das indústrias uma tarefa desafiadora (Bartle e Myers, 2002; Yunusa *et al.*, 2014).

ii. Semicondutores De Óxido Metálico (MOX)

Os semicondutores de óxido metálico (MOX) surgiram no início da década de 1960 como uma solução eficaz para a detecção de gases. Esses sensores operam com base na interação entre moléculas de gás e a superfície de semicondutores, como SnO₂, TiO₂, ZnO e NiO (Khorramifar *et al.*, 2023). A adsorção de moléculas de gás na superfície do material altera a condutividade elétrica do semicondutor, devido à modificação da concentração de portadores de carga. Durante a oxidação ou redução das moléculas de gás adsorvidas, há transferência de elétrons entre o gás e o semicondutor, resultando em mudanças na resistividade elétrica. Por exemplo, a oxidação de gases redutores, como monóxido de carbono, reduz a densidade de elétrons disponíveis, aumentando a resistividade do sensor. Essas mudanças são detectadas indiretamente por meio da variação da corrente elétrica (Pashami *et al.*, 2013).

Os sensores MOX se destacam pela capacidade de detectar uma ampla gama de gases, incluindo CO, NO₂, H₂, NH₃ e COVs como etanol, acetona e propano. Devido à simplicidade na operação, esses sensores têm aplicações versáteis, desde o monitoramento ambiental até diagnósticos médicos. No entanto, apesar de suas vantagens, os MOXs enfrentam várias limitações. A falta de seletividade é uma das principais desvantagens, já que os sensores podem responder a múltiplos gases simultaneamente, dificultando a obtenção de resultados específicos em matrizes gasosas complexas. Além disso, a sensibilidade à umidade e à temperatura representa um desafio significativo, pois essas variáveis podem alterar o desempenho do sensor, levando a leituras inconsistentes. (Glöckler *et al.*, 2020)

Outra limitação é a estabilidade a longo prazo. Os sensores MOX frequentemente sofrem deriva na resposta com o tempo, exigindo calibrações regulares para garantir a exatidão das medições. A degradação dos materiais ativos em condições adversas também pode comprometer a vida útil do sensor. Além disso, a operação eficiente dos MOXs exige altas temperaturas, geralmente entre 150 e 500 °C, o que aumenta o consumo de energia e restringe sua integração em sistemas de monitoramento (Wang *et al.*, 2010).

iii. Técnicas Ópticas

As técnicas ópticas exploram a interação da radiação eletromagnética com a matéria e constituem um importante grupo de métodos analíticos para a análise de gases e compostos voláteis. O desenvolvimento das técnicas ópticas foi fortemente influenciado pelos trabalhos de Thomas Young e Joseph von Fraunhofer no início do século XIX. Fraunhofer foi pioneiro na criação da primeira grade de difração, uma inovação que possibilitou a dispersão da luz em suas cores componentes, revelando detalhes antes ocultos do espectro eletromagnético (Young E Fraunhofer, Von, 1829). Além disso, a catalogação das linhas espectrais estabeleceu uma base para a compreensão da composição atômica e molecular da matéria. Esses avanços foram

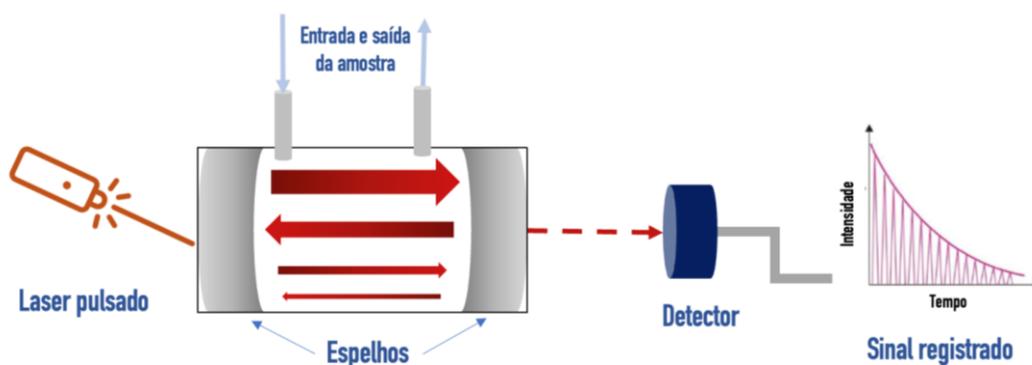
cruciais para o desenvolvimento de técnicas ópticas, que hoje permitem a identificação e quantificação de gases e compostos voláteis em diversas aplicações. A seguir, são discutidos os principais tipos de técnicas ópticas para análise direta de gases e voláteis.

a. Espectroscopia De Anel De Cavidade (CRDS)

A espectroscopia por anel de cavidade (*Cavity Ring-down Spectroscopy*) é uma técnica que determina a concentração de gases medindo a taxa de decaimento da potência da luz em uma cavidade óptica. Essa cavidade é composta por dois espelhos, que permitem a reflexão repetida da radiação pulsada de um laser. Durante esse processo, parte da radiação é absorvida pelo gás presente, enquanto a parte não absorvida continua a ser refletida (Figura 1) (Long *et al.*, 2012).

Após a interrupção da luz pulsada, ocorre a diminuição natural da potência ao longo do tempo. O decaimento da potência da luz, registrado pelo detector, está diretamente relacionado à concentração do gás e ao seu coeficiente de absorção em um comprimento de onda específico. Os gases frequentemente detectados por CRDS incluem água, metano, oxigênio, e COVs, sendo particularmente úteis para medições de transições moleculares em regiões do infravermelho próximo (Silva *et al.*, 2016).

Figura 1. Esquema ilustrativo da técnica CRDS (Berden, Peeters e Meijer, 2000).

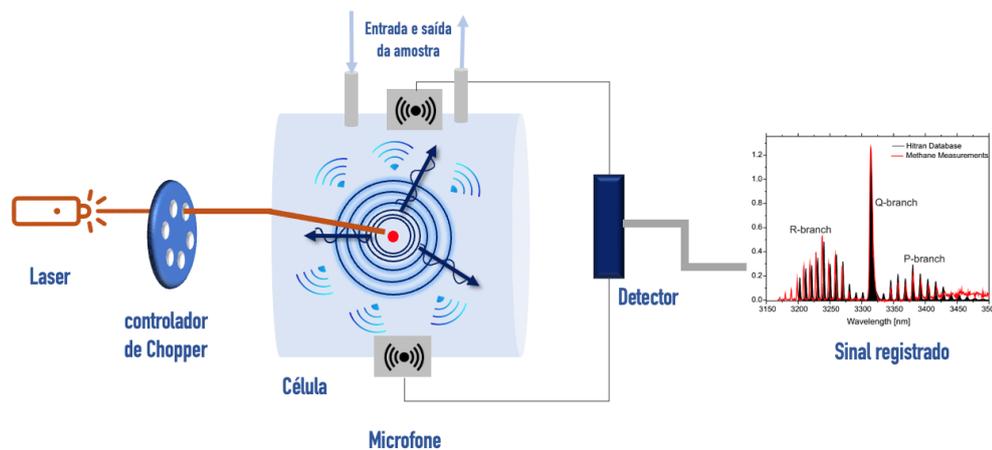


Entretanto, a CRDS possui desvantagens que podem impactar sua aplicação. A detectabilidade da técnica está diretamente relacionada ao comprimento do caminho óptico dentro da cavidade, e a miniaturização dos sistemas, que poderia facilitar sua portabilidade, muitas vezes resulta em caminhos ópticos mais curtos. Além disso, a CRDS exige espelhos de alta refletividade para maximizar as reflexões da luz, mas a manutenção do alinhamento preciso em configurações miniaturizadas pode ser um desafio técnico significativo. Esses fatores, juntamente com a complexidade e os custos dos equipamentos, podem limitar a implementação da técnica em ambientes remotos (Sahay, Scherrer e Wang, 2013).

b. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A detecção de gases por técnicas fotoacústicas é um método avançado que explora a interação entre a luz e as moléculas gasosas para identificar e quantificar traços de gases. De forma direta e com respostas em tempos reduzidos. A espectrometria fotoacústica (PAS, do inglês *Photoacoustic Spectroscopy*) utiliza a modulação de uma fonte de luz, como laser ou LED, para emissão de radiação em comprimento de onda específico que é absorvida pelas moléculas do gás em análise (Patimisco *et al.*, 2014). Quando as moléculas absorvem a radiação, elas se excitam e propaga a energia cinética pelo meio, resultando na geração de ondas acústicas. Essas ondas são então capturadas por detectores, que medem a intensidade do sinal acústico gerado (Fathy *et al.*, 2022).

Figura 2. Esquema ilustrativo de detecção de uma molécula de gás usando técnica de fotoacústica (Amendola, 2014).



Neste contexto, uma variação desta técnica é a Espectroscopia Fotoacústica Aumentada por Quartzo (QEPAS, do inglês, *quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*), que utiliza um sintonizador de quartzo como transdutor. Os sensores QEPAS têm demonstrado aplicabilidade na detecção de gases, como CO, CO₂, CH₄, NO₂ e NO (Patimisco *et al.*, 2014).

No entanto, a miniaturização desses sistemas pode levar a uma diminuição do volume e a interação efetiva da amostra de gás com a radiação, dificultando a captura dos sinais acústicos e comprometendo os limites de detecção. Em adicional, dispositivos miniaturizados podem enfrentar dificuldades para obter o isolamento acústico adequado do ruído ambiental, e o alinhamento dos dispositivos e o gerenciamento térmico devido ao arranjo compacto dos componentes também geram desafios na miniaturização da técnica (Silva e Frazão, 2017).

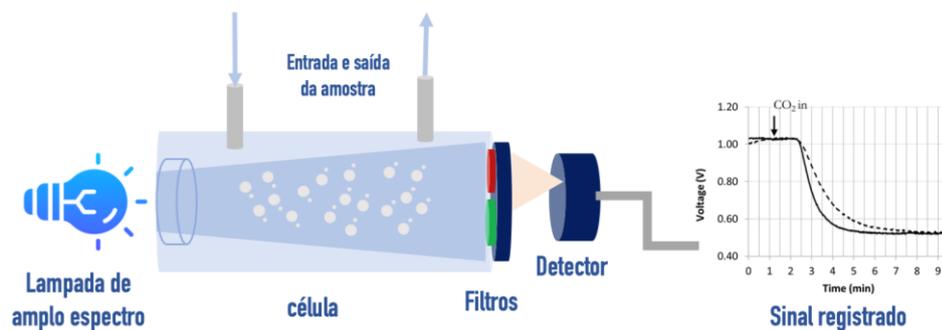
c. Espectroscopia De Infravermelho Não Dispersivo (NDIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho não dispersiva (NDIR, do inglês, *Non-Dispersive Infrared*) (Dinh *et al.*, 2016) desenvolvida na década de 1930, é uma técnica direta de detecção amplamente utilizada para a identificação de gases poluentes, como CO, CO₂, SO₂, NO_x, CH₄ e NH₃. Desse modo, o princípio da técnica baseia-se na absorção de radiação infravermelha

por moléculas de gás, cujas vibrações e rotações ocorrem em comprimentos de onda específicos no espectro do infravermelho médio (Pandey e Kim, 2007).

Um NDIR típico contém uma fonte de luz infravermelha, filtros ópticos que selecionam uma faixa específica da radiação incidente, câmara de amostra e um detector. A radiação emitida passa pela amostra de gás e é parcialmente absorvida dependendo das propriedades do gás presente. O detector mede a quantidade a intensidade luminosa após atravessar o meio com moléculas absorventes, e a diferença entre a intensidade luminosa inicial permite calcular a concentração do gás (Biasio, De *et al.*, 2016).

Figura 3. Esquema ilustrativo da instrumentação da técnica óptica NDIR (Dinh et al., 2016).

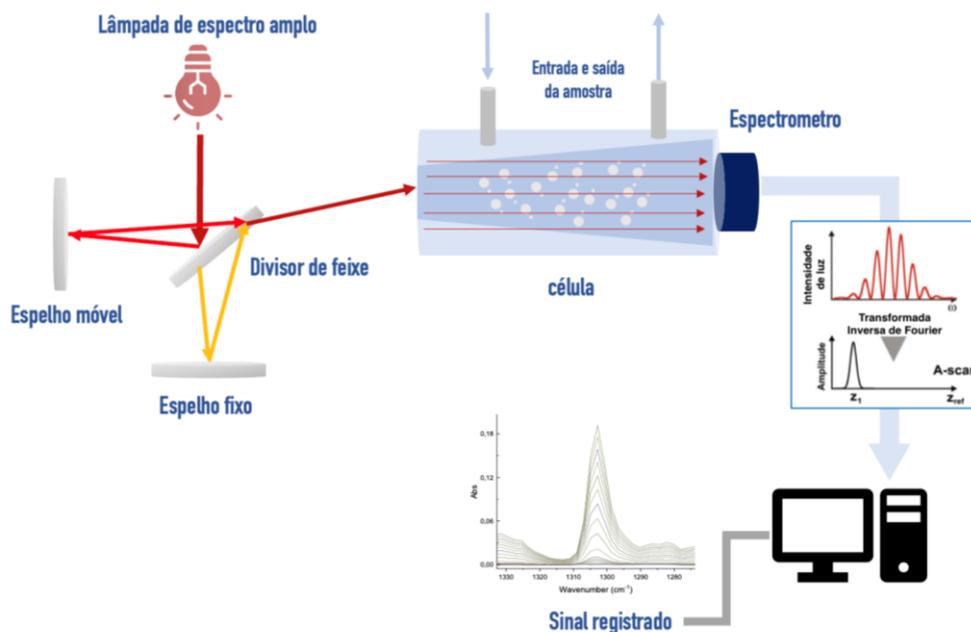


No entanto, a técnica apresenta algumas desvantagens importantes que afetam seu desempenho e viabilidade em certas aplicações. Uma das principais limitações é a interferência de gases com espectros de absorção próximos ao do analito de interesse, o que compromete a seletividade do sensor. Nesse contexto, é comum a necessidade de componentes ópticos sofisticados usados nos sensores NDIR, como filtros ópticos com faixa estreita, que aumentam o custo dos dispositivos. Além disso, integrar todos os componentes de um sensor NDIR miniaturizado com eletrônicos de baixo consumo de energia é tecnicamente complexo e financeiramente desafiador (Liu, Shi e Wang, 2020).

d. Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica baseada na medição da absorbância na região do infravermelho de uma ampla gama de substâncias, incluindo sólidos, líquidos e gases (Stuart, 2004). O princípio de funcionamento da FTIR baseia-se na interação da radiação infravermelha com o analito, sendo a radiação coletada por um interferômetro, que gera um padrão de interferência. Após a aplicação de uma transformada de Fourier, obtém-se o espectro completo de absorção, permitindo a análise simultânea de múltiplos componentes (Koenig, 1993). Essa característica a torna distinta de outras técnicas, como a NDIR, que tradicionalmente mede um composto de cada vez por meio de filtros específicos (Berthomieu e Hienerwadel, 2009). A Figura 4 apresenta uma ilustração esquemática de um equipamento de FTIR.

Figura 4. Esquema ilustrativo da instrumentação usada para a técnica FTIR (Stuart, 2004).



A técnica de FTIR é amplamente utilizada para quantificação de amostras gasosas, com destaque para aplicações no monitoramento da poluição do ar. Entre os gases que já foram detectados, destacam-se CO₂, CO, NO, NO₂, CH₄, NH₃ e uma variedade de COVs (Ketola *et al.*, 2006; Petrucci *et al.*, 2019). No entanto, a técnica também apresenta algumas desvantagens que podem impactar sua eficácia em determinadas situações (Giechaskiel e Clairotte, 2021; Stuart, 2004). Um dos principais desafios é a interferência da umidade, pois o vapor d'água absorve fortemente a radiação infravermelha em várias regiões do espectro, criando sobreposições de bandas de absorção que podem dificultar a detecção precisa do gás de interesse. Além disso, os sistemas FTIR requerem calibrações regulares para corrigir desvios e garantir a precisão das medições, além de exigir operadores especializados para a interpretação dos espectros, que pode ser complexa devido à presença de interferências (Popa e Udrea, 2019).

Ademais, os equipamentos de FTIR têm custos elevados, tanto na compra quanto na manutenção, especialmente os de alta resolução. Esses fatores, somados à complexidade do equipamento e à necessidade de software especializado para análise de dados, tornam a miniaturização e a implementação do FTIR em análises de campo desafiadoras (Bacsik, Mink e Keresztury, 2004).

a. Espectroscopia de absorção com Laser

A espectrometria de absorção com laser, com destaque para a técnica de TDLAS (do inglês, *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*), é uma técnica analítica óptica direta que se baseia na absorção de radiação monocromática infravermelha emitida por um laser de diodo ajustável (Lin *et al.*, 2022). A TDLAS utiliza lasers de diodo ajustáveis (*tunable*), que emitem radiação monocromática em comprimentos de onda muito bem definidos, com uma largura de banda estreita, permitindo que as moléculas absorvam radiação de forma seletiva em linhas de absorção específicas, o que aumenta a seletividade da técnica. A capacidade de

ajustar o comprimento de onda do laser permite explorar diferentes linhas de absorção (Feng *et al.*, 2021).

Dentro da tecnologia de lasers de diodo, existem diferentes tipos, cada um com suas características e aplicações específicas. Os lasers DFB (do inglês, *Distributed Feedback Laser Diode*) são conhecidos por sua estreita banda de emissão e alta estabilidade, características que os tornam ideais para aplicações que exigem alta seletividade na detecção de mistura de gases (McManus *et al.*, 2015). Os lasers ICL (do inglês, *Interband Cascade Laser*), projetados para operar no infravermelho médio, utilizam transições interbanda em estruturas de múltiplos poços quânticos, oferecendo alta eficiência mesmo em comprimentos de onda de difícil acesso para outras tecnologias de laser (Meyer *et al.*, 2020). No entanto, sua complexidade estrutural pode limitar a facilidade de uso em algumas aplicações. Os QCLs (do inglês, *Quantum Cascade Laser*), por sua vez, utilizam transições eletrônicas em nível de condução dentro de poços quânticos, permitindo alta potência e uma estreita banda de emissão, sendo ideais para aplicações exigentes em espectroscopia e na detecção de uma ampla gama de gases no infravermelho médio e distante (Hugi, Maulini e Faist, 2010).

Embora os sensores que utilizam lasers como fonte de radiação apresentem várias vantagens, sua implementação também enfrenta desafios. A miniaturização desses dispositivos exige tecnologias avançadas e materiais específicos, o que pode aumentar consideravelmente os custos de fabricação. Além disso, os lasers, especialmente os QCLs, exigem sistemas de refrigeração para operar eficientemente (Genner *et al.*, 2020).

a. Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta (UV)

Na década de 1920, os primeiros espectrofotômetros foram desenvolvidos, permitindo a análise da absorção e transmissão de radiação ultravioleta ao atravessar amostras contendo moléculas que interagem com essa radiação (GALLWAS, 2020). Tradicionalmente, esses

dispositivos são equipados com fontes de radiação, como lâmpadas de deutério e tungstênio, além de um monocromador que separa a luz em comprimentos de onda específicos para análise e um recipiente para as amostras (Picollo, Aceto e Vitorino, 2019). Também incluem um detector que mede as diferenças na intensidade da radiação antes e depois de passar pelo meio absorvente, geralmente utilizando fotomultiplicadores ou sensores de CCD (do inglês, *Charge-Coupled Devices*) (Galbán *et al.*, 2010). A introdução desses equipamentos no mercado marcou um avanço significativo na aplicação prática da espectrofotometria, estabelecendo-se como um método padrão para a análise de uma variedade de compostos, como corantes, metais, bem como gases relevantes, incluindo ozônio e dióxido de nitrogênio. (GALLWAS, 2020)

Uma das principais vantagens da espectrofotometria de absorção no UV está no tempo de resposta e no potencial para miniaturização. Além disso, com os avanços tecnológicos, o surgimento de LEDs e fotodetectores têm possibilitado a detecção direta de gases em dispositivos com o custo reduzido. Esses avanços tornam os espectrofotômetros particularmente valiosos em aplicações que exigem a detecção direta e portabilidade, consolidando a espectrofotometria UV-Vis como uma ferramenta relevante na análise de gases e voláteis em diferentes cenários (Yunusa *et al.*, 2014).

1.2. Fundamentos da técnica de espectrometria de absorção

A espectrometria de absorção é uma técnica analítica baseada na interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A radiação eletromagnética, com sua natureza ondulatória, consiste em campos elétricos e magnéticos que oscilam de maneira perpendicular entre si e à direção de propagação da onda (STUART, 2004). Essas interações ocorrem de maneira distinta, dependendo da região do espectro eletromagnético e das propriedades específicas da matéria.

As propriedades da radiação eletromagnética são descritas por grandezas como comprimento de onda (λ), frequência (ν) e energia (E). Essas grandezas estão relacionadas conforme descrito na Equação 1:

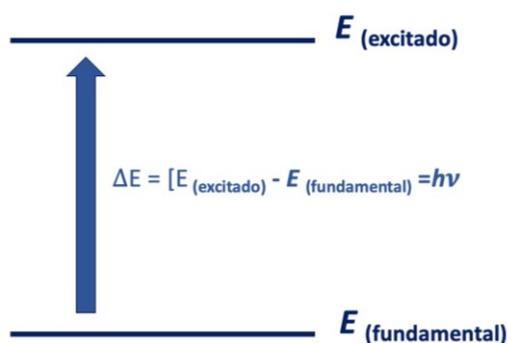
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde:

- λ é o comprimento de onda em metros (m)
- ν é a frequência em hertz (Hz).
- c é a velocidade da luz no vácuo ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

Quando a radiação atravessa um material transparente, parte dela pode ser absorvida, desde que a energia do fóton incidente (E) corresponda exatamente à diferença entre os níveis de energia envolvidos (STUART, 2004). Nessa condição, a molécula absorve o fóton e é promovida do estado fundamental, onde possui menor energia e maior estabilidade, para o estado excitado. Esse processo é quantizado, como ilustrado na Figura 5, e o comprimento de onda específico da radiação absorvida está diretamente relacionado à estrutura eletrônica das moléculas.

Figura 5. Esquema do processo de excitação provocado pela absorção de um fóton (STUART, 2004).



Na espectrometria UV/Vis, o comprimento de onda é o parâmetro mais comumente utilizado para caracterizar a radiação, uma vez que a técnica se concentra na absorção de radiação na faixa de 200 a 800 nm. Por outro lado, em técnicas espectroscópicas que exploram a interação da radiação eletromagnética com a matéria na região do infravermelho médio (MIR), o parâmetro de interesse é geralmente o número de onda (GALLWAS, 2020; STUART, 2004). O número de onda é definido como o número de ciclos de uma onda por unidade de comprimento e é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Dessa forma, torna-se mais prática e intuitiva, pois o número de onda é diretamente proporcional à energia da radiação, e pode ser visualizado pela Equação 2.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Equação 2.}$$

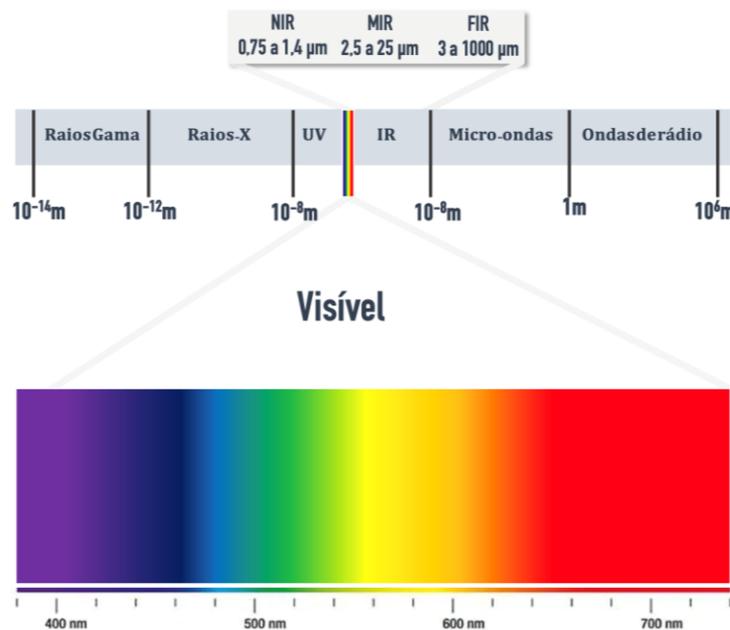
Onde:

- $\tilde{\nu}$ é o número de onda (cm^{-1})
- λ é o comprimento de onda (cm)

Dessa forma, a recíproca entre essas grandezas reflete que, ao aumentar o comprimento de onda, o número de onda diminui, e vice-versa, proporcionando uma maneira complementar de descrever a energia da radiação.

Neste contexto, o espectro eletromagnético relevante para a espectroscopia abrange comprimentos de onda entre 10^{-11} m e 10^{-4} m. A luz visível (400 nm até 700 nm) juntamente com radiações no UV (100 nm até 400 nm) são radiações com energia suficiente para provocar a transições de elétrons de ligação, enquanto transições vibracionais são observadas na região do MIR (2,5 a 25 μm). A Figura 6 ilustra a diversidade das regiões utilizadas em diferentes tipos de espectroscopia, como a UV-Vis, IR, micro-ondas e raios X.

Figura 6. Representação do espectro eletromagnético, abrangendo desde ondas de rádio de baixa frequência até raios gama de alta frequência. Modificado(Parson, 2016).



Portanto, quando a radiação eletromagnética atravessa uma solução contendo moléculas absorventes, ela transfere energia para essas moléculas à medida que avança, resultando em uma diminuição progressiva da intensidade da luz. Esse fenômeno que estabelece uma relação quantitativa entre a fração de luz que consegue atravessar a amostra, conhecida como transmitância, e a fração de luz que é absorvida pela amostra, e pode ser expressa matematicamente pela Equação 3 (STUART, 2004).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

- **T** é a Transmitância;
- **I** é a irradiância da luz transmitida;
- **I₀** é a irradiância da luz incidente.

Com base na relação entre a intensidade da luz absorvida e transmitida, define-se a absorvância (A) como a negativa do logaritmo da transmitância, como demonstrado na Equação 4:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equação (4)}$$

Além disso, a lei de Lambert-Beer estabelece que a absorvância é proporcional à concentração da espécie absorvente na amostra e ao comprimento do caminho óptico percorrido pela radiação (Bogue, 2015b). A relação é expressa pela equação 5:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

- A é a absorvância (adimensional);
- ε é o coeficiente de absorção molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$);
- c é a concentração da espécie absorvente (mol L^{-1});
- b é o comprimento do caminho óptico (cm).

No entanto, na análise espectrométrica de amostras gasosas, a Lei de Lambert-Beer pode ser adaptada para incluir variáveis específicas, como a seção de choque de absorção, que mede a probabilidade de uma molécula de gás absorver um fóton em um comprimento de onda específico e é expressa como Equação 6 (Yunusa *et al.*, 2014).

$$A = e^{-\sigma_{abs} \cdot \eta \cdot d} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

- A é a absorvância;
- σ é a seção de choque de absorção ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$);
- η é a densidade molecular (mol L^{-1});

- d é o comprimento do caminho óptico (cm).

Portanto, com as fundamentações teóricas e matemáticas estabelecidas, é possível explorar diferentes técnicas espectrométricas que utilizam radiação para determinar a concentração de analitos em fase gasosa.

1.3. Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

A espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis é amplamente utilizada na determinação de compostos que absorvem radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. Essa radiação possui energia suficiente para promover elétrons do estado fundamental para estados excitados em moléculas contendo grupos cromóforos, grupos funcionais insaturados que apresentam orbitais π , e são os principais responsáveis pela absorção na região do UV-Vis (Picollo, Aceto e Vitorino, 2019).

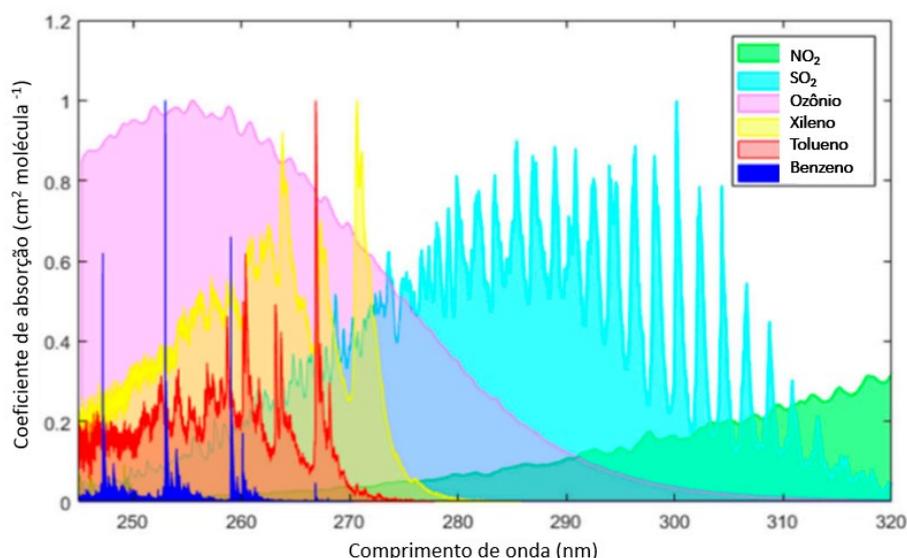
Compostos que possuem ligações simples e duplas alternadas, conhecidos como sistemas conjugados, apresentam absorção em comprimentos de onda maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, maior será o comprimento de onda absorvido, podendo atingir a região visível (400-800 nm) (GALLWAS, 2020).

As principais transições eletrônicas associadas à absorção no UV-Vis incluem: Transições $\pi \rightarrow \pi^*$, que ocorrem quando elétrons localizados em orbitais π , provenientes de ligações duplas ou triplas (como $C=C$, $C \equiv C$ e em anéis aromáticos), são promovidos para orbitais anti-ligantes π^* (Mach, Volkin e Russell Middaugh, 1995). Estas transições são características de compostos com sistemas conjugados e apresentam altos valores de absortividade molar (ϵ), com absorção em regiões entre 200 e 700 nm; Transições $n \rightarrow \pi^*$, que envolvem elétrons não ligantes (n), tipicamente associados a átomos como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, que são excitados para orbitais anti-ligantes π^* . Embora tenham menor absortividade molar em comparação às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, essas transições também resultam na

absorção de radiação UV e são observadas em compostos saturados contendo pares de elétrons desemparelhados. Transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$. As transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocorrem em moléculas saturadas, onde elétrons em ligações simples (σ) são excitados para orbitais anti-ligantes σ^* , requerendo comprimentos de onda menores (abaixo de 150 nm). Enquanto as transições $n \rightarrow \sigma^*$ envolvem pares de elétrons não ligantes sendo promovidos para orbitais anti-ligantes σ^* , com absorção em comprimentos de onda entre 150 e 250 nm (Mach, Volkin e Russell Midaugh, 1995).

Essas transições resultam na absorção de radiação em comprimentos de onda específicos, o que permite que a técnica UV-Vis seja usada para quantificar gases como O_3 , NO_2 , SO_2 e compostos orgânicos voláteis (COVs), garantindo alta seletividade na detecção, com detectabilidade na ordem de ppmv (Figura 7) (Hodgkinson e Tatam, 2013).

Figura 7. Espectro de absorção de radiação UV por moléculas em estado gasoso. Modificado (Hodgkinson e Tatam, 2013).



Além disso, a técnica conta com instrumentação que possibilita análises não invasivas e, em muitos casos, elimina a necessidade de coleta de amostras, permitindo medições *in situ* por meio de células de fluxo. Essa característica torna a espectrofotometria UV-Vis

especialmente eficiente para o monitoramento contínuo de gases, oferecendo respostas rápidas e precisas (Bogue, 2015a).

1.4. Espectrometria de absorção no Infravermelho Médio

As radiações infravermelhas (IR) são classificadas com base na energia e no comprimento de onda da radiação, dividindo-se em três categorias principais: infravermelho próximo, médio e distante (STUART, 2004). O infravermelho próximo (NIR, do inglês (Frey *et al.*, 2011)) abrange comprimentos de onda de aproximadamente 0,75 a 1,4 μm e possui a maior energia entre as três categorias. Essa faixa é frequentemente utilizada em aplicações que requerem maior penetração e alta resolução, como na espectroscopia de fibra óptica .

O infravermelho médio (MIR, do inglês, *Mid-Infrared*) abrange comprimentos de onda de cerca de 2,5 a 25 μm . Essa região é a mais amplamente utilizada na espectroscopia molecular, pois nela ocorrem as transições vibracionais mais significativas das moléculas. Isso a torna ideal para o estudo da composição molecular e para a identificação de substâncias químicas, já que muitas bandas de absorção características das ligações moleculares se encontram nesta faixa (Haas e Mizaikoff, 2016).

Por fim, o infravermelho distante (FIR, do inglês *Far-Infrared*) cobre comprimentos de onda de 25 a 1000 μm , caracterizando-se por menor energia. É empregado em estudos de materiais e em aplicações científicas relacionadas à análise de excitações rotacionais e outras transições de baixa energia. Além disso, o infravermelho distante é utilizado em astronomia para observar objetos frios no universo, como nuvens de poeira e gás interestelar (Harries *et al.*, 2008).

A espectrometria IR é uma técnica analítica que possibilita a caracterização de materiais por meio da absorção, reflexão ou emissão de radiação infravermelha, especialmente na faixa

do MIR. A interação entre as moléculas e a radiação IR resulta na absorção de energia, induzindo alterações nos seus estados vibracionais (Katon, 1996; STUART, 2004).

Para que uma molécula absorva radiação infravermelha, a frequência da radiação deve coincidir com a frequência natural de um de seus modos de vibração. Esse fenômeno, conhecido como ressonância, ocorre quando a energia da radiação é transferida para a molécula, causando uma transição entre níveis vibracionais. A frequência de cada modo de vibração molecular é determinada pelas massas dos átomos envolvidos e pela rigidez da ligação, conforme descrito pela equação 7.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equação (3).}$$

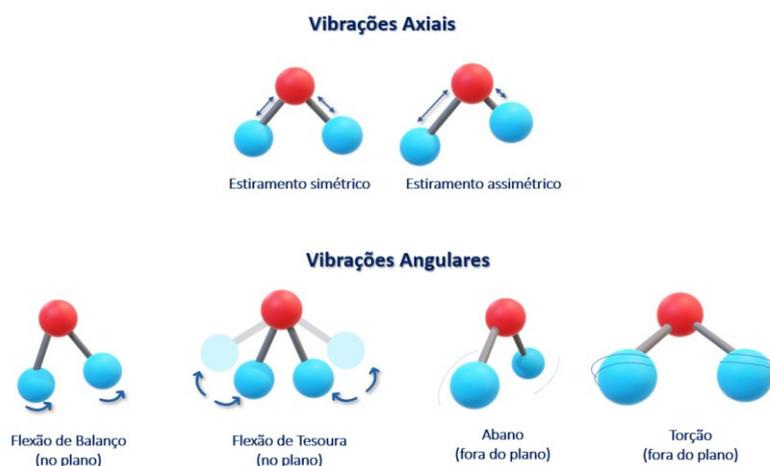
Onde:

- ν é a frequência específica;
- μ é a massa efetiva;
- k é a constante de força das ligações.

As diferentes frequências da radiação IR podem induzir alongamentos, deformações ou vibrações específicas das ligações atômicas dentro das moléculas, gerando bandas de absorção características no espectro IR. Essas vibrações podem ser classificadas como axiais ou angulares. Vibrações axiais incluem: Alongamento simétrico: as ligações de um átomo central se estendem ou contraem simultaneamente; Alongamento assimétrico: uma ligação se estende enquanto a outra se contrai. Enquanto Vibrações angulares incluem deformações de flexão, como: Flexão no plano, Tesoura: os átomos se movem em direções opostas, aproximando-se ou afastando-se dentro de um plano; Balanço, os átomos movem-se paralelamente ao plano molecular. Além de, Flexão fora do plano, como: Abanador: os átomos movem-se em direções

opostas fora do plano molecular; Torção: os átomos movem-se em direções opostas fora do plano, com um movimento de rotação (Figura 7) (Katon, 1996; STUART, 2004).

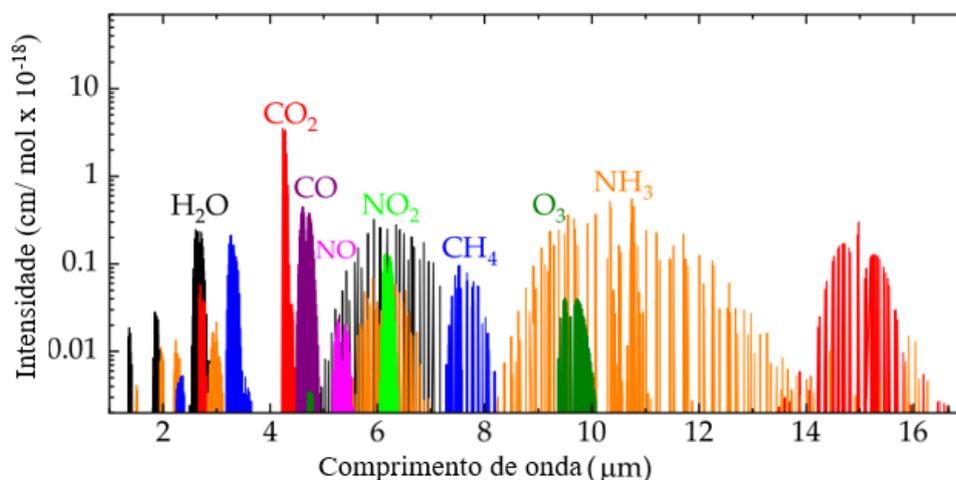
Figura 8. Representação das vibrações moleculares em uma molécula triatômica, causada pela radiação IR e suas principais classificações (STUART, 2004).



Os modos normais de vibração e o processo de absorção de radiação IR podem ser interpretados com um modelo simplificado, onde as moléculas são tratadas como conjuntos de massas interligadas por "molas". Nesse modelo, as vibrações moleculares correspondem a oscilações harmônicas em torno de posições de equilíbrio.

Cada molécula apresenta um perfil exclusivo de bandas de absorção no espectro infravermelho, que reflete suas transições vibracionais e rotacionais características (Figura 8). Isso torna a espectrometria IR uma ferramenta poderosa para identificar gases específicos e quantificar com alta seletividade (Hodgkinson e Tatam, 2013; Yunusa *et al.*, 2014).

Figura 9. Espectros de absorção da radiação IR por diferentes moléculas no estado gasosos (Hodgkinson e Tatam, 2013)



A espectrometria IR permite detectar concentrações de gases em níveis tão baixos quanto ppmv e ppbv, mesmo em misturas complexas. Essa alta detectabilidade é diretamente atribuída à seletividade inerente da técnica, que explora as diferenças nas bandas de absorção de moléculas distintas. Além disso, a espectrometria IR é uma metodologia não destrutiva, oferecendo respostas em tempo real e viabilizando o monitoramento contínuo de diversos processos (Bogue, 2015a; Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

1.5. Sensores Ópticos para Determinação de Gases: Princípio e Aplicações

Os sensores ópticos baseados na absorção de radiação eletromagnética são ferramentas poderosas para a detecção e quantificação de analitos em fase gasosa. Um sensor óptico é composto por três componentes principais: (a) uma fonte de radiação que emite luz em comprimentos de onda específicos, (b) uma célula ou compartimento de amostra que permite a interação entre a radiação e o analito, e (c) um detector capaz de identificar variações na intensidade luminosa transmitida após essa interação (Bogue, 2015a; Yunusa *et al.*, 2014).

A integração de dispositivos ópticos, como fibras ópticas, lasers e LEDs, juntamente com detectores sensíveis e compartimentos de amostras em diferentes configurações, tem

impulsionado o desenvolvimento de sensores ópticos portáteis com alta seletividade e detectabilidade (Hodgkinson e Tatam, 2013). Esses sensores são amplamente aplicados em áreas como monitoramento ambiental e diagnóstico de doenças, oferecendo resultados precisos de forma não destrutiva e não invasiva.

Além disso, os avanços tecnológicos têm desempenhado um papel importante na miniaturização dos dispositivos, permitindo a criação de instrumentos compactos e portáteis que possibilitam o monitoramento diretamente no local de interesse, eliminando a necessidade de transporte de amostras para laboratórios centralizados. Essa característica torna a tecnologia uma aliada importante em aplicações de campo, garantindo eficiência e respostas rápidas (Barreto, Leal, *et al.*, 2021)

a) Fonte de radiação

A escolha da fonte de radiação varia conforme a região do espectro eletromagnético utilizada e o grau de portabilidade exigido. Por exemplo, as lâmpadas de deutério (Figura 9.A) são fontes contínuas que emitem luz na faixa do ultravioleta, entre 160 e 400 nm. O princípio de funcionamento dessas lâmpadas baseia-se na excitação elétrica de um gás de deutério confinado em uma cápsula de quartzo. Quando a corrente elétrica atravessa o tubo contendo o gás, ocorre uma descarga elétrica que excita as moléculas de deutério. Esse processo resulta na emissão de radiação UV, produzida quando os elétrons excitados retornam ao estado fundamental. O tubo de quartzo é utilizado para assegurar uma transmissão eficiente, permitindo que a luz seja emitida de maneira eficaz (Sperfeld *et al.*, 2003).

De maneira semelhante, as lâmpadas de vapor de mercúrio (Figura 9.B) consistem em um bulbo de vidro que contém mercúrio líquido e um gás inerte, como o argônio, que facilita a ionização inicial. A aplicação de uma corrente elétrica gera uma faísca conduzida pelo gás inerte, iniciando o processo de condução elétrica. O calor gerado vaporiza o mercúrio,

permitindo a formação de um arco elétrico que atravessa o vapor. Esse arco excita os átomos de mercúrio, que, ao retornarem ao estado fundamental, emitem radiação ultravioleta. Após alguns minutos de operação, a lâmpada estabiliza-se em termos de temperatura e pressão, garantindo uma emissão contínua e estável de radiação UV. No entanto, ao contrário da lâmpada de deutério, que emite uma ampla faixa de radiação no espectro eletromagnético, a lâmpada de vapor de mercúrio apresenta uma emissão mais concentrada, predominantemente em torno de 254 nm (Forbes e Harrison, 1925).

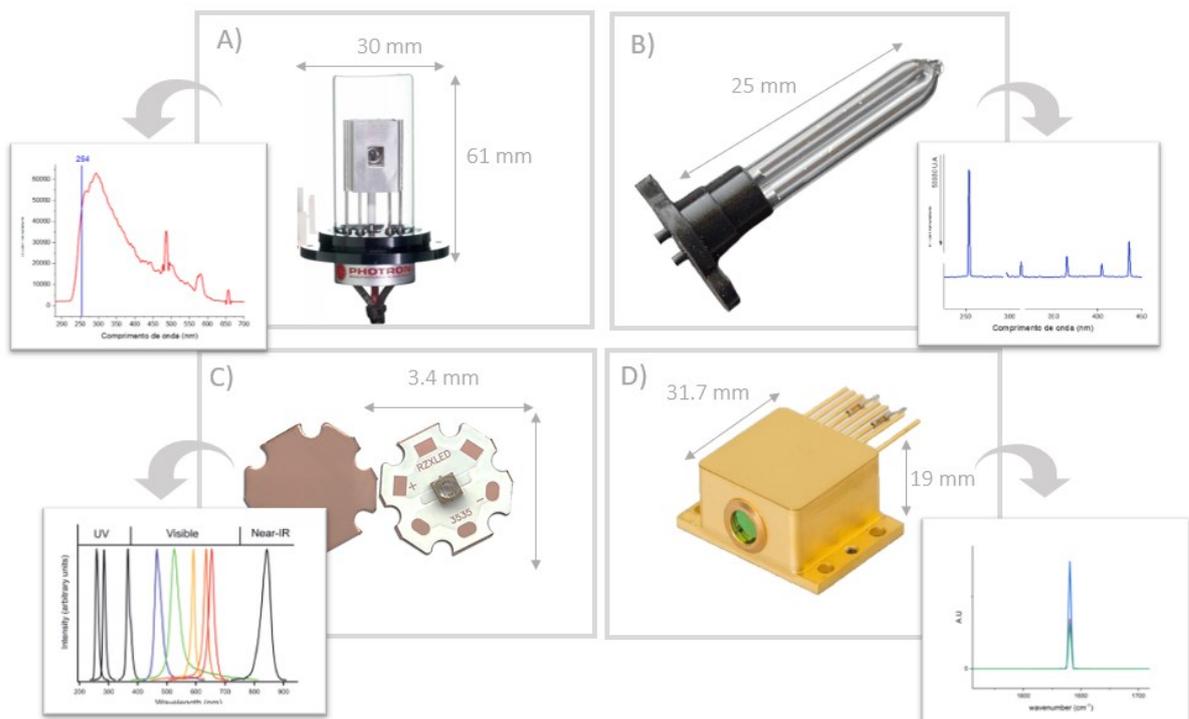
Os LEDs são componentes semicondutores que emitem radiação ao serem atravessados por uma corrente elétrica (Figura 9.C). A emissão de luz ocorre devido à recombinação entre elétrons e lacunas presentes no material semicondutor. Quando a corrente atinge uma intensidade apropriada, essa recombinação libera energia na forma de fótons (Macka, Piasecki e Dasgupta, 2014a). Os comprimentos de onda da radiação emitida pelos LEDs variam do ultravioleta ao infravermelho médio, dependendo do material semicondutor utilizado, como GaAs ou GaN. Além disso, os LEDs possuem uma banda de emissão estreita, geralmente entre 20 e 50 nm, que possibilita a emissão de luz em faixas específicas do espectro eletromagnético. Essa característica torna os LEDs especialmente úteis em sensores ópticos, permitindo medições altamente seletivas e minimizando interferências de substâncias que absorvem em comprimentos de onda adjacentes (Lay-Ekuakille, Vendramin e Trotta, 2009). Assim, os LEDs eliminam a necessidade de monocromadores para isolar o comprimento de onda desejado, simplificando o design do sensor e contribuindo para sua miniaturização. Adicionalmente, a emissão restrita ao comprimento de onda de interesse está alinhada ao princípio da Lei de Lambert-Beer, potencializando sua aplicação na quantificação de compostos (Hamilton, White e Nakhleh, 1996).

Por fim, os lasers, como os ICL e QCL, também são dispositivos semicondutores cuja estrutura é composta por camadas quânticas projetadas para gerar radiação em comprimentos

de onda ajustáveis no infravermelho médio e distante (Figura 9.C). Essas camadas semicondutoras possuem uma configuração heteroestrutural, com cada camada apresentando uma largura de banda específica (McManus *et al.*, 2015). Quando uma corrente elétrica é aplicada, os elétrons são acelerados através dessas camadas quânticas, criando uma cascata de transições eletrônicas que resulta em múltiplas emissões de fótons. A radiação gerada tem comprimentos de onda ajustáveis, tipicamente no infravermelho médio e distante. Essa estrutura proporciona alta seletividade na análise espectral e a capacidade de ajustar a faixa de emissão, tornando os lasers de cascata quântica especialmente valiosos para aplicações que exigem resolução espectral extremamente fina (Hugi, Maulini e Faist, 2010). Assim como os LEDs, os QCLs não necessitam de dispositivos como fotomonocromadores para selecionar o comprimento de onda.

Figura 10. Ilustração de diferentes fontes de radiação e seus respectivos espectros de emissão.

A) Lâmpada de deutério; B) Mini lâmpada de vapor de mercúrio; C) LED; D) QCL.



a) Compartimento de amostras / células para gás

A interação entre o analito em fase gasosa e a radiação ocorre dentro de uma célula de medição de gases, que desempenha função análoga à de uma cubeta em espectrofotometria de soluções líquidas. Conforme estabelecido pela Lei de Lambert-Beer, a absorvância do analito é diretamente proporcional ao caminho óptico, o que implica que a detectabilidade de um sensor óptico é afetada pelo comprimento do caminho óptico da célula de medição gasosa. Diferentes tipos de células ópticas gasosas estão disponíveis, cada uma projetada para atender a necessidades analíticas específicas. Por exemplo, as células *multipass* (Figura 10.A) são compostas por uma série de superfícies reflexivas que permitem que o feixe de luz seja refletido várias vezes dentro da célula antes de sair, maximizando a interação entre a luz e as moléculas de gás. Estas células, como a Whitecell ou as células de Herriot, proporcionam um caminho óptico mais longo, o que pode melhorar a detectabilidade do sensor (Hodgkinson e Tatam, 2013; Yunusa *et al.*, 2014).

Uma das principais limitações da célula de Herriot é o volume de amostra. Esta célula, em comparação com outros tipos, ocupa uma área maior devido à disposição dos espelhos e à necessidade de espaço para permitir múltiplas reflexões do feixe de luz. Isso torna a célula menos adequada para aplicações em dispositivos portáteis ou compactos. Além disso, ela exige um grande volume interno, o que implica a troca de uma quantidade significativa de gás a cada medição (~50 - 100 mL), resultando em tempos de resposta mais longos, pois o sistema precisa aguardar que a célula seja preenchida com a nova amostra de gás antes de realizar a medição. Outra desvantagem é a complexidade no alinhamento e na operação. A necessidade de componentes ópticos específicos e de um alinhamento preciso pode dificultar a instalação inicial, a manutenção contínua e comprometer a portabilidade do dispositivo (Viotti *et al.*, 2022).

Em contraste, as células gasosas do tipo guia de onda *singlepass* apresentam uma arquitetura mais compacta, permitindo o uso de volumes de amostra significativamente menores em comparação com as células de Herriot ($\sim\mu\text{L}$). Isso as torna ideais para a miniaturização de sensores ópticos. Um exemplo dessa tecnologia são os guias de onda de núcleo oco (HCW, do inglês, *Hollow Core Waveguides*), conforme ilustrado na Figura 10.B. Esses guias operam principalmente por dois mecanismos: guia de bandgap fotônico e guia de reflexão antirressonante. Nas fibras de bandgap fotônico (PBGFs), a luz é confinada em um núcleo oco cercado por uma estrutura periódica que cria um bandgap fotônico, impedindo a propagação de certos comprimentos de onda, enquanto permite a transmissão de outros, resultando em perdas muito baixas e alta eficiência de transmissão (Khan, Newport e Calvé, 2019).

Por outro lado, os guias de reflexão antirressonante são constituídos por camadas revestidas internamente com filmes metálicos de alta refletividade, como prata (Ag), e cobertos com um material dielétrico de alto índice de refração, como iodeto de prata (AgI). A diferença nos índices de refração entre o filme metálico e o material dielétrico facilita a reflexão interna total da radiação ao longo do núcleo oco, permitindo um confinamento eficaz da luz. Esse mecanismo torna os HCWs uma solução eficaz para a análise espectroscópica de gases (Nikodem, 2020).

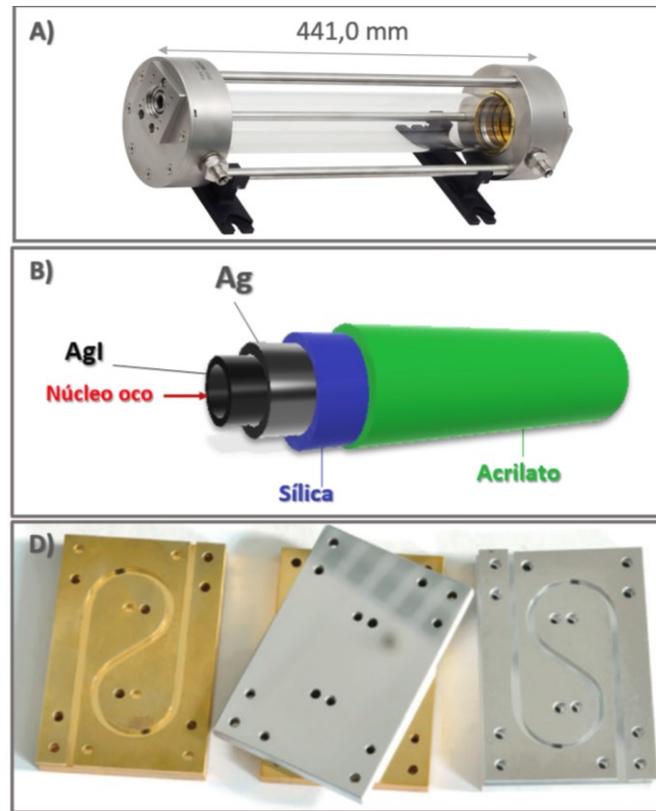
A fabricação de HCWs, utilizando diversas técnicas, permite a prototipagem ágil, embora os processos, especialmente aqueles que envolvem bandgap fotônico, possam ser complexos e dispendiosos. Além disso, os HCWs podem ser sensíveis a problemas de alinhamento, o que pode aumentar as perdas ópticas e reduzir o desempenho do sistema. O desalinhamento exige uma calibração meticulosa para garantir a eficiência do guia de onda. Além disso, para a detecção de compostos gasosos com concentrações em níveis de ppbv, especialmente quando o analito possui uma pequena seção de choque de absorvância, o

caminho óptico precisa ser otimizado para aumentar a detectabilidade. Contudo, como os HCWs são rígidos, a flexibilidade excessiva pode causar atenuação significativa, o que resulta no aumento das dimensões do instrumento (Nikodem, 2020).

Uma solução inovadora para reduzir o tamanho da célula de gás é o guia de onda integrado ao substrato (iHWG, do inglês, *Substrate-integrate Hollow Wave Guides*), desenvolvido por Mizaikoff e colaboradores. Este dispositivo combina as funções de célula de gás e guia de onda em uma estrutura compacta, composta por um substrato metálico polido de alta refletividade. O substrato contém um canal projetado para permitir múltiplas reflexões totais, o que aumenta o caminho óptico e melhora a eficiência da interação entre a radiação e as amostras gasosas. O canal do iHWG pode ser projetado com diferentes geometrias, permitindo ajustar o comprimento do caminho óptico sem comprometer as dimensões finais do dispositivo (Barreto, Kokoric, *et al.*, 2021; Wilk, Chance Carter, *et al.*, 2013).

Além disso, o iHWG requer apenas pequenas quantidades de amostra, na ordem de nanolitros, resultando em tempos transientes mais curtos e possibilitando medições rápidas. Essa característica torna o iHWG adequado para sistemas de análise em fluxo, permitindo monitoramento em tempo real e aplicações online. A Figura 10 ilustra diferentes geometrias para o substrato do iHWG. A versatilidade dos iHWGs também permite sua combinação com diversas fontes de radiação e detectores. Sensores ópticos baseados em iHWGs têm sido empregados para detectar uma ampla gama de espécies gasosas, como metano, propano, dióxido de carbono, tolueno, xileno e outros, alcançando limites de detecção na faixa de ppbv. O uso de iHWGs como células gasosas mostra grande potencial para a miniaturização e portabilidade de sensores ópticos, permitindo o desenvolvimento de métodos para quantificação de diversos analitos em uma ampla gama de amostras (Barreto, Kokoric, *et al.*, 2021; Fortes *et al.*, 2014).

Figura 11. A) Imagem ilustrativa de uma célula de gás do tipo *multipass*; B) Layout esquemático do guia de onda oco (HWG) de sílica com revestimento metálico, modificado; C) iHWG com diferentes materiais.



a) Detectores ópticos

Os detectores ópticos são dispositivos que convertem a luz incidente em sinais elétricos, desempenhando um papel fundamental em diversas aplicações, desde a detecção de radiação ultravioleta até a geração de imagens no infravermelho (Bogue, 2015a). Um exemplo clássico são os tubos fotomultiplicadores, dispositivos altamente sensíveis que amplificam sinais de luz fracos, convertendo-os em sinais elétricos mensuráveis. O tubo fotomultiplicador possui uma janela revestida com um material fotossensível, o fotocátodo, que permite a entrada de fótons (Galbán *et al.*, 2010). Quando um fóton atinge o fotocátodo, ele pode liberar um elétron por efeito fotoelétrico, com eficiência dependente da energia do fóton e das propriedades do

material. O elétron liberado é acelerado por um campo elétrico e direcionado a uma série de dinodos, que estão em um potencial elétrico progressivamente mais alto. A colisão do elétron com o dinodo gera múltiplos elétrons, e esse processo se repete em cada estágio, resultando em uma cascata de elétrons. Após passar por vários dinodos, os elétrons são coletados pelo ânodo, gerando uma corrente elétrica proporcional à quantidade de fótons incidentes. Apesar da alta detectabilidade, os tubos fotomultiplicadores apresentam desvantagens, como a sensibilidade à luz de fundo, que pode interferir na medição de sinais fracos, e a necessidade de alta tensão para gerar os campos elétricos, o que os torna relativamente frágeis e de grande porte, limitando sua aplicação em ambientes portáteis ou em detecção em certas regiões espectrais, como o FIR (Gundacker e Heering, 2020).

Em contrapartida, o fotodetector baseado em telúrio cádmio e mercúrio (MCT), um material semicondutor cuja composição pode ser ajustada para responder a diferentes comprimentos de onda, é amplamente utilizado na detecção de radiação infravermelha. Quando a radiação infravermelha atinge o material semicondutor, os fótons promovem elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares de elétron-buraco. Sob a influência de um campo elétrico, esses elétrons e lacunas geram uma corrente elétrica proporcional à intensidade da radiação incidente. Os detectores MCT podem ser ajustados para cobrir uma ampla gama de comprimentos de onda, do NIR ao FIR, oferecendo alta detectabilidade e rápida resposta, além de tamanhos reduzidos, tornando-os ideais para sensores portáteis (Gravrand *et al.*, 2016).

Além dos MCTs, os fotodiodos também operam por efeito fotoelétrico, mas sua resposta depende do material semicondutor utilizado. Por exemplo, fotodiodos de GaN são sensíveis a comprimentos de onda entre 200 nm e 400 nm, enquanto fotodiodos de Si respondem a comprimentos de onda de 400 nm a 1100 nm, cobrindo o espectro visível e

infravermelho próximo. Os fotodiodos de Ge estendem essa faixa até 1600 nm, sendo ideais para o infravermelho próximo (Baeg *et al.*, 2013).

Avanços recentes nos componentes ópticos têm permitido a detecção de gases e compostos voláteis em tempos reduzidos, com diversas aplicações em áreas como monitoramento ambiental, diagnóstico clínico e segurança industrial. Por exemplo, foi desenvolvida uma plataforma de absorção óptica diferencial ultravioleta (UV-DOAS, do inglês *Ultraviolet Differential Optical Absorption Spectroscopy*) para detectar H₂S e CS₂, gases resultantes da decomposição do SF₆ em equipamentos elétricos. Os autores utilizaram uma lâmpada de deutério como fonte de radiação, uma célula de gás personalizada, confeccionada em aço inoxidável, com comprimento óptico de 0,8 m, e um espectrômetro portátil para a detecção dos compostos (Li *et al.*, 2018).

Além disso, foi desenvolvido um sensor compacto para a análise direta de metano, que combina iHWG com ICL na faixa de 3,366 µm, alcançando limites de detecção de 6 ppmv (Tütüncü *et al.*, 2016). Outro avanço significativo consiste em um sistema para monitoramento online da respiração exalada em uma unidade de “terapia intensiva para camundongos” (MICU), que utiliza um espectrômetro de infravermelho e um sensor de oxigênio. Esse sistema permite a análise em tempo real do consumo de O₂ e da produção de CO₂, monitorando variações no quociente respiratório (RQ) dos animais (Fortes *et al.*, 2014).

Diante deste cenário, a combinação de fontes de radiação compactas e eficientes, que dispensam o uso de filtros ou monocromadores, associada a iHWGs e fotodetectores, representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de sensores portáteis e de resposta rápida para a detecção direta de gases e espécies voláteis. Essa integração não apenas atende às crescentes demandas do mercado por analisadores de ar compactos, com tempo de resposta reduzido e facilidade de manuseio, mas também oferece novas alternativas que podem ser aplicadas em diagnósticos precoces de doenças e outras situações emergentes.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver plataformas analíticas portáteis para a quantificação de espécies em fase gasosa utilizando sensores ópticos baseados em guias de onda oco integrados ao substrato (iHWG) e medidas de absorbância para aplicação em diversos problemas analíticos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **CAPÍTULO 1**

Desenvolver uma plataforma analítica para o monitoramento de ozônio em ambientes internos, usando uma mini lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação, uma iHWG como célula para interação entre a radiação e a amostra, e um espectrômetro portátil como detector

- **CAPÍTULO 2**

Desenvolver uma plataforma analítica para a quantificação de sulfito em amostras de bebidas, utilizando extração por volatilização e integração iHWG, LED com emissão no UV e um fotodetector.

- **CAPÍTULO 3**

Fabricar guias de onda oco integrados ao substrato (iHWGs) por meio de impressão 3D e aplicar para a detecção de compostos orgânicos voláteis, usando LED com emissão no UV e um fotodetector.

- **CAPÍTULO 4**

Desenvolver e validar um sensor para o monitoramento de gases tóxicos presentes em ambientes de trabalho confinado, utilizando QCL como fonte de radiação e detectores MCT.

CAPÍTULO 1

**Plataforma analítica para quantificação de ozônio utilizando iHWG, mini
lâmpada de vapor de mercúrio e espectrômetro portátil.**

3 INTRODUÇÃO

O ozônio é uma molécula essencial para a manutenção da vida na Terra, com propriedades químicas e físicas que desempenham um papel crucial na proteção ambiental. O ozônio estratosférico, presente entre 15 e 65 km de altitude, é fundamental para a absorção da radiação UV prejudicial, atuando como um escudo contra os raios solares nocivos (Petrucci *et al.*, 2022a).

Entretanto, o ozônio presente na troposfera pode ser produzido naturalmente em ambientes externos por meio de reações entre óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de radiação ultravioleta. Em ambientes internos, pode ser gerado pelo uso de impressoras e outros equipamentos que utilizam fontes de luz UV ou descargas elétricas. Além disso, o ozônio tem sido produzido intencionalmente como agente bactericida devido ao seu alto potencial de oxidação ($E = +2,7V$), sendo utilizado na esterilização de materiais, purificação de água e eliminação de odores (Environment Protection Agency, 2020; Petrucci *et al.*, 2022a).

No entanto, a exposição ao ozônio pode ter efeitos adversos à saúde humana, como a redução da função pulmonar, problemas respiratórios (como tosse e falta de ar), e agravamento de doenças como asma e enfisema, aumentando o risco de morte prematura por causas respiratórias. Estudos recentes também associaram a exposição ao ozônio à mortalidade por uma ampla gama de doenças, incluindo doenças cardiovasculares, hipertensivas e cerebrovasculares.

Por essa razão, ambientes fechados — onde as pessoas passam a maior parte do tempo — devem ter a qualidade do ar monitorada constantemente. Devido ao seu caráter poluente, órgãos reguladores e organizações de saúde estabeleceram limites de exposição ao ozônio com base no tempo de exposição. A EPA revisou, em 2020, os critérios de qualidade do ar em relação ao ozônio e estabeleceu limites de 0,08 ppmv e 0,09 ppmv para períodos de exposição

de 1 e 8 horas, respectivamente. No Brasil, o Ministério do Trabalho, por meio da Norma Regulamentadora (NR 15), indica uma exposição máxima de 0,08 ppmv para jornadas de trabalho de 8 horas (Ministério do Trabalho., 1992).

O uso indiscriminado de geradores de ozônio em clínicas estéticas, odontológicas e até mesmo em tratamentos alternativos para o vírus Sars-CoV-2 expõe profissionais e pacientes a concentrações desconhecidas de ozônio. Assim, a miniaturização de sensores possibilita maior portabilidade e redução de custos para o monitoramento em tempo real das concentrações de ozônio. Por esse motivo, métodos analíticos portáteis e de baixo custo para monitoramento de ozônio são essenciais para garantir a qualidade do ar em diferentes cenários (Cattel *et al.*, 2021; Zeng *et al.*, 2020).

O equipamento considerado padrão-ouro para quantificação de ozônio baseia-se em medições de absorvância a 254 nm, uma faixa do espectro onde o ozônio apresenta forte absorção devido às transições eletrônicas em seus orbitais π e não ligantes (n). A molécula de ozônio possui uma estrutura ressonante com ligações duplas e simples, permitindo que ocorram transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$. Ambas as transições ocorrem na região do ultravioleta, como em 254 nm, e são responsáveis pela forte absorção do ozônio nessa faixa do espectro. No entanto, esses instrumentos comerciais apresentam limitações, como tamanho, alto custo e baixa portabilidade, o que dificulta sua implementação em redes de monitoramento em diferentes locais (Petrucci *et al.*, 2022a).

Diante dessas limitações, novas abordagens e estratégias para detecção de ozônio têm sido desenvolvidas. Um dos métodos mais comumente empregados explora a reatividade do ozônio com compostos orgânicos, especialmente corantes. O uso de corantes como reagentes é adequado porque suas moléculas possuem sistemas conjugados que facilitam a transferência de elétrons, tornando os corantes suscetíveis à oxidação pelo ozônio. Assim, esses dispositivos baseiam-se no monitoramento da descoloração do reagente, normalmente por meio de

espectrofotômetros, oferecendo uma alternativa indireta, de baixo custo e fácil portabilidade (Fernandes *et al.*, 2020).

Nesse contexto, um dispositivo colorimétrico baseado no gradiente de descoloração detectou ozônio por meio da difusão do gás em um substrato poroso. O dispositivo utilizou a reação de descoloração do corante índigo, criando um gradiente que se deslocava à medida que o ozônio reagia. O sensor monitorou o deslocamento desse gradiente, permitindo a detecção de concentrações de ozônio a partir de 10 ppbv, após 3,5 minutos de amostragem, com uma faixa linear de 0 a 500 ppbv. No entanto, a irreversibilidade da reação limita a durabilidade do sensor, e sua detectabilidade são influenciadas por condições ambientais, como umidade e temperatura (Wang e Tao, 2018).

Neste mesmo contexto, outra abordagem utilizou papel impregnado com corante índigo, cuja descoloração foi avaliada por fotômetros que mediram a refletância da superfície. Esse método possibilitou medições locais, com limites de detecção em torno de 400 ppbv de ozônio. Contudo, a umidade relativa interferiu na precisão das medições, ressaltando a importância de controlar as condições ambientais. Outro dispositivo foi utilizado com o uso de corantes como laranja I e II, aplicados em papel para detecção indireta de ozônio, alcançando limites de detecção semelhantes, em torno de 400 ppbv (Yamada, Akaoka e Nakamura, 2010).

Além das abordagens colorimétricas, outras técnicas foram exploradas para o monitoramento de ozônio. Um exemplo é o desenvolvimento de um dispositivo para a medição de ozônio sobre o oceano, baseado na reação de quimiluminescência entre ozônio e óxido nítrico. Nessa reação, o ozônio oxida o óxido nítrico, formando dióxido de nitrogênio em um estado excitado, e a quimiluminescência ocorre quando o NO_2 excitado retorna ao seu estado fundamental, liberando radiação no intervalo de 600 nm a 2800 nm. Posteriormente, a emissão foi detectada por um tubo fotomultiplicador. No entanto, o sinal gerado pela quimiluminescência pode ser sensível à presença de outras moléculas atmosféricas, como H_2 ,

CO₂ e H₂O, que interferem no processo; o vapor d'água pode causar uma supressão do sinal em instrumentos de quimiluminescência, afetando a precisão das medições (Felix *et al.*, 2011).

Outra técnica instrumental explorada para quantificação de ozônio é o uso de semicondutores metálicos, como o MOX dopado com Zn²⁺ em dissulfeto de molibdênio, que detecta variações na resistência elétrica do material em resposta à adsorção de gases. Esse dispositivo alcançou limites de detecção de 17 ppbv para ozônio e demonstrou a capacidade de distinguir rapidamente entre ozônio e dióxido de nitrogênio, com resposta em apenas 14 segundos, mostrando potencial para o monitoramento contínuo de poluentes atmosféricos (Lima, de *et al.*, 2021).

As bandas de absorção do ozônio na região infravermelha, especialmente em torno de 1040 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹, são resultados das transições vibracionais da molécula, devido a mudanças no momento dipolar durante a excitação vibracional. Portanto, a absorção IR é uma técnica utilizada na detecção de O₃. Um exemplo disso é o ozônio detectado utilizando espectroscopia de FTIR, em um estudo realizado no parque urbano de Mauna Kea, no Havai, onde medições foram feitas ao longo de 24 horas. Essa abordagem permitiu a coleta de perfis de concentração de ozônio com alta resolução temporal e detecções de ozônio em níveis de ppbv (García *et al.*, 2012).

Diante do exposto, destaca-se a necessidade de dispositivos compactos, com resposta rápida e seletivos para a detecção direta de ozônio (Cesarino *et al.*, 2011; Garcia, Allen e Cardoso, 2014; Liu *et al.*, 2020). Nesse contexto, a principal característica dos iHWGs — sua capacidade de permitir múltiplas reflexões da luz dentro do guia — é adequada para sistemas de detecção direta de gases. Essa capacidade aumenta o comprimento do caminho óptico e prolonga a interação entre a luz e o gás, aumentando a detectabilidade do dispositivo sem comprometer o tempo de resposta e a portabilidade.

Diante dessas considerações, a combinação de iHWG e fontes de radiação UV representa um desafio, pois a eficiência na reflexão das radiações de baixo comprimento de onda, como 254 nm, depende da qualidade da superfície do caminho óptico, que precisa ser altamente polida para maximizar a reflexão e minimizar fenômenos ópticos indesejados, como a difração (Jodpimai, Boonduang e Limsuwan, 2016; Marcus *et al.*, 2015).

Portanto, neste capítulo, propomos, pela primeira vez, um sensor que utiliza uma fonte de radiação UV de baixo custo, como a lâmpada de vapor de mercúrio combinada com iHWG de alumínio e espectrômetro USB portátil com fibra ótica como detector. Ambos os componentes possuem tamanho e funcionalidade que facilitam a portabilidade de um sensor óptico direto, com respostas próximas ao tempo real, para a detecção de ozônio

3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO – CAPÍTULO 1

Desenvolver e validar uma plataforma analítica com tamanho reduzido e tempo de resposta rápido para o monitoramento direto de ozônio em ambientes internos, utilizando uma mini lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão como fonte de radiação, uma célula de amostra gasosa iHWG de alumínio, e um espectrômetro portátil USB acoplado a fibras ópticas.

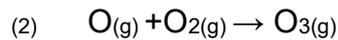
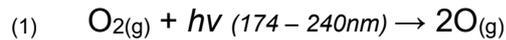
3.2 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do sensor e validação do método, foram utilizados os seguintes reagentes e materiais: Indigotrisulfonato de potássio, $C_{16}H_7K_3N_2O_{11}S_3$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA); um compressor de ar (Gast 161 Manufacturing, Inc., Michigan, EUA); uma mini lâmpada de vapor de mercúrio (UV-C, Rexim LLC, Watertown, MA); rotômetros (Simokit Tecnologia, Curitiba, Brasil); um higrômetro digital 169 (AM2302/DHT22, AOSONG, Canadá); um espectrofotômetro USB (USB 4000, OceanOptics, EUA); uma lâmpada de deutério (AVANTES, AvaLight-D(H)-S); guias de onda de alumínio (iHWG-Al) e latão (iHWG-Br) fabricados na Universidade de Ulm, Alemanha; um purificador de ar baseado na geração de ozônio (modelo Iza-Air, M>, Caxias do Sul, Brasil); um aquecedor flexível de poliimida (Omega Engineering, Connecticut, EUA); e uma fonte de tensão (Minipa, São Paulo, Brasil).

3.3 MÉTODOS

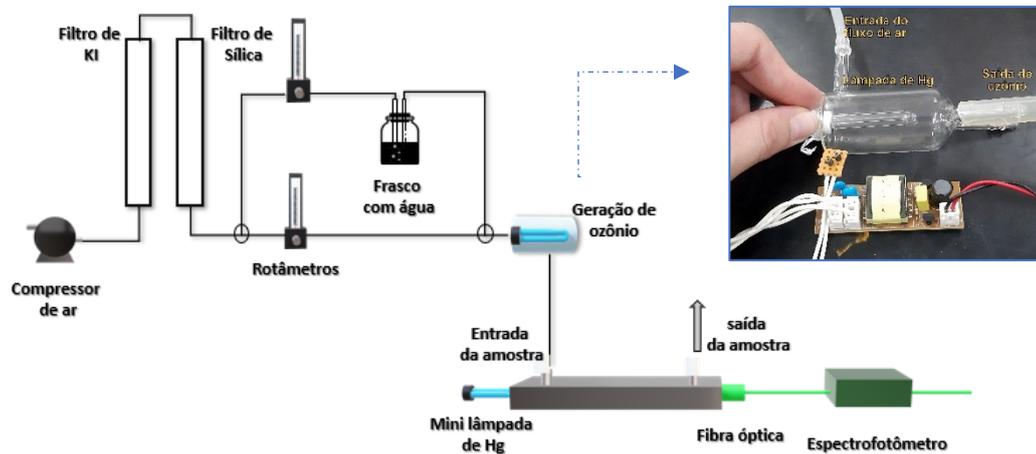
b) Geração da solução padrão de ozônio gasoso

Para a preparação da solução padrão de ozônio gasoso, inicialmente, uma minibomba foi utilizada para gerar um fluxo de ar, que foi direcionado para filtros destinados à retenção de umidade, garantindo a pureza do ar introduzido no sistema. Após esta etapa, o fluxo de ar foi dividido em dois caminhos distintos. No primeiro caminho, o fluxo foi controlado por um rotômetro e direcionado para a célula de geração de ozônio, equipada com uma mini lâmpada de vapor de mercúrio que emite radiação ultravioleta a 185 nm. Essa radiação possui energia suficiente para dissociar moléculas de oxigênio, produzindo radicais livres que reagem para formar moléculas de ozônio (O_3), conforme descrito nas Reações 1 e 2 (Andersen, Williford e Birks, 2010a; Petrucci *et al.*, 2022b; Takayanagi, 2017)



O sistema de preparo de soluções padrão de ozônio está representado de forma esquemática na Figura 11.

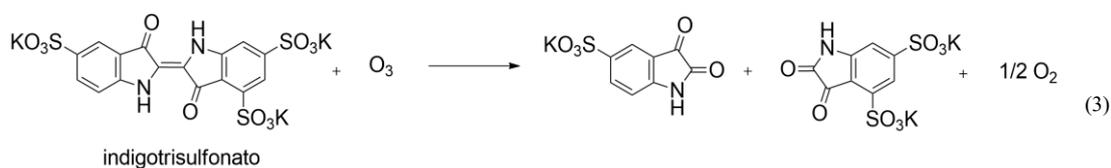
Figura 12. Representação esquemática do sistema de produção e detecção de O_3



O segundo caminho, também controlado por um rotômetro, foi empregado para diluir o ozônio gerado na célula de geração, permitindo a diluição da concentração do ozônio padrão gerado. Além disso, esse fluxo foi borbulhado em um frasco contendo água, adicionando umidade ao sistema. Essa etapa foi fundamental para criar condições experimentais que simulam atmosferas com diferentes níveis de umidade relativa.

O ozônio gerado e diluído no sistema foi borbulhado durante 5 minutos com fluxo de 200 mL min^{-1} em uma solução 50 mL de 200 ppmv do corante. A reação entre o ozônio e o corante provoca a quebra das duplas ligações de carbono na estrutura do corante (Reação 3), levando à descoloração da solução. Essa alteração foi monitorada com um espectrofotômetro, que mediu a absorbância a 600 nm . A diminuição da absorbância foi diretamente proporcional

à quantidade de ozônio presente, seguindo uma relação estequiométrica de 1:1 entre o gás e o corante reagido.



c) Avaliação dos efeitos de temperatura e umidade

A variação de temperatura está diretamente relacionada às propriedades macroscópicas dos gases, influenciando sua densidade e o número de moléculas por unidade de volume, conforme descrito pelas leis da termodinâmica. Alterações na temperatura afetam a energia cinética média das moléculas, levando à expansão ou compressão do gás, o que, por sua vez, modifica o número de moléculas por unidade de volume em função da temperatura e da pressão. Além disso, níveis elevados de umidade podem solubilizar parcialmente o ozônio, cuja solubilidade em água a 25°C é de aproximadamente 0,570 g/L, diminuindo sua concentração na fase gasosa e levando a erros de análise. Há também a possibilidade de condensação, que pode interferir no processo de guiamento da radiação dentro da célula gasosa, causando difração da radiação pelas moléculas de água, o que compromete a exatidão das medições

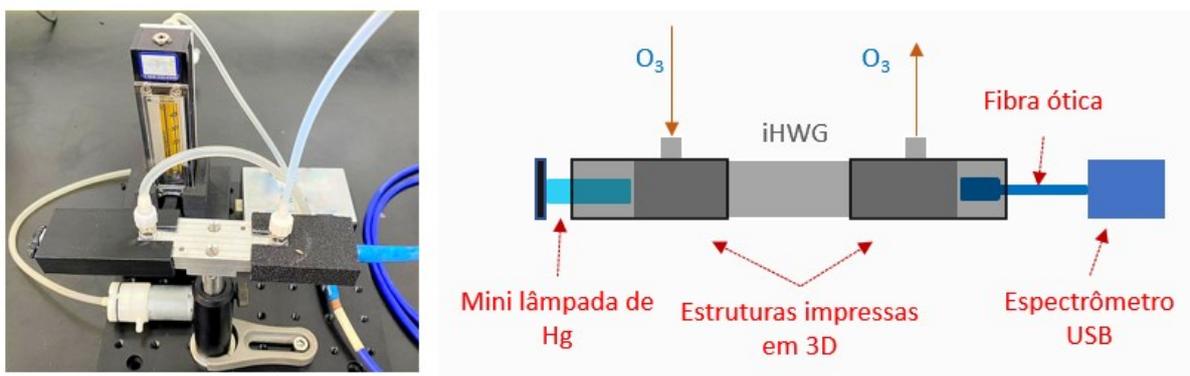
Portanto, os efeitos da temperatura e da umidade foram avaliados. Um fluxo de ozônio de 1 ppmv foi direcionado por meio de uma min bomba e borbulhado em um recipiente com água. A umidade foi variada entre 0 e 100% e os valores de umidade relativa do ar foram medidos com um higrômetro digital. Em adicional, o estudo da influência de temperatura foi realizado usando um aquecedor flexível de poliamida posicionado abaixo da iHWG e operando com uma fonte de tensão de até +28 V e 700 mA, e a temperatura foi variada entre 26 °C e 60 °C com umidade constante de 60%, que corresponde às condições de umidade do laboratório

onde os experimentos foram conduzidos. Em seguida, a absorvância de ozônio foi monitorada em 254 nm e todas as medidas foram realizadas em triplicata.

d) Plataforma analítica para quantificação de ozônio

A configuração da plataforma analítica desenvolvida para a quantificação de ozônio. É baseada em medidas de absorvância em 254 nm e é composta por uma mini lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação UV, um espectrômetro portátil como detector, e uma célula de amostras gasosas do tipo iHWG de alumínio, com um caminho óptico com 15 cm de comprimento e dimensões totais de 150 x 25 x 10 mm (comprimento x largura x profundidade). Janelas de quartzo foram posicionadas em ambas as extremidades do canal para permitir a propagação da radiação UV e evitar o vazamento das amostras de O₃. Os substratos foram fixados com parafusos M5, enquanto o gás foi injetado através de aberturas na parte superior da iHWG. Além disso, suportes 3D foram desenvolvidos para garantir o alinhamento e fixação da fonte de radiação e da fibra óptica. A Figura 12 ilustra o sensor baseado em iHWG para a quantificação de O₃.

Figura 13. Imagem do sensor óptico de detecção para detecção de O₃ e ilustração esquemática dos posicionamentos dos instrumentos utilizados no sensor.



3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

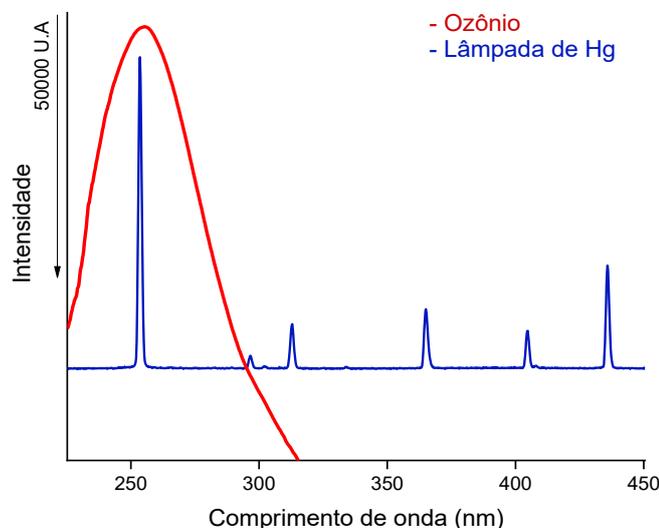
a) Design e avaliação da plataforma analítica

A escolha da fonte de radiação em um sensor óptico é determinante na seletividade e detectabilidade do dispositivo. Nesse contexto, a seção de choque de absorção do ozônio é significativamente maior na banda de Hartley, a 254 nm ($1,120 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$) (Takayanagi, 2017), em comparação com o infravermelho, a 1040 cm^{-1} ($4,03 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) (Jodpimai, Boonduang e Limsuwan, 2016). Essa diferença resulta em maiores limites de detecção para a quantificação de ozônio por espectrometria de absorção no IR. Além disso, a elevada seção de choque de absorção em 254 nm é superior à de potenciais interferentes, como o formaldeído ($1,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, a 325 nm) e o isopreno ($1,42 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, a 266 nm), minimizando problemas de interferência. Esses fatores justificam o uso preferencial da técnica no UV para a determinação de O_3 a 254 nm. (Felix *et al.*, 2011; Nawahda, 2015; O’Keeffe, Fitzpatrick e Lewis, 2007).

i. Avaliação da fonte de radiação

As lâmpadas de deutério e de vapor de mercúrio são empregadas como fontes de radiação devido a sua emissão ser predominante na região em que as moléculas de O_3 absorvem. A lâmpada de mercúrio apresenta uma linha de emissão exatamente na região de absorção máxima de ozônio (254 nm) (Darby, Smith e Venables, 2012; Nikolaev *et al.*, 2013; Svedberg e Tiselius, 1926), ao contrário da lâmpada de deutério que possui um perfil de emissão amplo. Portanto, devido à baixa absorção da maioria dos potenciais interferentes em 254 nm o uso da lâmpada de Hg é favorecido. A Figura 13 mostra a combinação do espectro de absorção de ozônio e a emissão da lâmpada de mercúrio.

Figura 14. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (em azul) e o Espectro de absorção UV do O₃ (em vermelho).



Inicialmente, o desempenho das duas fontes de radiação UV foi avaliado em termos de tempo de estabilidade e nível de ruído gerado. As fontes de luz foram posicionadas em uma das extremidades da iHWG, e a intensidade da radiação a 254 nm transmitida pelo guia foi medida e monitorada utilizando um espectrômetro USB. Considerando que o número de varreduras é inversamente proporcional à raiz quadrada do ruído gerado, o ajuste do número de varreduras foi realizado em valores quadráticos para cada ponto, com o objetivo de minimizar o impacto do ruído e melhorar os limites de detecção do método.

Neste contexto, a lâmpada de deutério, que cobre um amplo espectro de 120 a 400 nm, atingiu a estabilidade após 20 minutos de operação, além de requerer uma fonte de alimentação com tensão de 120 ou 220 V, o que limita sua portabilidade. Por outro lado, a lâmpada de mercúrio precisa de uma tensão significativamente menor (5 ou 12 V) e atingiu estabilidade em aproximadamente 4 minutos. Além disso, a lâmpada de deutério tem o custo alto quando em comparação com as lâmpadas de vapor de mercúrio.

Assim como, instrumentos ópticos são suscetíveis a ruídos induzidos por fotocorrente, o que torna a minimização do ruído essencial para obter maior exatidão, precisão e menores limites de quantificação e detecção. Portanto, a avaliação do ruído foi realizada durante 5 minutos de obtenção do sinal de fundo, e os resultados obtidos foram suficientes para concluir que a lâmpada de mercúrio produz um nível de ruído menor (483 μ UA) em comparação com a lâmpada de deutério (789 μ UA). A Tabela 1 fornece um resumo comparativo entre a lâmpada de deutério e a lâmpada de mercúrio.

Tabela 1. Comparação entre diferentes fontes de radiação UV acopladas a iHWG de 7,5 cm de caminho óptico; sistema de detecção: fibra óptica e espectrofotômetro portátil USB.

	Mini lâmpada de Hg	Lâmpada de deutério
Comprimento de onda	254 nm	120 – 400 nm
Tempo de estabilidade	4 min	20 min
Ruído (64 varreduras)	483 μ UA	789 μ UA
Tensão de alimentação	5 ou 12 V	127 ou 220 V
Portabilidade	Alta	Média

Um menor nível de ruído leva a limites de detecção e quantificação menores, pois o limite de detecção e de quantificação são diretamente proporcionais a três e dez vezes o valor do ruído, respectivamente. Portanto, a lâmpada de mercúrio foi identificada como a opção mais adequada para ser usada como fonte de radiação na plataforma analítica

ii. Avaliação dos materiais de fabricação das iHWGs

Após a seleção da fonte de radiação, a célula onde ocorre a interação da radiação com a amostra gasosa também desempenha um papel significativo no desempenho do sensor. Portanto, o tipo de material do substrato utilizado para fabricação da iHWG deve ser considerado, pois é fundamental para garantir a propagação efetiva da radiação da fonte de luz selecionada até o detector. Substratos de liga de alumínio revestidos com ouro já foram

utilizadas como material de fabricação de iHWG para aplicação sensores baseados em absorção no infravermelho médio (2 – 25 μm) (Wilk, Carter, *et al.*, 2013). Entretanto, o ouro possui alta absorção na região UV, devido à interação eficiente dos seus elétrons de condução com a radiação eletromagnética de alta energia, especialmente em comprimentos de onda menores que 500 nm e, conseqüentemente, isso resulta em uma atenuação significativa da radiação em 254 nm.

Por outro lado, o alumínio possui refletividade maior que 85% nessa região e é, portanto, uma alternativa adequada para a fabricação dos guias de onda baseada em múltiplas reflexões (Arias e Jaramillo, 2020). Além disso, a rugosidade da superfície do guia de onda é um parâmetro importante para maximizar a reflexão e evitar fenômenos ópticos indesejados, como a difração. Neste contexto, foi demonstrado em trabalhos anteriores que a rugosidade de superfície do substrato da liga de alumínio polido atinge 44 nm. resultando em qualidade especular classificada como $\lambda/4$, sendo suficientes para refletividade adequada para propagação da radiação em 254 nm.

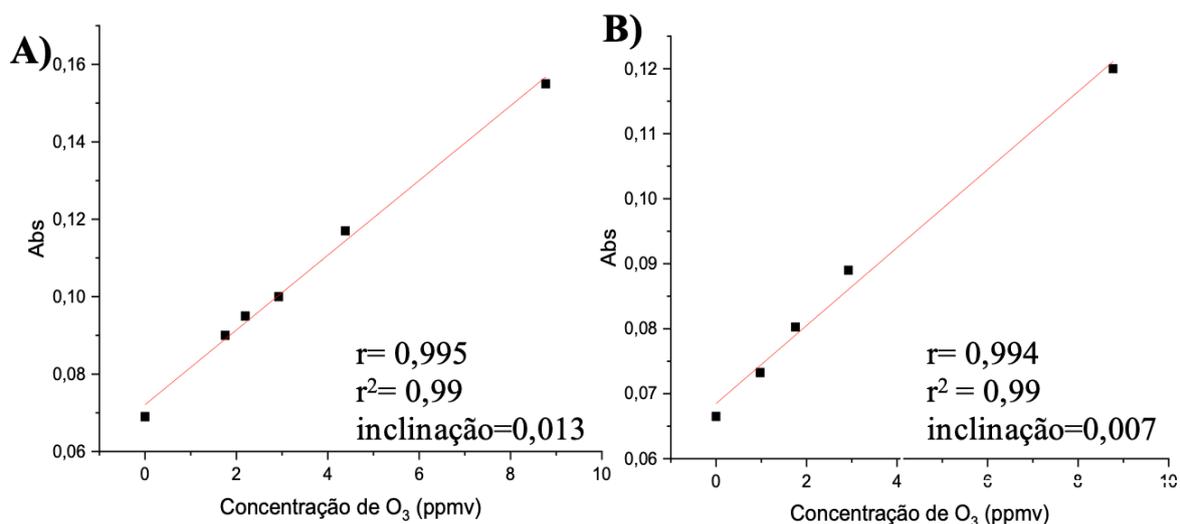
Para a avaliação da performance das duas diferentes iHWG, a intensidade luminosa da lâmpada de mercúrio guiada por ambas as células foi registrada pelo espectrômetro USB durante o intervalo 5 minutos. O desempenho da iHWG fabricada com substrato de alumínio foi comparado com uma produzida com substrato de bronze. Sabe-se que o cobre é um dos metais constituintes do bronze, e radiações de comprimentos de onda menores que 280nm possuem energia maior que a função de trabalho (Φ) do cobre (4,4 eV) (P. W. Atkins & L. L. Jones, 2012), resultando em emissão fotoelétrica e, conseqüentemente, provoca perdas na intensidade luminosa e maior ruído (Yu *et al.*, 1977). Deste modo, os desempenhos dos diferentes substratos foram avaliados por meio de medidas de intensidade da luz transmitida pelas iHWGs capturadas pelo espectrômetro. As intensidades máximas registradas foram de 500.093 e 40.832 *counts* e os ruídos calculados foram de 483 e 994 μUA para iHWG-Al e

iHWG-Br, respectivamente. Portanto, é possível concluir que a iHWG de alumínio apresentou a melhor performance em termos de refletividade da radiação UV.

iii. Parâmetros analíticos

Como mencionado anteriormente, a Lei de Lambert-Beer relaciona o caminho óptico e a absorbância. Assim, a linearidade do sistema óptico para a quantificação de O₃ com iHWGs foi avaliada utilizando duas células de iHWG com diferentes comprimentos de caminho óptico, de 7,5 cm e 15 cm. O estudo teve como objetivo identificar qual célula proporciona maior linearidade e maior detectabilidade ao sensor (Skoog, West e Holler, 2006). Para isso, curvas de calibração foram construídas com a relação entre a absorbância em 254 nm e a concentração de ozônio, variando de 0,8 a 21 ppmv (Figura 14). Para cada concentração, foram utilizadas cinco medições independentes, e a linearidade para ambas as iHWGs foi adequada, com coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,99.

Figura 15. Curvas de calibração de ozônio obtidas utilizando como fonte de radiação uma mini lâmpada, 16 varreduras, fibra óptica e espectrofotômetro portátil. A) iHWG com 15 cm de caminho óptico. B) A-iHWG com 7,5 cm de caminho óptico, ambas revestidas com Al.



A inclinação da curva analítica é maior para a iHWG de 15,0 cm, indicando uma maior variação no sinal em relação à variação da concentração, o que se traduz em uma maior

sensibilidade do método. O limite de detecção (LD) foi calculado com base em três vezes o desvio padrão do sinal do branco, correspondendo a um nível de confiança de 98% (Skoog, West e Holler, 2006). Assim, os limites de detecção obtidos foram de 29 ppmv para a iHWG de 15 cm e 265 ppmv para a iHWG de 7,5 cm. Os demais parâmetros analíticos podem ser consultados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros analíticos obtidos com iHWG de alumínio, com caminho óptico de 15cm, lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação, fibra ótica e espectrofotômetro portátil e 16 varreduras.

Parâmetros analíticos	Valores
Linearidade	0,8 – 21 ppmv
R ²	0,99
Caminho óptico	15 cm
Ruído (16 varreduras)	483 µUA (em 254 nm)
LD	29 ppmv
LQ	97 ppmv
Sensibilidade de calibração	13 mUA
Dimensões	25 x 10 x 3,5 cm

Os parâmetros analíticos obtidos foram comparados com os parâmetros de outros sensores ópticos desenvolvidos para o monitoramento de ozônio, já relatados na literatura. Identificou-se que, além das pequenas dimensões, o baixo custo e a faixa de trabalho compatível com os limites de exposição ao ozônio determinados pela OMS, o sensor proposto apresenta grande potencial para miniaturização e aplicação no monitoramento de O₃ em ambientes internos. Os parâmetros analíticos obtidos neste trabalho e por outros autores estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação entre outros dispositivos de detecção de ozônio com base na absorção de UV

	Fonte de radiação	Caminho óptico (cm)	Tipo de célula de gás	LD	Ref.
1	LED	0,63	-	0,69 ppbv	(Ohira, Dasgupta e Schug, 2009a)
2	Lâmpada. de deutério	40,00	Teflon	0,10 ppmv	(Maria <i>et al.</i> , 2008)
3	Mini lâmpada-UV	20,00	Célula de Al em forma de U	4,50 ppbv	(Andersen, Williford e Birks, 2010b)
4	Lâmpada -UV	2,00	Au-iHWG	3,49 ppmv	(Silveira Petrucci, Da <i>et al.</i> , 2013)
5	Lâmpada -UV	30,50 c	teflon	0,30 ppbv	(Bognar e Birks, 1996)
6	Mini lâmpada-UV	15,00	Al-iHWG	29,43 ppmv	Este trabalho

iv. Influência da Temperatura e Umidade na Detecção

Para garantir a precisão das análises em diferentes cenários, os efeitos da variação de temperatura e umidade relativa (UR) foram avaliados. Embora a absorção pelo vapor d'água seja desprezível a 254 nm, fenômenos ópticos, como a refração, quando a luz atravessa diferentes meios com índices de refração distintos, ocorre uma alteração na velocidade de propagação da radiação, o que pode modificar o comprimento de onda. Além disso, o ozônio pode ser solubilizado e, por consequência, interferir na exatidão dos resultados.

A avaliação da UR, variando de 0% a 100%, revelou um aumento de 40% na absorbância quando a umidade atingiu 100%. Isso sugere que a umidade relativa pode afetar a exatidão das análises, especialmente em ambientes com condições atmosféricas extremas. Dado que o sensor será aplicado em cenários variados, essa avaliação é essencial para garantir sua robustez e confiabilidade operacional em condições diversas. Portanto, a UR deve ser monitorada, e os valores de absorbância do branco devem ser considerados. Se necessário, devem ser aplicados fatores de correção para garantir que as respostas obtidas não apresentem

erros analíticos significativos. Além disso, a variação de temperatura, avaliada entre 26°C e 60°C, resultou em um desvio padrão relativo inferior a 2% nas medições. Para uma concentração de 0,97 ppmv (LQ), um desvio de 2%, portanto, a variação no sinal não compromete o limite de detecção (29 ppmv).

b) Aplicação da plataforma em amostra real

Para avaliar o sensor desenvolvido, foi realizada a análise do ar interno de uma sala com operação de um purificador de ar de ambientes internos que utiliza a geração de ozônio como mecanismo de purificação. Segundo as instruções, o purificador proporciona uma redução de 4 vezes no número de bactérias e microrganismos após 40 a 50 min. de funcionamento e é recomendado para uma área de até 80 m². Nas instruções de uso, os fabricantes não informam sobre a necessidade de desocupar o ambiente e nem sobre a ventilação necessária após o uso do purificador. Assim, o purificador de ar foi posicionado na bancada de trabalho do laboratório de 40 m² onde se manteve ligado por uma hora e os experimentos foram realizados.

Posteriormente, utilizando uma minibomba com taxa de 200 mL min⁻¹, amostras de ar foram coletadas por meio de uma mini bomba a uma distância de 10 cm do purificador e injetadas no sensor iHWG a cada 5 minutos, com as absorvâncias medidas continuamente por 60 segundos. As concentrações registradas pela plataforma proposta foram superiores ao LD (29 ppbv), logo, foi possível detectar ozônio no ambiente, porém, as concentrações não puderam ser determinadas com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, já que foram inferiores ao limite de quantificação (97 ppbv). Portanto, foi observado que o purificador produz concentrações de ozônio, e o sensor proposto neste trabalho é eficiente para a detecção de O₃ em ambientes submetidos a este método de purificação de ar. Apesar dos benefícios sanitizantes que o ozônio pode trazer, existem riscos potenciais para a saúde dos usuários que estão expostos nas aplicações rotineiras de

purificadores comerciais com produção de ozônio superior aos valores permitidos pelos órgãos reguladores.

3.5 CONCLUSÕES

Embora a aplicabilidade das iHWGs tenha sido amplamente demonstrada na literatura para monitoramento de gases utilizando a absorbância na região do infravermelho médio, a utilização de radiação UV foi apresentada pela primeira vez neste estudo. O limite de detecção obtido foi adequado para identificar ozônio em concentrações superiores aos limites estabelecidas por diferentes órgãos, como a OMS, FDA, EPA e a NR-15 do Ministério do Trabalho. Isso evidencia que o sensor desenvolvido é uma alternativa viável para o monitoramento contínuo de O₃.

A utilização de iHWG na construção de uma plataforma analítica direta para a determinação de ozônio, por meio de medidas de absorbância na região do UV, é um avanço significativo. O sensor, combinou uma mini lâmpada de mercúrio com emissão em 254 nm, uma iHWG de alumínio e um espectrômetro portátil USB, e destacou-se pela possibilidade de portabilidade e facilidade de aplicação.

Assim, este trabalho não apenas demonstra a viabilidade do sensor, mas também aponta para o potencial das iHWGs com diferentes fontes de radiação. Além disso, a pesquisa abre novas perspectivas para o uso de sensores ópticos com iHWGs em várias aplicações, permitindo a detecção de diferentes espécies que absorvem radiação na região

CAPÍTULO 2

Desenvolvimento de plataforma analítica para determinação de sulfito em bebidas utilizando extração por volatilização acopladas a sistema iHWG-LED

4 INTRODUÇÃO

Em 2023, a Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA) publicou que 70% dos alimentos consumidos no Brasil passam por algum tipo de processamento, o que contribui diretamente para o aumento da ingestão diária de conservantes (Associação Brasileira de Indústria e Alimentos, 2023). Dentre esses conservantes, destacam-se os que contêm sulfitos, como sulfito de sódio, bissulfito de sódio, metabissulfito de sódio e sulfito de potássio, que são amplamente utilizados para impedir a proliferação de bactérias e fungos. Além disso, durante a fermentação de bebidas, algumas cepas de levedura também produzem sulfitos como subproduto do processo metabólico (D'Amore *et al.*, 2020; Fernandes *et al.*, 2023). A produção de sulfitos é especialmente acentuada em condições em que a presença de oxigênio é limitada. Esse cenário é comum na produção de vinho e cerveja, onde a fermentação ocorre em ambientes fechados para evitar a oxidação.

O consumo excessivo de sulfitos pode acarretar diversos problemas de saúde, como dermatite, urticária, rubor, hipotensão, dor abdominal, diarreia, reações anafiláticas e inflamação das vias aéreas, além de degradar algumas vitaminas, comprometendo a qualidade nutricional dos alimentos (Taylor, Higley e Bush, 1986). Aproximadamente 3% a 10% das pessoas com asma podem ter seus sintomas exacerbados pela exposição ao sulfito. Em resposta a esses riscos, o Brasil e outros países seguem as recomendações do Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares (JECFA, do inglês *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*), que orienta que a Ingestão Diária Aceitável (IDA) seja de 0,7 mg/kg por peso corpóreo/dia, expressa como SO₂. O regulamento da FDA (do inglês *Food and Drug Administration*) define que, quando a concentração de sulfitos ultrapassar 10 ppmv, a presença do conservante deve ser declarada no rótulo do produto (Liu *et al.*, 2021; Tagueu Massah *et al.*, 2021a; Takahashi *et al.*, 2015) (Taylor, Higley e Bush, 1986).

Diante desse cenário, a determinação dos níveis de sulfitos é essencial para garantir a segurança alimentar. No entanto, a complexidade das matrizes alimentícias torna essa tarefa desafiadora, muitas vezes exigindo etapas elaboradas de preparo da amostra para extrair o analito de interesse e aumentar a seletividade das análises. Métodos baseados na extração por volatilização são frequentemente empregados para análise de sulfitos. A acidificação da amostra converte os sulfitos livres em SO_2 gasoso, que é então coletado em uma solução reagente apropriada. O método oficial para a determinação de sulfitos, conhecido como método de Monier-Williams, utiliza titulação com solução padrão de NaOH após a conversão do SO_2 coletado em SO_4^{2-} por meio da adição de H_2O_2 . No entanto, esse método enfrenta desafios, como a interferência de compostos voláteis, baixa repetibilidade e detectabilidade, etapas laboriosas, alto consumo de reagentes e longo tempo de análise (Chao *et al.*, 2021a; D'Amore *et al.*, 2020; Fernandes *et al.*, 2023; Taylor, Higley e Bush, 1986).

Neste contexto, alternativas ao método de Monier-Williams incluem a combinação da volatilização e coleta de SO_2 com outras técnicas instrumentais, como espectrofotometria UV-VIS, análise por injeção em fluxo (FIA), eletroquímica e cromatografia com detecção por arranjo de diodos (Araújo *et al.*, 2021; Chao *et al.*, 2021b; Tagueu Massah *et al.*, 2021b). No entanto, a coleta eficiente de SO_2 gasoso continua sendo um desafio, pois requer alta eficiência na transferência de massa entre a interface gás-líquido. Normalmente, o SO_2 é direcionado através de um fluxo de ar controlado e borbulhado na solução coletora, e os fluxos devem ser otimizados para não comprometer a detectabilidade da análise. Uma maior eficiência de coleta é geralmente alcançada com menores fluxos de borbulhamento. Assim, métodos que utilizam volatilização e coleta de SO_2 apresentam baixa frequência analítica, além de dependerem de reagentes específicos para a coleta do gás e de etapas adicionais para a medição. Além disso, a maioria desses métodos envolve várias etapas, limitando sua aplicabilidade para análises *in situ* (D'Amore *et al.*, 2020)

A espectrometria de absorção no UV é uma técnica promissora para a determinação direta de SO₂, pois dispensa a etapa de coleta do gás devido à forte absorção do SO₂ na região do UV. Métodos analíticos desenvolvidos para determinar sulfito e enxofre total a partir da geração de SO₂ em amostras de ar utilizando radiação em 215 nm já foram relatados (Tütüncü *et al.*, 2016). No entanto, esses métodos utilizam equipamentos comerciais de alto custo, como injetores automáticos e tubos de quartzo específicos, o que dificulta sua implementação em locais com poucos recursos. Estudos anteriores, como o de Cabredo e colaboradores, descreveram a determinação de SO₂ volatilizado de amostras de alimentos utilizando espectrometria de absorção molecular no UV com detecção por arranjo de diodos. Os autores relataram que a geração de SO₂ foi lenta, e a detecção ocorreu no máximo de absorção em 198 nm; apesar de ter alcançado um limite de detecção de 4 ppmv após 30 segundos de pré-concentração, o método empregou instrumentação complexa e foi influenciado pela variação da absorvidade molar do SO₂ em regiões abaixo de 260 nm, o que pode comprometer a detectabilidade, exatidão e precisão das análises devido à influência da temperatura (Cabredo, Galbán e Sanz, 1997).

Os LEDs com emissão no UV profundo (deep UV), baseados em substratos de nitreto de alumínio, têm se mostrado eficientes na emissão de radiação na região de UV profundo e, conseqüentemente, promissores para a detecção de SO₂ em 280 nm, uma região onde a temperatura não afeta a seção de choque de absorbância do gás (Macka, Piasecki e Dasgupta, 2014b). Além disso, os LEDs possuem uma banda de emissão estreita, o que dispensa o uso de monocromadores ou filtros ópticos. Estudos recentes, como o de Bui e Hauser, demonstram que a combinação de LEDs UV com circuitos integrados permite a detecção direta de gases, como os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), atingindo limites de detecção de cerca de 1 ppmv, com menor complexidade e custo (Bui e Hauser, 2016).

Os LEDs UV têm se mostrado eficientes em várias aplicações analíticas, como na detecção em HPLC e eletroforese capilar, substituindo fontes tradicionais, como as lâmpadas de deutério. Esses LEDs são capazes de emitir radiação em comprimentos de onda de máxima absorção de muitos compostos gasosos, sendo ideais para espectrometria de absorção (Bui, Bomastyk e Hauser, 2013).

As iHWGs oferecem vantagens significativas, como a necessidade de pequenos volumes de amostra, design compacto e detecção direta com tempos de análise reduzidos, baseados nas múltiplas reflexões totais no interior do caminho ótico, o que efetivamente aumenta seu comprimento e prolonga a interação entre a luz e o gás, contribuindo com maior detectabilidade sem aumentar as dimensões do dispositivo.

Assim, a combinação de LEDs UV com iHWGs representa uma solução eficiente e compacta para detecção direta de gases. Essa abordagem otimiza os limites de detecção, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos acessíveis para o monitoramento ambiental e de segurança. Em particular, essa tecnologia oferece uma oportunidade para a detecção de gases como o SO₂, ampliando o campo de aplicação e contribuindo para a criação de sistemas de detecção mais eficientes e acessíveis.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS – CAPÍTULO 2

Desenvolver um dispositivo óptico portátil utilizando iHWG como célula gasosa, um LED com emissão máxima em 280 nm como fonte de radiação, e um fotodiodo como detector para determinar a concentração de sulfito em amostras de bebidas, minimizando o uso excessivo de reagentes químicos. A solução proposta busca oferecer uma alternativa eficiente, sustentável e com respostas rápidas para a análise de sulfito, mantendo a portabilidade e o baixo custo do dispositivo.

4.2 MATERIAIS

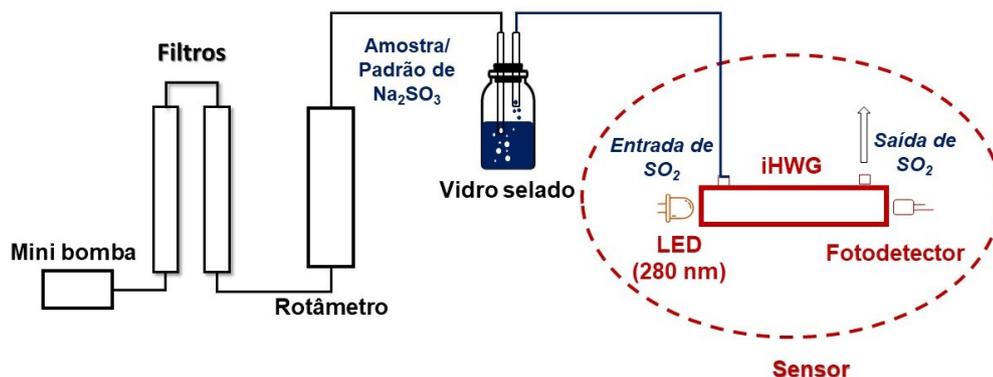
Para o desenvolvimento do método analítico, foram utilizados NaNO_2 , NaNO_3 , Na_2SO_3 e H_3PO_4 , todos fornecidos pela Synth, Brasil. Entre os dispositivos empregados na fabricação do sensor, destacam-se: um LED UV com emissão máxima em 280 nm (Crystal IS, Green Island, NY, EUA), um fotodiodo de SiC (SG01L-C, Sglux Sol-Gel Technologies, Berlim, Alemanha), um amplificador operacional de razão logarítmica (LOG101, Texas Instruments, Austin, Texas, EUA), um amplificador operacional duplo (OPA2227, Texas Instruments, Austin, Texas, EUA), um mini-corder (ER180C, eDAQ, Denistone East, NSW, Austrália) e o software gráfico eDAQ Chart (v5.5.23). Além disso, foi utilizado filamento ABS para impressão 3D em uma impressora FDM (Core A2, GTMAX, Brasil).

4.3 MÉTODOS

a) Procedimento Para Volatilização de SO_2

Uma série de soluções padrão de trabalho de Na_2SO_3 foram feitas a partir de diluições de uma solução estoque de concentração de 5 g L^{-1} preparada diariamente. 5 mL da solução padrão ou de amostra foram transferidos para um frasco de vidro. Em seguida, as amostras foram acidificadas com 2 mL de H_3PO_4 com concentração de 2M e o frasco foi imediatamente vedado. Um fluxo de ar de 200 mL min^{-1} foi borbulhado na solução e o SO_2 gasoso foi transferido para o sistema de detecção. Antes de cada análise, todo o sistema foi limpo com ar comprimido com fluxo de 500 mL min^{-1} durante 4 minutos. O fluxo de ar foi fornecido por uma minibomba de 5V e regulado utilizando rotâmetros. O sistema é esquematizado na Figura 16.

Figura 16. Ilustração esquemática do sistema de volatilização de SO₂ e plataforma analítica para análise.

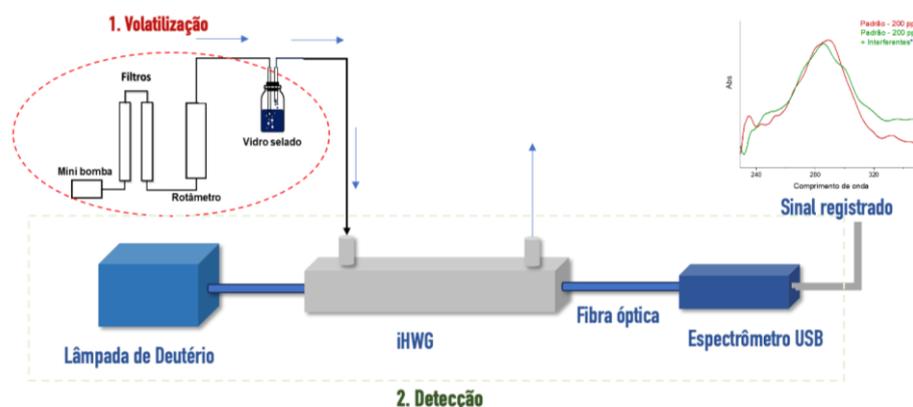


b) Procedimento para Avaliação de Interferentes

Os sais de nitrito e nitrato são conservantes amplamente utilizados em alimentos. O NO₂, apresenta uma alta seção de choque de absorção no UV ($1,76 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$), com um máximo em 405 nm. Portanto, os sais de nitrato e nitrito são potenciais interferentes na detecção direta de sulfito por meio espectrofotometria UV-Vis.

Neste contexto, a avaliação de interferentes foi realizada para identificar os espectros de absorvância e avaliar a possibilidade de interferência espectral. Para isso, a lâmpada de deutério foi utilizada como fonte de radiação e o espectrômetro USB como detector, permitindo a aquisição dos valores de absorvância em todas as regiões do espectro UV. Esta configuração foi usada para todos os estudos de interferentes e a Figura 17 é uma ilustração esquemática do sistema de volatilização e detecção.

Figura 17. Esquema da etapa de volatilização de SO₂ seguida pela detecção com espectrômetro USB e lâmpada de deutério.



Diante do exposto, foi avaliada uma solução contendo a mistura de Na₂SO₃, NaNO₂ e NaNO₃, todos com concentração de 200 ppm, utilizando as mesmas condições; 5 mL de solução padrão, 2 mL de H₃PO₄ (2M) e fluxo de ar de 200 mL min⁻¹; e o mesmo sistema de detecção para identificar a possibilidade de supressão ou aumento do sinal analítico do SO₂.

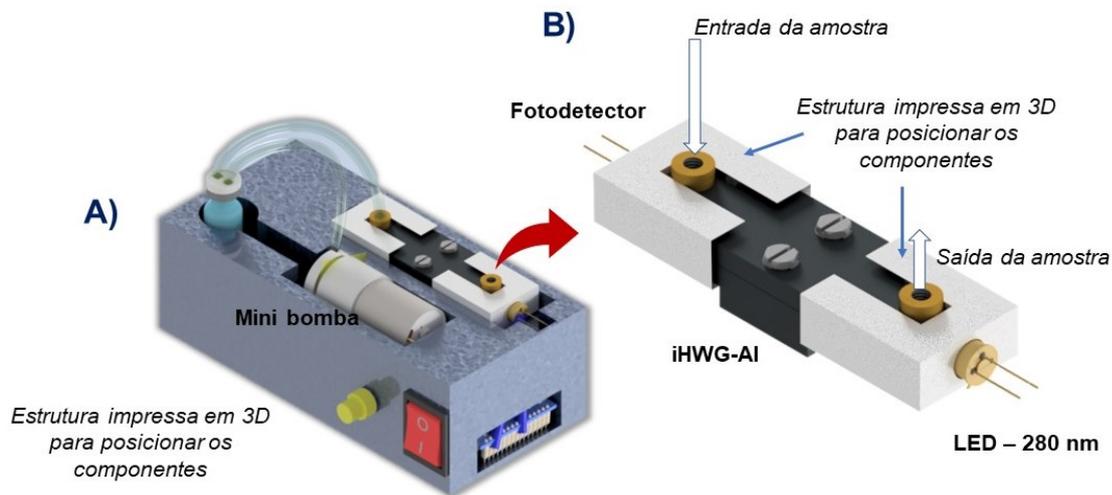
Neste contexto, bebidas alcoólicas e fermentadas, como vinhos e cervejas, produzem sulfitos durante a fermentação, além dos sulfitos adicionados. Portanto, foi avaliada a interferência espectral do etanol a uma concentração de 20% v/v na solução padrão de 200 ppmv de Na₂SO₃, que seguiu o protocolo de volatilização e detecção das análises anteriores.

c) Plataforma analítica para quantificação de sulfito

O SO₂ gerado por meio da acidificação da solução padrão/amostra foi detectado pelo dispositivo composto por uma iHWG, com dois substratos de alumínio com dimensões de 75 x 50 x 12 mm (CxLxP), um canal de guia de onda com geometria de 2 x 2 mm compõe com caminho óptico linear de 7,5 cm e 0,3 cm³; um LED UV com emissão máxima em 280 nm posicionado a uma extremidade do Al-iHWG; um fotodiodo de SiC posicionado na extremidade oposta. Ambos os lados do canal óptico foram selados com janelas de quartzo para permitir a propagação da radiação UV. Todos os componentes do dispositivo foram

posicionados em uma estrutura impressa em 3D fabricada a partir de filamento termoplástico ABS utilizando uma impressora 3D FDM , conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Dispositivo integrado por meio de filamento termoplástico ABS utilizando uma impressora 3D. A) O dispositivo com todos os componentes necessários para a determinação de sulfito em bebidas. B) O sistema de detecção com LED-iHWG-fotodiodo integrados.

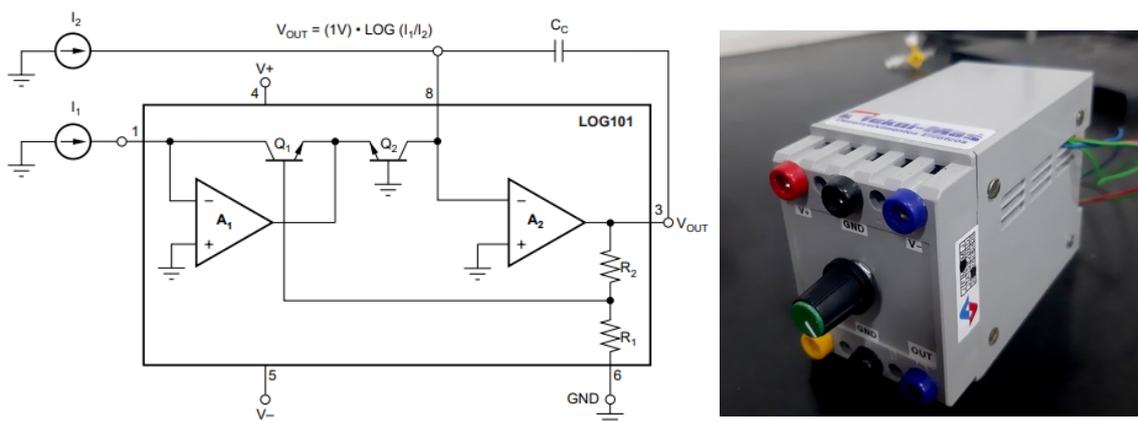


i. Operação e Circuito De Aquisição De Sinal

Os fótons irradiados pelo LED atingem o fotodetector, que se chocam com a junção e produzem pares de elétron-lacuna, deste modo, a radiação é transformada em tensão diretamente proporcional à intensidade luminosa. Neste contexto, um circuito elétrico dedicado foi utilizado para a operação do LED e do fotodiodo. Para minimizar as flutuações na intensidade de corrente de alimentação do LED e, conseqüentemente, da emissão da radiação, foi utilizada uma fonte de corrente constante em 60 mA utilizando um circuito baseado em um regulador de tensão LM317. Após a luz incidente atingir o fotodiodo, a tensão de saída é expressa como $V_0 = -\log(i_{\text{sinal}}/i_0)$; portanto, 1V é igual a 1 unidade de absorvância (UA). Além disso, a tensão de saída foi processada com um filtro ativo com frequência de corte de 100 Hz e um circuito para compensar um desequilíbrio entre a intensidade do sinal e a entrada de

referência (*offset*). Esta compensação permite que a leitura de absorbância seja gerada antes de cada medida. O circuito elétrico com todos os componentes (ou seja, amplificadores operacionais, Circuito integrado e cabos) está representado esquematicamente na Figura 19.

Figura 19. À esquerda, o esquema do LOG101, circuito integrado versátil que calcula a razão logarítmica de uma corrente de entrada em relação a uma corrente de referência. À direita, Imagem real do sistema utilizado.



O circuito foi fabricado em uma placa de circuito impresso e colocado em uma caixa de metal aterrada (100x100x50 mm; CxLxA). Antes de realizar as primeiras medidas, o LED foi ligado e o tempo para alcançar a estabilidade de emissão foi de 3 minutos. A fotocorrente produzida no fotodiodo de sinal através da fixação do LED -UV e Al-iHWG de 7,5 cm foi medida como 3,1 nA (com o LED acionado com uma corrente de 60 mA). O sinal de linha de base de uma amostra em branco foi registrado por 200 segundos, enquanto o ruído foi de 0,7 mUA. A voltagem gerada na saída do circuito (V_{out}) é equivalente a absorbância, pois é igual a razão logarítmica entre a corrente gerada no fotodiodo e uma corrente de referência de 1,36 μ A, gerada por um circuito específico. A voltagem de saída foi registrada usando um mini-corder (e o software gráfico eDAQ Chart) com a opção “filtro high-pass” habilitada

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Geração do SO₂ gasoso por meio de volatilização

A produção de SO₂ gasoso a partir da volatilização de uma solução de sulfito ocorre por meio da acidificação da amostra, o que provoca a conversão dos sulfitos livres em SO₂ gasoso, conforme ilustrado na Reação 4.



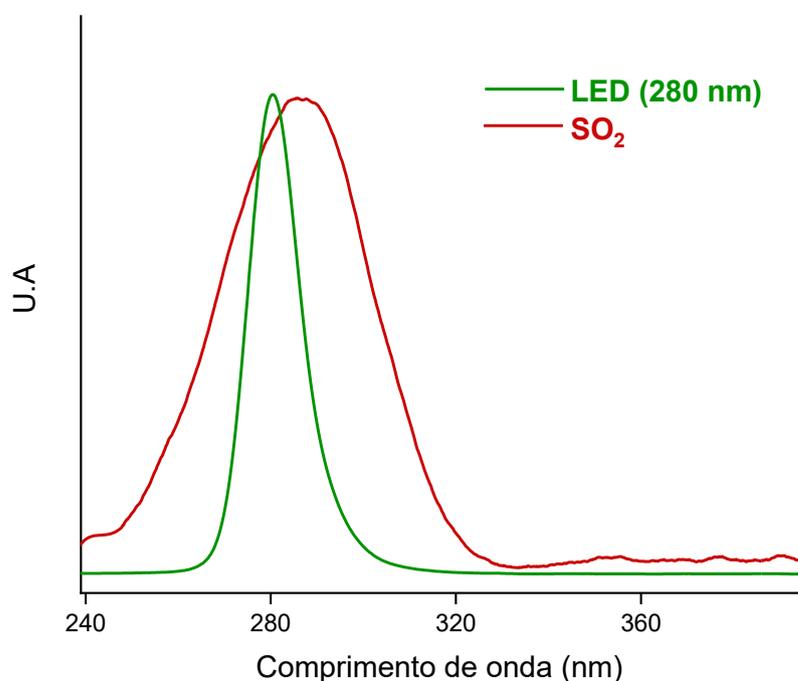
Neste contexto, inicialmente foi avaliado o volume de H₃PO₄ necessário para a completa produção de SO₂ gasoso a partir de 5 mL de uma solução de sulfito de sódio com concentração de 1.000 mg L⁻¹. O estudo revelou que a utilização de 2 mL de H₃PO₄ a 2 M produziu um sinal 30 mV maior do que o obtido com 1 mL de H₃PO₄ a 2 M, como era esperado. O maior volume de ácido proporciona uma quantidade maior de H₃O⁺ para reagir com os sulfitos livres, resultando, portanto, em uma reação com um tempo de resposta mais rápido e um sinal analítico mais intenso. O tempo de resposta para o máximo de absorção variou em aproximadamente 15 s. Deste modo, o volume de 2 mL de H₃PO₄ a 2M foi mantido para os estudos seguintes.

b) Análise do espectro de absorção do SO₂

O dióxido de enxofre gasoso possui comprimentos de onda máximos de absorção na região do ultravioleta em 190 e 280 nm, com seção de choque de absorbância de 3 x 10⁻¹⁷ e 1 x 10⁻¹⁸ cm² molécula⁻¹, respectivamente. Esse fato indica que métodos analíticos que utilizam medidas de absorbância em 190 nm tendem a oferecer maior detectabilidade. No entanto, a seção de choque de absorbância do SO₂ em 190 nm sofre grandes alterações com a variação de temperatura, podendo comprometer a precisão das análises. Por outro lado, a seção de choque de absorbância do SO₂ em 280 nm é estável com variações de temperatura.

As fontes de radiação com emissão nessa região (lâmpadas de deutério e xenônio) possuem alto custo e complexidade de instrumentação, já LEDs com emissão na região do UV profundo são comercialmente disponíveis com custos acessíveis e possuem relevantes vantagens como: baixo consumo de energia e baixa produção de calor, alta estabilidade de saída e robustez. Portanto, um LED com emissão máxima em 280 nm como fonte de radiação foi selecionado para o desenvolvimento do método para determinação do SO₂ gasoso gerado pela acidificação de amostras bebidas contendo sulfito. Os espectros de absorção do SO₂ gerado a partir da solução de sulfito e do LED são mostrados na Figura 20.

Figura 20. Espectro de absorção de SO₂, obtido a partir de uma solução de 1.000 ppmv de Na₂SO₃. Espectro de emissão do LED – 280 nm. Ambos os espectros foram obtidos a partir do arranjo de Al-IHWG acoplada a um espectrômetro USB.



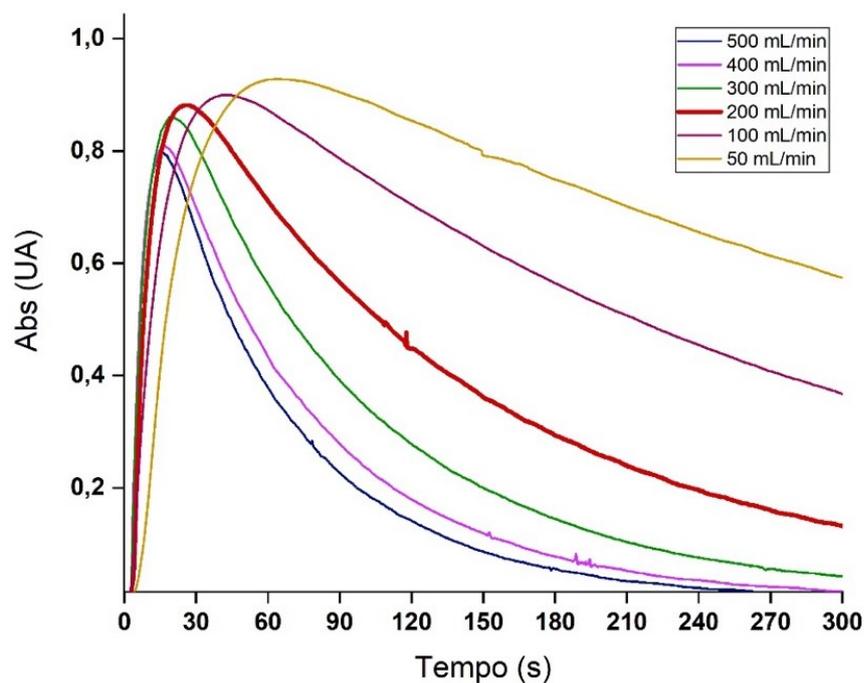
Para que a lei de Lambert-Beer – que relaciona a absorbância com concentração de maneira linear – seja obedecida, é fundamental que o espectro de emissão do LED combine com espectro de absorção do analito. Caso contrário, serão observados desvios na linearidade.

Portanto, é possível identificar que essa condição é atingida e uma relação linear entre a concentração e a absorvância é possível utilizando um LED como fonte de emissão em 280 nm.

c) Otimização para geração de SO₂

Para garantir a eficiência do sistema de detecção, o SO₂ produzido deve ser conduzido até a célula de gás do sistema de detecção utilizando de um fluxo de ar constante. A magnitude desse fluxo é essencial, pois influencia diretamente tanto o tempo de análise quanto a intensidade do sinal analítico. Foi avaliada a influencia do fluxo de ar no sinal analítico variando de 50 a 500 mL min⁻¹. Os resultados mostraram que, com um maior fluxo de ar, o sinal analítico foi obtido mais rapidamente. No entanto, fluxos elevados reduziram a magnitude do sinal. O maior sinal, 0,928 U.A, foi alcançado com um fluxo de 50 mL min⁻¹ em aproximadamente 60 segundos, como pode ser observado na Figura 21. Em comparação, um fluxo de 200 mL min⁻¹ produziu um sinal de 0,877 U.A, o que representa uma redução aproximada de 5% no sinal, mas com um tempo de resposta reduzido para 30 segundos. O fluxo de 200 mL min⁻¹, portanto, favorece uma maior frequência analítica sem perda significativa no sinal registrado. Em função desses resultados, estabeleceu-se um fluxo de ar de 200 mL min⁻¹ para os experimentos subsequentes.

Figura 21. Variação do sinal analítico em função do tempo com diferentes fluxos de ar. Solução padrão de 500 ppmv de Na_2SO_3 com 2 mL de H_3PO_4 a 2 M. Ambos os espectros foram obtidos a partir do arranjo de Al-IHWG acoplada a um espectrômetro USB via fibra

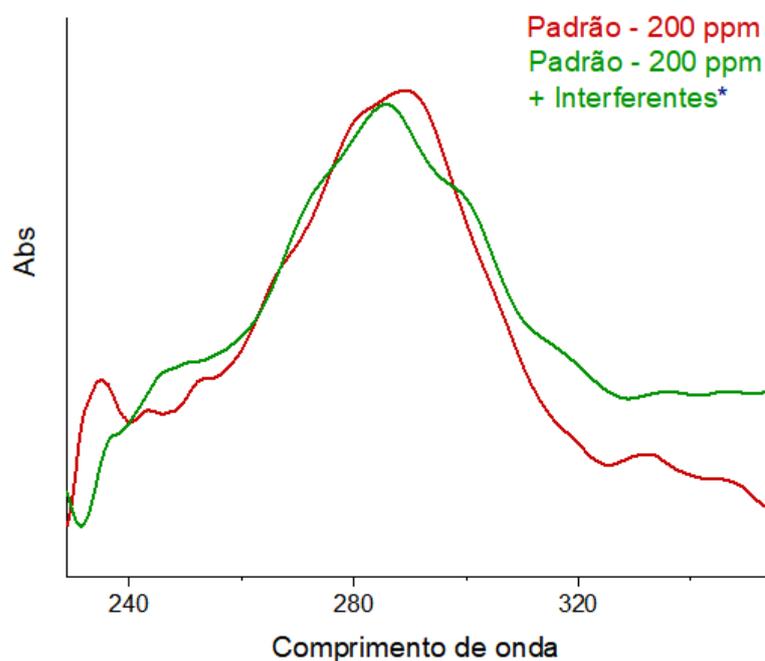


d) Estudo de interferentes

O método proposto oferece uma preparação de amostra simples e rápida em comparação com técnicas tradicionais. No entanto, o método desenvolvido pode ser suscetível a interferências causadas por espécies voláteis, que podem provocar desvios nos valores reais de concentração de sulfito ou afetar a eficiência da volatilização do sulfito.

Diante disso, os possíveis interferentes, como nitrito, nitrato e etanol, foram monitorados com o objetivo de identificar possíveis alterações na magnitude do sinal de SO_2 . A Figura 22 apresenta o espectro de uma mistura contendo esses interferentes.

Figura 22. Espectro de absorção de uma solução de 200 ppmv de SO₂, em vermelho, e o espectro de absorção de uma mistura de sulfito com nitrito, nitrato, ambos a 200 ppmv mais 20% v/v de etanol.



A solução de sulfito contendo etanol a 20% v/v, nitrito e nitrato apresentou uma supressão de 3% no valor da absorbância na medição de uma solução de 200 ppmv de SO₂ a 280 nm, o que pode indicar uma pequena interferência desses componentes na detecção de SO₂. No entanto, considerando que o teste de repetibilidade apresentou uma variação de 8,2%, essa supressão de 3% está dentro da margem de erro experimental. Isso significa que a variação observada pode estar relacionada à imprecisão natural do método, e não necessariamente a uma interferência significativa dos compostos presentes. Diante disto, a interferência de etanol, nitrito e nitrato não é suficientemente relevante, uma vez que a variação está abaixo da incerteza do próprio processo analítico.

e) Parâmetros analíticos

Os parâmetros analíticos são critérios essenciais utilizados na validação de métodos químicos. Portanto, avaliou-se a repetibilidade do procedimento analítico para determinar a precisão do método, examinando a concordância entre 05 medições sucessivas, e foi verificado após a definição dos parâmetros experimentais. O desvio padrão observado no sinal de absorvância foi de 3,6 mUA, o que corresponde a um desvio padrão relativo de 8,2%.

Em seguida, construiu-se uma curva de calibração baseada na média dos sinais de absorvância de três medições independentes em relação à concentração de sulfito, expressa como Na_2SO_3 . A linearidade da curva apresentou um coeficiente de linearidade r^2 superior a 0,99 na faixa de concentração de 50 a 1000 mg L^{-1} . Este intervalo de concentração foi investigado devido aos limites máximos permitidos de sulfito em diversos alimento.

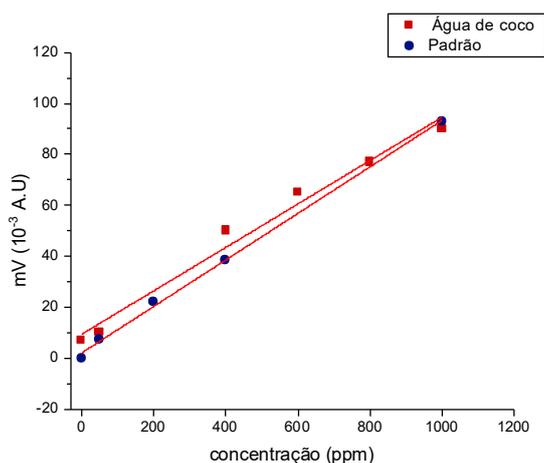
Em adicional, a sensibilidade de calibração, capacidade do método em distinguir pequenas variações de concentração, também foi determinada pelo valor da inclinação da curva de calibração (0,845 UA/ppmv). O LD e o LQ foram calculados em três e dez vezes o desvio padrão do sinal do branco, respectivamente, e atingiram valores de 14 e 48 ppmv. Vale destacar que o LQ alcançado é adequado para monitorar a concentração de sulfito em diversas bebidas – como sucos, água de coco e cerveja. Os parâmetros analíticos obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros analíticos obtidos com o sensor óptico composto por LED 280 nm, iHWG de 7,5 cm de caminho óptico e fotodiodo como detector.

Parâmetros	Valor
Faixa Linear	50,00–1000,00 ppm
R ²	0,99
LD	14,00 ppm
LQ	47,00 ppm
Repetibilidade (n=5)	8.2%
Tempo de análise	50 s
Sensibilidade de calibração	0,845 mUA / ppm
Caminho óptico	7,5 cm
Volume de amostra	5,00 mL
Volume de ácido	2,00 mL
Fluxo do gás de arraste	200,00 mL

Adicionalmente, uma curva de calibração foi gerada na mesma faixa de concentração, utilizando amostras de água de coco enriquecidas com sulfito, para verificar a possível interferência de matriz. Figura 23.

Figura 23. Curvas de calibração obtidas por meio da relação entre absorbância e concentração de Na₂SO₃. Em vermelho, curva de adição de padrão em água de coco. Ambos os sinais de absorbância foram obtidos utilizando um LED-280 nm; iHWG-A1 com 7,5 cm de caminho óptico e um fotodetector. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.



O fator de efeito matriz é um parâmetro utilizado na química analítica para quantificar o impacto que a matriz da amostra pode ter sobre a resposta analítica de um analito. Ele é calculado como a razão entre a inclinação da curva de calibração obtida com a adição de padrão à amostra e a inclinação da curva de calibração do padrão puro. Um valor de fator de matriz entre 0,90 e 1,10 é geralmente considerado aceitável, indicando que a matriz tem pouco ou nenhum efeito significativo sobre a resposta analítica, permitindo quantificações exatas (Skoog, West e Holler, 2006). Valores fora dessa faixa sugerem uma interferência mais significativa da matriz, o que pode comprometer a integridade dos dados e resultar em quantificações imprecisas. Reguladores como a EPA e a EMA também recomendam a avaliação do efeito matriz para garantir a conformidade com métodos analíticos validados e evitar erros. Portanto, a razão entre a inclinação da curva de calibração obtida com adição de padrão na amostra de água de coco pela inclinação da curva de calibração feita apenas com o padrão foi de 1,08, valor dentro da faixa aceitável, sugerindo que o efeito da matriz pode ser desconsiderado.

f) Aplicação na amostra

Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos na análise de sulfito, foram realizados comparativos utilizando diferentes metodologias. As amostras foram analisadas tanto com o método desenvolvido quanto com o método oficial de Monier-Williams, a fim de validar a exatidão dos resultados. Além dessas análises, foram conduzidos testes de adição e recuperação para avaliar a eficácia e a confiabilidade da técnica analítica. A porcentagem de recuperação, que variou entre 80% e 120%, confirmou que o método é eficaz na quantificação precisa do analito na matriz da amostra. Foram avaliadas amostras de bebidas, incluindo água de coco, sucos concentrados e cerveja. Os percentuais de recuperação obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Avaliação da exatidão por meio da aplicação em amostras reais de bebida. Dados obtidos com o sensor óptico composto por LED 280 nm, iHWG de 7,5 cm de OPL e fotodiodo como detector.

Amostra	Adicionado (ppmv)	Encontrado (ppmv)	Recuperação (%)	Método oficial (ppmv)
Água de coco	-	33,8		37,3
	100	87,5	87,5 ± 1,1	
Cerveja	-	106,4		111,6
	200	179,3	89,6 ± 1,0	
Suco de uva	-	<LOD		<LD
	100	116,7	116,7 ± 14,0	

4.5 CONCLUSÃO

A volatilização do SO₂ gasoso por meio da acidificação é um procedimento eficiente para extrair o analito e reduzir a interferência de espécies presentes em amostras de alimentos. A quantificação do SO₂ gerado pelo método apresentado apresentou a vantagem de não usar reagentes para capturar o SO₂, etapa que adiciona erros à análise e também compromete a precisão dos resultados, além da diminuição da frequência analítica.

A plataforma analítica para a determinação de sulfito em amostras de bebidas, baseado na geração de SO₂ gasoso seguida de medição de absorvância diretamente na fase gasosa, por meio de um dispositivo óptico e compacto, permitiu medições em tempo próximo ao real (30s). O desempenho analítico obtido e a validação confirmaram que este método pode ser empregado para a determinação de sulfito em uma grande variedade de amostras de alimentos com níveis máximos permitidos de sulfito acima de 25 ppmv. Além disso, o dispositivo apresenta dimensões reduzidas e utiliza componentes de custo reduzido, como LEDs e fotodiodos. O

método ainda apresenta possibilidades de atingir limites de detecção e quantificação ainda menores, sabendo que ao aumentar o caminho óptico, aumenta-se também a detectabilidade do sensor.

O estudo desenvolvido também forneceu dados relevantes para os estudos futuros, comprovando que o uso de células para amostras gasosas, iHWGs, combinadas com LED-UV e fotodetectores são promissores para a análises de inúmeros compostos gasosos, em especial, acetona, biomarcador presente em ar exalado.

CAPÍTULO 3

Fabricação de iHWG com Tecnologia 3D-SLA para a Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis Baseada em Absorção UV

5 INTRODUÇÃO

A impressão tridimensional tem sido amplamente utilizada em diversos campos, desde protótipos personalizados até microfluídica, devido à sua simplicidade e custo-benefício. (Xu *et al.*, 2017). A ampla variedade de técnicas de impressão e materiais disponíveis facilita a fabricação de estruturas complexas com propriedades mecânicas e elétricas variadas. Além disso, a incorporação de substâncias nos materiais de impressão para modificar e otimizar suas funcionalidades tem se tornado cada vez mais comum. No campo da química analítica, a impressão 3D tem sido amplamente aplicada na fabricação de componentes personalizados integrados a sistemas analíticos e na produção de sensores eletroquímicos (Browne *et al.*, 2018; Heinrich, Suresh Nair e Nuding, 2018; Xu *et al.*, 2017).

Diante disto, houve um aumento significativo no interesse pela produção de dispositivos impressos em 3D, facilitados pelos avanços contínuos nas tecnologias de impressão. No entanto, o desenvolvimento de óptica impressa em 3D ainda enfrenta desafios devido a requisitos específicos, como: as propriedades ópticas do material imprimível (por exemplo, transparência); a homogeneidade do material, densidade ou composição; e a uniformidade das superfícies em termos de planicidade e rugosidade. Esses fatores impactam a propagação da luz, e o desempenho do dispositivo pode ser afetado por fenômenos indesejáveis, como atenuação da luz (Bauer *et al.*, 2014; Cecil *et al.*, 2020; Nseowo Udofia e Zhou, 2020).

A aplicação de técnicas de impressão 3D para a produção de células de gás ópticas é interessante devido à redução no peso, custo e tempo de produção. Recentemente, um iHWG foi produzido utilizando impressão 3D FDM com filamentos de ABS, pós-tratado com acetona e revestido com um filme de ouro. Este dispositivo foi empregado como uma célula de gás acoplada a um sistema baseado em QCL/MCT para monitorar CO₂ na faixa do infravermelho médio. No entanto, os desafios relacionados à fabricação de espelhos impressos em 3D de alta

qualidade aumentam com a diminuição do comprimento de onda da luz incidente. A rugosidade da superfície—expressa como rugosidade quadrática média (R_q)—do substrato deve estar relacionada ao comprimento de onda da radiação $< \lambda/10$ para evitar perdas significativas na intensidade da radiação propagada. O iHWG impresso em 3D utilizado para o sistema de detecção MIR (@ 10,4 μm) apresentou um R_q de 729 nm ($\lambda/14,2$) (Stach *et al.*, 2017).

Entretanto, comprimentos de onda mais curtos são mais propensos a se dispersar devido a pequenas irregularidades na superfície. De acordo com a teoria de dispersão de Rayleigh, a quantidade de dispersão é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda. Portanto, comprimentos de onda mais curtos sofrem maior dispersão do que comprimentos de onda mais longos. Neste cenário, a utilização de iHWG impressa em 3D para aplicações de detecção usando comprimentos de onda significativamente mais curtos, ou seja, no UV, substratos com superfícies de maior qualidade são essenciais. (Vaidya e Solgaard, 2018)

Então, o desenvolvimento de um iHWG para a UV representa uma oportunidade desafiadora, mas promissora, especialmente para aplicações de detecção de gases. O espectro UV cobre uma ampla gama de moléculas gasosas, incluindo hidrocarbonetos específicos, compostos orgânicos voláteis e certos poluentes atmosféricos. Assim, sensores ópticos que operam na faixa UV têm o potencial de oferecer tempos de resposta rápidos, sensibilidade adequada e mínima reatividade cruzada com outras substâncias (Yunusa *et al.*, 2014).

Portanto, a aplicação de dispositivos compactos, de baixo custo e com respostas rápidas na detecção de compostos orgânicos voláteis, como isopreno e acetona, apresenta um grande potencial em diversos cenários. O isopreno, além de uma substância altamente volátil e tóxica, é um importante indicador de condições fisiológicas anormais, com níveis elevados frequentemente associados a DPOC (Campuzano-Jost *et al.*, 2004; Perez-Guaita *et al.*, 2014).

Em adicional, a presença elevada de acetona no hálito fornece informações valiosas sobre desregulações no metabolismo da glicose, sendo relevante para o monitoramento e

diagnóstico do diabetes. A acetona é um biomarcador crucial para a detecção precoce da doença e para a implementação de estratégias eficazes de manejo. Além disso, a acetona é amplamente utilizada como solvente em vários setores industriais, aumentando o risco de exposição ocupacional. Portanto, o desenvolvimento de dispositivos de fácil acesso e manuseio apresenta um grande potencial para a aplicação no monitoramento contínuo de biomarcadores e poluentes (Diodiu *et al.*, 2016; Lin *et al.*, 2014; Wang e Wang, 2013).

5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS – CAPÍTULO 3

Fabricar e avaliar um guia de onda oco integrado impresso em 3D utilizando tecnologia de estereolitografia na detecção de vapores de isopreno e acetona com base em suas assinaturas de absorção em 228 nm e 280 nm, respectivamente, usando lâmpada de deutério como fonte de luz e um espectrômetro portátil conectado via USB como detector.

5.2 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste estudo incluem uma impressora 3D (ANYCUBIC Co., Ltd. Shenzhen, China), utilizada com uma resina translúcida de densidade $1,1 \text{ g mL}^{-1}$ da mesma fabricante. Para o acabamento das peças, foi empregada uma microretífica Dremel 3000 (Bosch, Alemanha), juntamente com material de polimento para resinas e acrílicos (ACPI 120, Jacaré, Brasil). A caracterização da topografia de superfície das amostras foi realizada por meio de microscopia de força atômica (AFM-9600, Shimadzu). Acetona e isopreno (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) foram utilizados como reagentes, enquanto o fluxo de ar, a uma taxa de 50 mL min^{-1} , foi fornecido por uma minibomba de 5 V (RS-385). A fonte de radiação UV utilizada foi uma lâmpada de deutério (Avantes, AvaLight-D(H)-S), e as medições de absorvância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro conectado por USB (USB 4000, Ocean Optics).

5.3 MÉTODOS

b) Processo de impressão e tratamento das peças 3D.

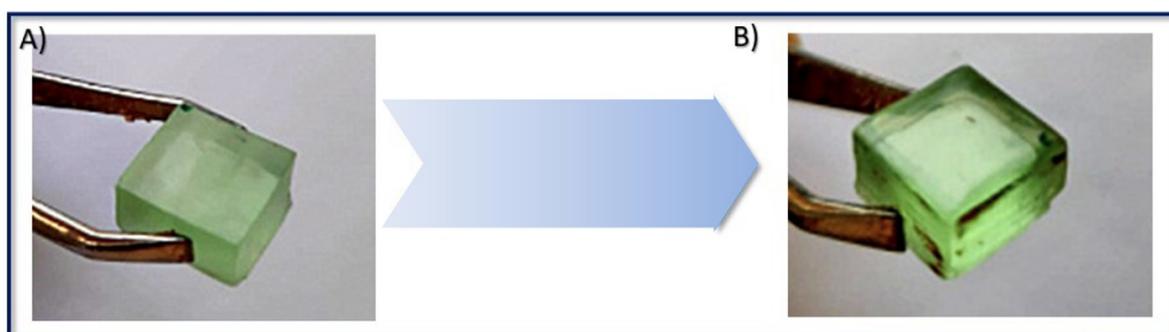
O processo de impressão e tratamento das peças 3D seguiu etapas cautelosas para garantir a qualidade e funcionalidade dos substratos utilizados no desenvolvimento do sensor. Os designs dos substratos foram criados utilizando o software Autodesk Inventor, com parâmetros de impressão rigorosamente controlados, incluindo uma altura de camada de deposição de $0,01 \text{ mm}$ e um tempo de exposição de 12 segundos por camada, com uma exposição inicial de 60 segundos, os parâmetros estão detalhados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros utilizados na impressão 3D dos substratos.

Parâmetros	Valor
Altura da camada	0,01 mm
Distância de elevação inferior	1,0 mm
tempo de exposição inferior	30 s
tempo de exposição	12 s
Nível de <i>antialiasing</i>	8

Após a impressão, as peças passaram por um processo de limpeza, onde foram lavadas com álcool isopropílico, seguido de uma cura sob luz ultravioleta por 20 minutos. Este tratamento é crucial para solidificar a resina e melhorar as propriedades mecânicas das peças. Em seguida, as superfícies. Em seguida, foram polidas com uma microretífica equipada com ferramentas e pastas específicas para o polimento de resinas e acrílicos, o que reduz a rugosidade e prepara as peças para revestimentos posteriores (Figura 24).

Figura 24. Peça impressa nas condições otimizadas. A) Antes do polimento com a microretífica; B) Após o polimento da microretífica.



c) Avaliação da Superfície da iHWG 3D

A rugosidade superficial é um parâmetro fundamental para avaliar a capacidade de um material em refletir radiação com mínima atenuação da intensidade luminosa. Superfícies rugosas dispersam a luz incidente em diversas direções, as elevações e depressões da superfície refletem a luz de maneira desigual, resultando em um espalhamento difuso em vez de uma

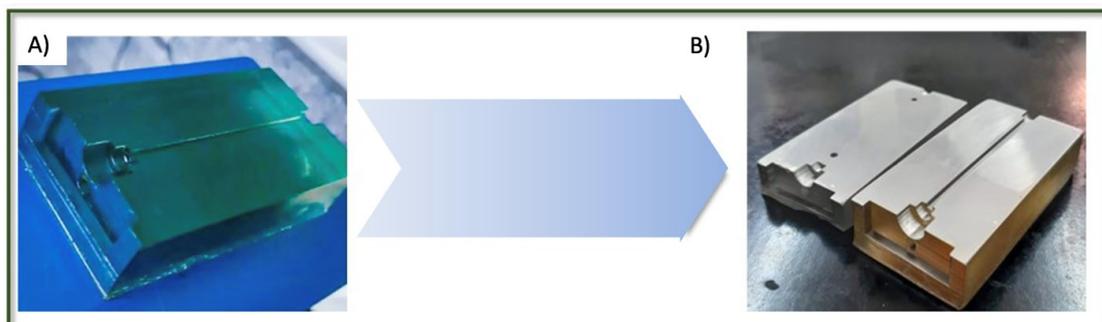
reflexão direta e organizada. Esse fenômeno é especialmente acentuado em comprimentos de onda mais curtos. Nesse contexto, a rugosidade superficial dos substratos impressos em 3D foi avaliada por meio de microscopia de força atômica (AFM) antes e depois do processo de polimento.

d) Processo de Deposição do Filme de Alumínio

Para essa faixa de comprimento de onda, o revestimento das superfícies com alumínio é uma excelente escolha para aumentar a reflexão, uma vez que o alumínio possui elétrons livres em sua camada de valência, altamente móveis e capazes de reemitir a luz UV absorvida. Além disso, o alumínio contribui para uma superfície com menor rugosidade.

Portanto, após o polimento da peça, uma camada reflexiva de alumínio na iHWG foi aplicada no caminho óptico da iHWG utilizando a técnica de *sputtering* magnético. O processo começou com a remoção do ar da câmara de vácuo, alcançando uma pressão de 10^{-6} Torr. Em seguida, gás argônio (99,9% puro, da White Martins Co.) foi inserido na câmara por meio de um medidor de fluxo, até que a pressão atingisse 4×10^{-3} Torr, com uma taxa de fluxo de 18 mL min^{-1} . Um fornecimento de energia DC foi utilizado para estabelecer uma corrente de 140 mA no magnetron. Com essas condições estabelecidas, o filme de alumínio foi depositado ao longo de 25 minutos, utilizando um alvo de alumínio com pureza de 99,9% adquirido da Kurt Lesker Co (Figura 25)

Figura 25. A) iHWG sem o revestimento de alumínio; B) Após o revestimento de alumínio



e) Avaliação da eficiência de reflexão da radiação UV pela iHWG 3D

Para avaliar o desempenho da iHWG impresso em 3D na reflexão da radiação UV, foram realizadas medições de irradiância. Portanto, para avaliar a refletividade do caminho óptico, foi posicionado um radiômetro a uma distância fixa da fonte de radiação, realizando medições tanto antes quanto após a inserção das células entre a fonte UV e o radiômetro. Utilizou-se uma frequência de registro de 1 segundo, com medições coletadas por 5 segundos antes e durante a propagação da radiação através do iHWG. Foram testadas três variações do iHWG: (i) iHWG convencional fabricado com alumínio; (ii) iHWG impresso em 3D sem revestimento de alumínio; e (iii) iHWG impresso em 3D com revestimento de filme de alumínio

f) Procedimento para Geração de Vapor de Acetona e Isopreno

O protocolo para geração e análise de amostras de vapor de acetona e isopreno, utilizado para avaliar o desempenho do sensor de gás, envolveu a detecção dos vapores desses compostos gerados a partir de suas respectivas soluções líquidas. Para produzir as soluções gasosas padrão, 800 μL de cada solução foram transferidos para um tubo de difusão com 10,0 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro. O tubo foi colocado em uma câmara de difusão mantida a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição de cada analito, sendo 50 °C para acetona e 30 °C para isopreno, utilizando um banho-maria termostático. Em seguida, um fluxo de ar purificado a 50 mL min^{-1} , fornecido por uma minibomba de 5 V, foi utilizado como gás de arraste, e o vapor de acetona/isopreno foi injetado no sistema de detecção UV-iHWG. Antes de cada análise, todo o sistema foi limpo com ar puro a uma vazão constante de 500 mL min^{-1} durante 5 minutos. O ar foi purificado por meio de duas colunas contendo KI e sílica, regulado por uma válvula e um calibrador de fluxo primário.

Em seguida, foi calculada concentração de vapores gerados baseado nas leis dos gases, especificamente na relação entre pressão, volume e temperatura. Segundo a lei de Boyle, a

pressão de um gás é inversamente proporcional ao seu volume quando a temperatura é mantida constante (Nelson, 2018). Isso nos permite entender como as condições experimentais afetam a concentração dos vapores gerados usando a Equação 4.

$$C_{ppm} = \frac{24,5 \times 10^6 \times v_L \times \rho_L}{V_D \times M} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

- V_L é o volume de líquido transferido (em litros).
- ρ_L é a densidade do líquido (em g/cm³).
- V_D é o volume do sistema de detecção (em cm³).
- M é a massa molar do composto (em g/mol).

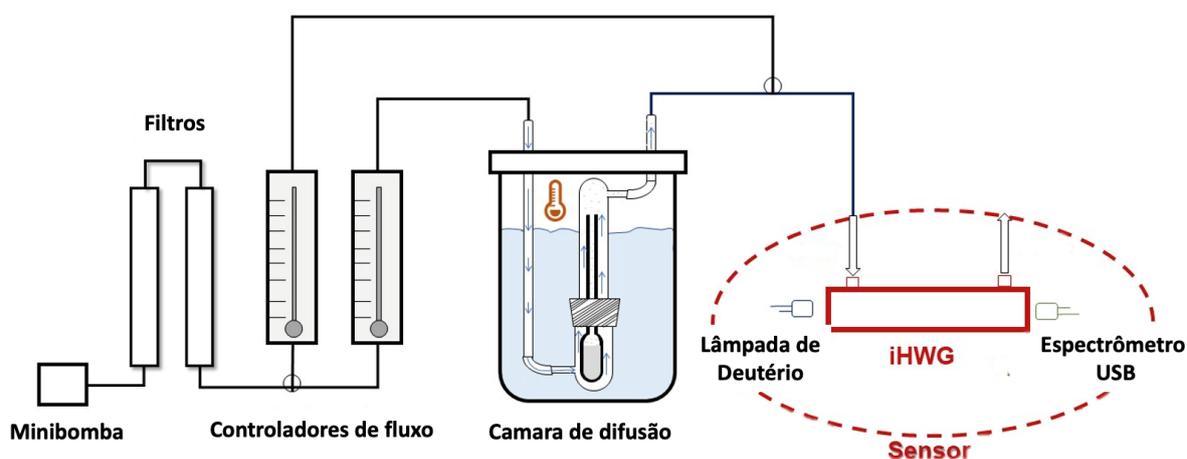
Para certificar a concentração dos vapores gerados, foi realizada a construção de uma curva de calibração utilizando soluções líquidas de acetona e isopreno, as quais foram injetadas no GC-FID, permitindo a construção de uma curva de calibração baseada na área dos picos pelo número de mols dos analitos. Em seguida, vapores de acetona e isopreno foram gerados no sistema de difusão gasoso e injetados no GC-FID, e a partir da equação da reta da curva de calibração previamente construída a partir das soluções líquidas, foi possível determinar a concentração dos vapores em termos de ppmv. Esse procedimento assegurou a confiabilidade na quantificação das concentrações obtidas e revelou uma discordância de $\pm 5\%$ entre a concentração calculada e a concentração determinada por meio da calibração do sistema GC-FID.

g) Plataforma De Detecção Para De Acetona E Isopreno

Para a detecção dos vapores de acetona e isopreno, foi utilizada uma lâmpada de deutério. A célula para gás do tipo iHWG, impressa em 3D, foi acoplada a um espectrômetro USB como detector com o monitoramento realizado a 280 nm para a acetona e a 228 nm para

o isopreno. Para avaliar o desempenho da célula para gás, foram feitas comparações com células feitas de outros materiais e com diferentes comprimentos de caminho óptico; para essa avaliação, apenas a célula iHWG 3D foi substituída. (Figura 26)

Figura 26. Esquema do sistema de geração de vapor de acetona e isopreno, e o sensor de detecção de gás, UV-iHWG 3D.

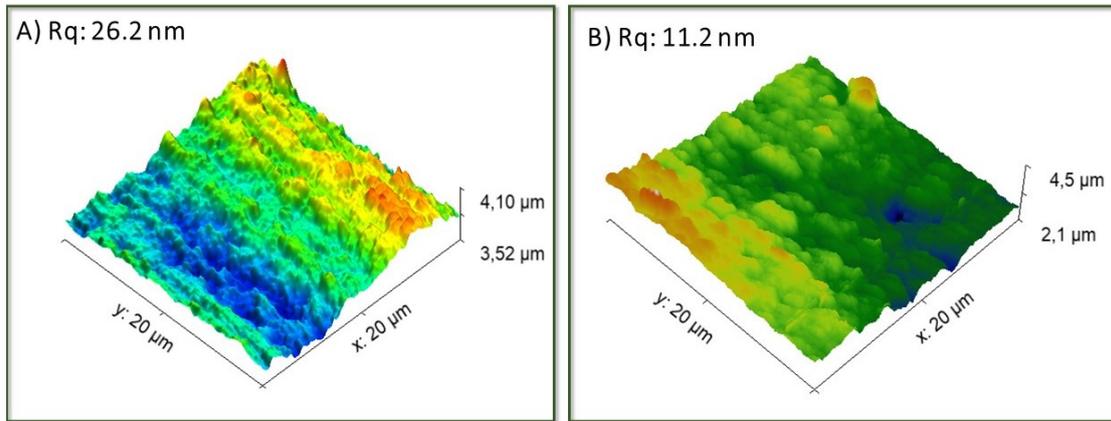


5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Avaliação da Rugosidade por AFM

Os resultados do estudo de topografia por AFM mostram que o processo de polimento físico desempenhou um papel essencial na melhoria da qualidade da superfície da iHWG impressa em 3D. Após o polimento, a rugosidade superficial foi reduzida em aproximadamente 57%, resultando em uma rugosidade quadrática média (RMS) de 11,2 nm. Isso é especialmente relevante para a reflexão da radiação UV, pois a rugosidade superficial se tornou cerca de 1/25 e 1/20 do comprimento de onda da radiação UV de 280 nm e 228 nm, respectivamente (Figura 27)

Figura 27. Imagens de topografia obtidas das superfícies impressas em 3D. (A) antes do polimento físico com uma rugosidade quadrada média (rms) de $R_q = 26,2$ nm; (B) após o polimento físico com uma rugosidade quadrada média (rms) de $R_q = 11,2$ nm.



De acordo com os padrões ópticos, uma superfície com rugosidade inferior a $\lambda/10$ é considerada de alta qualidade para minimizar a difração e dispersão de radiação. Nesse contexto, os resultados indicam que o polimento da iHWG impressa em 3D gerou uma superfície que atende ou supera esses requisitos, garantindo uma reflexão eficiente e minimizando perdas de radiação durante a detecção de vapores. Portanto, a qualidade da superfície obtida é adequada para aplicações sensíveis que requerem alta precisão óptica, como sensores baseados em iHWG.

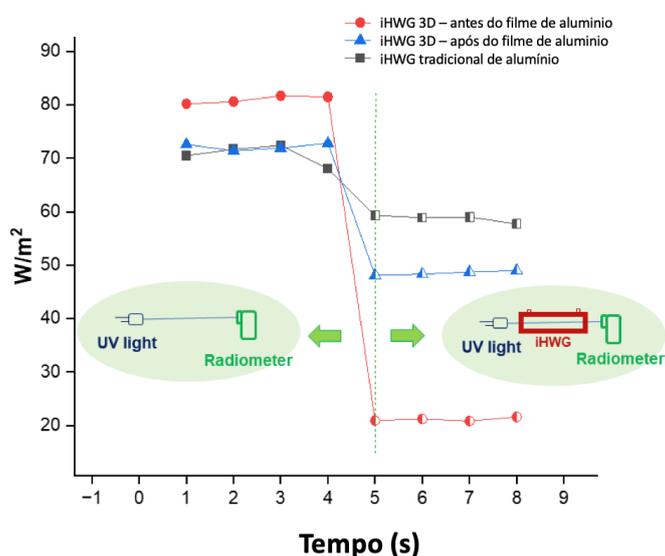
b) Avaliação Da Capacidade De Reflexão De Radiação UV Do Caminho Óptico da iHWG 3D

Para essa avaliação, foi realizado um estudo de irradiância, que mostrou a importância do revestimento de alumínio na eficiência óptica da célula iHWG impressa em 3D, especialmente em relação à propagação da radiação UV. Quando a iHWG impressa em 3D é usada sem o revestimento de alumínio, a diminuição da potência luminosa é de 7,5 W/m² por centímetro de caminho óptico. Isso sugere que, sem o revestimento metálico, o material da

célula não é suficientemente eficaz para refletir a radiação UV, resultando em perdas significativas de luz e, portanto, uma menor detectabilidade.

Após o revestimento da iHWG 3D com o filme de alumínio, a perda de potência luminosa foi drasticamente reduzida para $2,25 \text{ W/m}^2$, uma melhoria significativa em relação à versão não revestida. Essa redução das perdas de potência luminosa é acompanhada por um aumento de cerca de 330% na refletividade, o que indica que o alumínio atua como um excelente material para maximizar a reflexão da radiação UV no interior da célula (Figura 28).

Figura 28. Potência da irradiação UV registrada por um radiômetro antes e após ser guiada pelas três diferentes iHWGs: Al-iHWG, iHWG impresso em 3D sem revestimento de alumínio e iHWG impresso em 3D com revestimento de alumínio



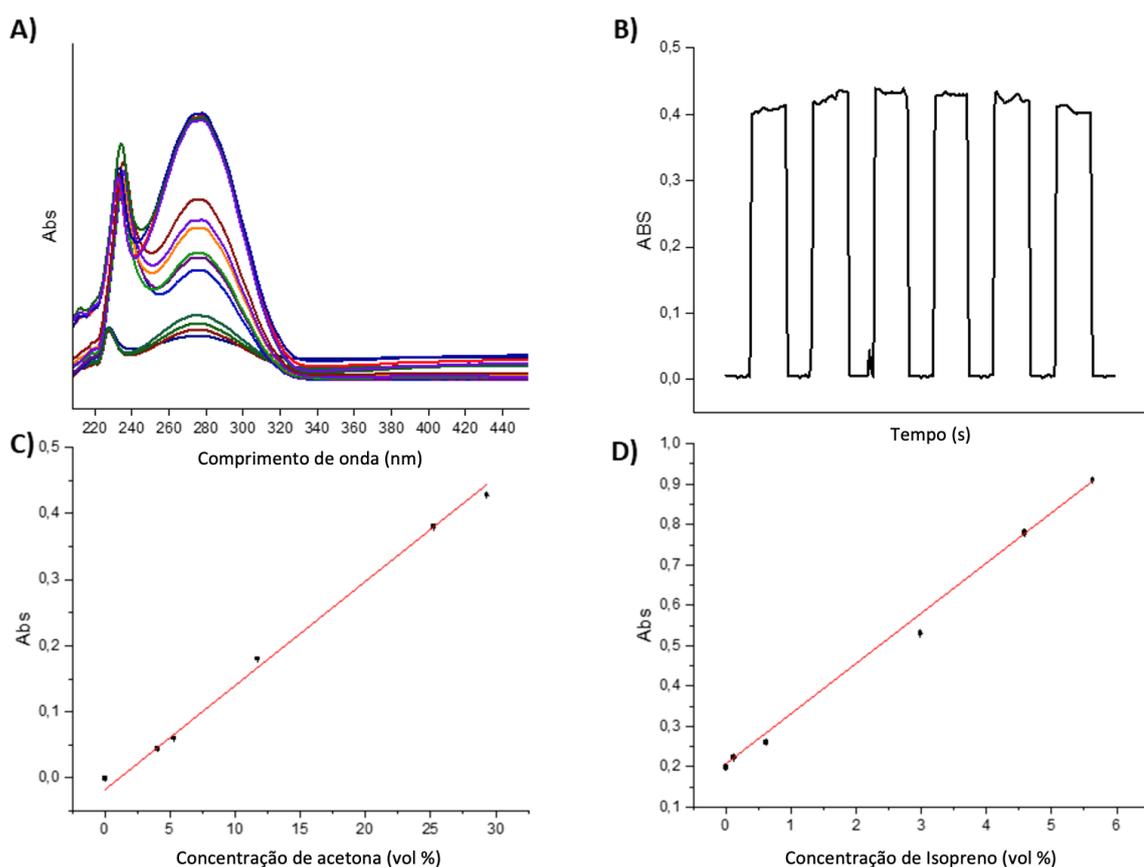
A superfície altamente polida do alumínio reflete mais eficientemente a radiação incidente, prolongando o caminho óptico efetivo e, conseqüentemente, aumentando a interação entre a radiação UV e a amostra gasosa, o que melhora a sensibilidade e precisão da detecção.

a) Parâmetros Analíticos Da Plataforma

A aplicação do iHWG impresso em 3D foi demonstrada como um conceito experimental para a determinação de vapores de isopreno e acetona. A Figura 27A apresenta o

espectro de absorvância UV para uma mistura de isopreno e acetona em diferentes concentrações. O pico de absorção do isopreno ocorre em 228 nm, com uma seção de absorção de $8,29 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, enquanto para a acetona, o pico de absorção está em 280 nm, com uma seção de absorção de $4,77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Inicialmente, a precisão da resposta analítica foi avaliada monitorando o sinal analítico em 280 nm durante 25 medições independentes de 20% de acetona e o desvio padrão relativo intra-dia obtido foi de 1,05% (Figura 27.B). Funções de calibração para ambos os analitos foram estabelecidas, permitindo a análise quantitativa com base na avaliação da absorvância em relação à concentração de isopreno e acetona (Figura 29.C e 29.D).

Figura 29. (A) Espectros de absorção UV de isopreno e acetona em diferentes concentrações; (B) repetibilidade de medições sucessivas de vapor de acetona a 20% v/v; (C) Curva de calibração da acetona a 280 nm e (D) função de calibração do isopreno a 228 nm.



Para cada concentração, foi calculado o valor médio de cinco medições replicadas. O sistema de detecção revelou linearidade de $r^2 > 0,99$ ao longo do intervalo de concentração avaliado para cada vapor. Os limites de detecção e de quantificação foram considerados três e dez vezes o desvio padrão do sinal em branco, respectivamente, e foram determinados em 0,22% e 0,73% para acetona, e 0,03% e 0,12% para isopreno. Além disso, os parâmetros analíticos do sensor UV-iHWG impresso em 3D foram comparados com os resultados obtidos por sistemas UV-Al iHWG e GC-FID (Tabela 5).

Tabela 5. Desempenho analítico do sistema proposto em comparação com o método de cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama.

	GC-FID		Al-iHWG		iHWG – 3D	
	Acetona	Isopreno	Acetona	Isopreno	Acetona	Isopreno
LOD (%)	0,47	0,05	0,42	0,06	0,22	0,03
LOQ (%)	1,55	0,17	1,38	0,21	0,73	0,12
R²	0,996	0,990	0,993	0,994	0,993	0,996
Faixa linear (%)	3,30 – 270,3	0,17 – 1,70	5,43 – 16,0	0,21 – 2,80	4,03 – 29,32	0,12 – 5,63
Ruído (μUA)	--	--	0,6	0,3	1,3	2,7
RSD (%)ⁿ⁼⁵	7,0	6,8	5,2	4,3	5,0	5,0
Sensibilidade	--	--	0,00453	0,16271	0,01576	0,12573
Tempo de resposta (min)	6,3	5,7	0,3	0,3	0,3	0,3

O desempenho analítico do método proposto foi semelhante ao método convencional baseado em GC, com as vantagens adicionais de portabilidade, menor custo e tempo de resposta reduzido.

5.5 CONCLUSÃO

Neste estudo, apresentamos uma célula gasosa miniaturizada impressa em 3D por SLA, projetada para sistemas de sensores miniaturizados na faixa do espectro UV. A iHWG foi impressa utilizando resinas fotossensíveis, seguida de polimento físico e revestimento em alumínio para o pós-processamento da superfície, alcançando a qualidade superficial desejada para a propagação eficiente da radiação UV. A combinação da célula gasosa impressa em 3D com uma fonte de luz UV e um espectrômetro UV portátil foi demonstrada na quantificação de isopreno e acetona em amostras de vapor como prova de conceito. O desempenho analítico foi comparável aos métodos analíticos convencionais, incluindo cromatografia gasosa acoplada à detecção por ionização de chama. A portabilidade, acessibilidade e adaptabilidade do dispositivo impresso em 3D tornam-no ideal para uma ampla gama de cenários de detecção, facilitando, por exemplo, a detecção precoce de anomalias fisiológicas e o monitoramento ambiental em tempo real. Além disso, os avanços na tecnologia de dispositivos ópticos, como LEDs UV profundos, prometem aprimorar ainda mais o desenvolvimento de dispositivos de sensoriamento óptico portáteis e econômicos na faixa espectral ultravioleta.

CAPÍTULO 4

Analisadores de Qualidade do Ar usando Lasers de Cascata Quântica para Detecção de Gases Tóxicos em Minas Subterrâneas

Trabalho realizado no período de Estágio na Universidade de Ulm, Alemanha,

Sob orientação do Prof. Dr. Boris Mizaikoff

Período: out. 2023 – set. 2024

Cofinanciado pela União Europeia

Acordo N.º 01092365

6 INTRODUÇÃO

A mineração subterrânea envolve riscos significativos devido à geração e presença de gases tóxicos, como CH₄, H₂S, SO₂, NO₂ e CO₂. Esses gases, especialmente o metano, podem se acumular em concentrações perigosas, criando atmosferas explosivas e aumentando o risco de asfixia para os mineiros (Tütüncü *et al.*, 2017; Yunusa *et al.*, 2014). As condições geológicas e a profundidade das minas agravam esse problema, dificultando a detecção eficaz dos gases e aumentando a probabilidade de incidentes graves

Diante disso, o monitoramento de gases tóxicos em minas subterrâneas é essencial para garantir a segurança dos trabalhadores. Várias agências reguladoras estabeleceram limites de exposição permissíveis (PEL, do inglês, *Permissible Exposure Limit*) para proteger a saúde ocupacional. Por exemplo, embora o metano não tenha um PEL específico, sua concentração em minas deve ser mantida abaixo de 1% para evitar riscos de explosão, conforme regulado pela MSHA (do inglês, *Mine Safety and Health Administration*) e a OSHA (do inglês, *Occupational Safety and Health Administration*) (Tütüncü *et al.*, 2017; Yunusa *et al.*, 2014).

Adicionalmente, O dióxido de enxofre e o dióxido de nitrogênio possuem limites de exposição de 5 ppm para períodos de 8 horas, conforme regulamentado por órgãos como a OSHA e a ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*). Exposições de curta duração a concentrações mais elevadas de ambos os gases podem causar irritação ocular e problemas respiratórios. A exposição prolongada, por sua vez, pode levar a danos respiratórios significativos. Por essas razões, o monitoramento contínuo dos níveis de SO₂ e NO₂ é especialmente crucial, particularmente em ambientes industriais como minas que processam minérios contendo enxofre (Rhoton, 1980).

Já o dióxido de carbono, embora menos tóxico, apresenta um limite de exposição significativamente mais alto, de 5.000 ppm para uma jornada de 8 horas. Entretanto, concentrações acima desse limite podem resultar em dores de cabeça, tontura e comprometimento cognitivo, o que torna o monitoramento essencial, especialmente em espaços confinados ou com ventilação insuficiente (Elmlinger et al., 2017; Mitrayana, Apriyanto e Satriawan, 2020).

Dada a complexidade dos ambientes subterrâneos e a diversidade de gases tóxicos que podem estar presentes, várias técnicas são empregadas para a detecção de gases nesses cenários. Essas tecnologias são desenvolvidas para lidar com as condições adversas e garantir a segurança, sendo essenciais para o monitoramento eficaz em tempo real de gases perigosos (Black, 2019). As principais técnicas exploradas para a detecção de gases tóxicos em minas subterrâneas incluem MOXs para CO, CH₄ e SO₂. Os MOXs, embora eficazes, podem ser suscetíveis a interferências de outros gases e apresentar uma vida útil limitada. Neste contexto, sensores eletroquímicos são comuns para medir a concentração de gases tóxicos, como O₂, CO e H₂S, através de reações químicas que geram uma corrente elétrica proporcional à concentração do gás; no entanto, eles podem sofrer degradação com o tempo e a exposição a ambientes hostis. Por fim, FTIR é considerada a técnica padrão, mas sua implementação é desafiadora em termos de portabilidade e na capacidade de enviar respostas remotamente e em tempo real, o que limita sua aplicabilidade em situações críticas de monitoramento de gases em minas subterrâneas. Portanto, há uma necessidade crescente de instrumentos que aproveitem a eficiência da espectrometria de absorção no infravermelho em dispositivos portáteis, possibilitando o monitoramento em tempo real de espécies em fase gasosa (Li *et al.*, 2023).

Nesse cenário, os avanços tecnológicos, como a combinação de lasers de cascata quântica e iHWG, oferecem soluções inovadoras para o monitoramento de gases em minas

subterrâneas. A espectroscopia baseada em QCL possibilita a detecção precisa e seletiva de gases, utilizando radiação infravermelha em comprimentos de onda específicos, que são absorvidos de maneira seletiva pelos gases de interesse.

Além disso, a introdução da Internet das Coisas (IoT) no sistema de monitoramento de gases é uma alternativa eficaz que pode transformar as medidas de segurança. A IoT permite a transição de abordagens de segurança de medidas preventivas, facilitando o monitoramento contínuo de gases e a armazenagem de dados de medição, o que é crucial para avaliar os riscos futuros. Ao integrar dispositivos conectados, os sistemas IoT podem alertar automaticamente as equipes de segurança sobre condições perigosas e implementar contramedidas quando os níveis de gases ultrapassam os limites permitidos (Tripathi *et al.*, 2023).

Dessa forma, o uso de tecnologias como QCL, iHWG e IoT representa um avanço significativo para a segurança em minas subterrâneas, ao oferecer soluções mais eficazes e adaptadas às necessidades do ambiente de trabalho.

6.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS – CAPÍTULO 4

Desenvolver um sensor portátil e sensível para monitorar a presença de gases tóxicos em minas subterrâneas utilizando tecnologias avançadas. A integração de lasers QCL, iHWG e detectores MCT é uma solução robusta para a detecção em tempo real de gases como CH₄, SO₂, H₂S e CO₂, permitindo intervenções rápidas e aumentando significativamente a segurança dos trabalhadores. O sistema ofereceu alta sensibilidade e especificidade, além de ser compacto, possibilitando sua aplicação em áreas de difícil acesso. Esse monitoramento contínuo visou reduzir o risco de acidentes relacionados à presença de gases perigosos em operações de mineração subterrânea, garantindo uma cobertura abrangente e eficaz.

6.2 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados diversos materiais e equipamentos. Os gases padrão, incluindo óxido nítrico, dióxido de nitrogênio, nitrogênio, ar sintético, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, metano e dióxido de carbono, foram adquiridos da MTI Industriegase AG, localizada em Neu-Ulm, Alemanha. Também foi utilizado controladores de fluxo de massa (Bronkhorst High-Tech B.V, da Países Baixos); lâmpada de vapor de mercúrio (UV-C, Rexim LLC, Watertown, MA); detector MCT (Vigo System S.A., Polônia); FTIR (Alpha OEM, Bruker Corporation, Alemanha); osciloscópio Picoscope (Pico Technology, Cambridge, Reino Unido); plataforma de prototipagem eletrônica de código aberto (Arduino S.r.l., Turim, Itália), Drive S4 (Thorlabs, Alemanha), TEC 1069 (Laser Diode Technologies, Houston, Texas, EUA); espelhos parabólicos com uma distância focal de 2,5 cm (Thorlabs, Alemanha) e laser de cascata quântica DFB-QCL (Alpes Laser, Suíça). Além disso, iHWG foi desenvolvido pelo iABC (Institute of Analytical and Bioanalytical Chemistry) na Universidade de Ulm, Alemanha.

6.3 MÉTODOS

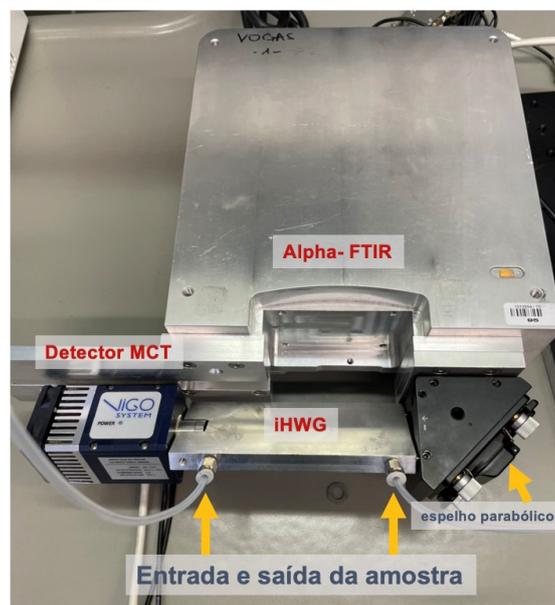
a) Análise da compatibilidade entre os espectros de absorção dos gases e os espectros de emissão dos QCLs.

Para o desenvolvimento do sensor, o primeiro estudo foi a identificação do espectro de absorção dos gases de interesse. As assinaturas de absorbância foram identificadas usando um FTIR, uma ferramenta amplamente reconhecida por sua eficiência em realizar varreduras detalhadas em um amplo intervalo espectral (Figura 30). Essa técnica é eficaz para identificar as vibrações moleculares associadas às ligações químicas, fornecendo detalhes do comportamento espectral das moléculas ao longo do espectro de infravermelho.

A Transformada de Fourier, que fundamenta essa técnica, converte sinais no domínio do tempo (ou caminho óptico) para o domínio da frequência, facilitando a identificação de gases com base nas frequências específicas em que suas moléculas absorvem radiação infravermelha. Esse processo foi fundamental para a varredura espectral completa dos gases em estudo, permitindo determinar com precisão as regiões de maior absorbância no espectro de cada molécula.

Além disso, para aplicar os princípios da espectroscopia de absorção, foi fundamental garantir que a emissão dos lasers estivesse alinhada com as assinaturas espectrais das moléculas em estudo. Para essa verificação, a emissão dos QCLs foi analisada por meio do FTIR no modo de transmitância, a fim de assegurar a compatibilidade entre os espectros de emissão dos lasers e os espectros de absorção dos gases. Adicionalmente, utilizou-se uma iHWG como célula de gás, que foi acoplada ao FTIR juntamente com um detector MCT em todos os experimentos para obtenção dos espectros (Figura 30).

Figura 30. Fotografia do sistema de detecção baseado na absorção de radiação IR usando um FTIR, iHWG e detector MCT para obtenção dos espectros de absorção dos gases em estudo.



b) Estudo da Conversão de H₂S em SO₂

A molécula de H₂S possui um momento dipolar relativamente baixo (1,76 Debye), o que resulta em uma interação menos eficiente com a radiação IR. Isso significa que o H₂S não absorve de maneira significativa nas regiões espectrais onde a detecção é mais comum, dificultando a sensibilidade dos métodos de detecção baseados em espectroscopia IR (Petrucci, Cardoso, *et al.*, 2015).

Por outro lado, o SO₂, com um momento dipolar maior (2,79 Debye), possui uma estrutura molecular que favorece uma absorção muito mais intensa da radiação IR. Essa maior absorção faz com que o SO₂ seja mais facilmente detectado em técnicas de espectroscopia infravermelha, justificando a conversão do H₂S em SO₂ para melhorar a sensibilidade da detecção de sulfeto de hidrogênio (Petrucci, Cardoso, *et al.*, 2015).

Portanto, o sistema desenvolvido para esse estudo incluiu controladores de fluxo, padrões gasosos de SO₂ a 100 ppmv e de H₂S a 1000 ppmv, além de ar sintético para a diluição dos padrões gasoso e um FTIR para análise. A conversão de H₂S foi realizada utilizando uma lâmpada de radiação ultravioleta com emissão em 185 nm envolvida com um vidro de quartzo em espiral, para garantir o máximo de interação da radiação com o gás. A conversão de H₂S em SO₂ sob radiação UV normalmente envolve a fotólise de H₂S, em que a luz UV fornece a energia necessária para quebrar as ligações químicas na molécula de H₂S. Quando o H₂S é exposto à radiação UV, ele pode absorver fótons, levando à excitação da molécula. Essa excitação pode resultar na dissociação do H₂S em átomos de enxofre e hidrogênio, conforme e mostrado nas Reações 5 a 7 (Petrucci, Wilk, *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019),

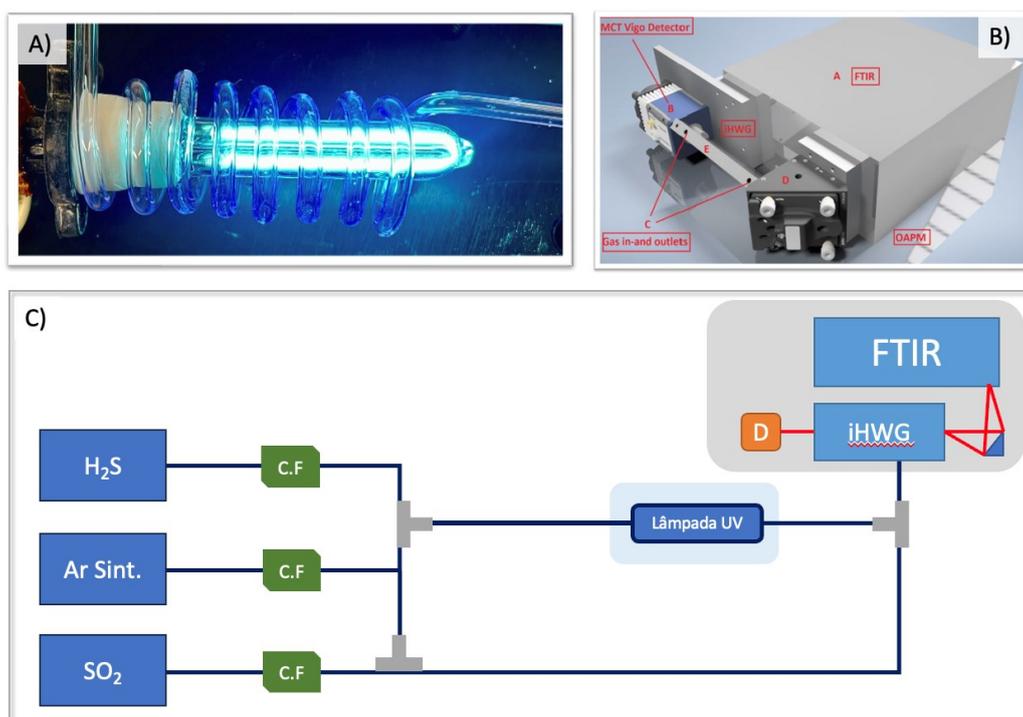


Além disso, a energia UV absorvida pode levar à formação de intermediários reativos, como os radicais hidroxila, que oxidam H₂S a SO₂ conforme descrito nas Reação 8.



Adicionalmente, foram conduzidos estudos sobre o tempo de estabilidade da lâmpada e conseqüentemente o tempo para a conversão de H₂S em SO₂, assim como o fluxo ideal para a conversão. A Figura 31 demonstra o esquema do sistema utilizado para esses estudos, fornecendo uma visão geral do arranjo experimental e dos parâmetros investigados.

Figura 31. A) lâmpada UV e vidro de quartzo em espiral do sistema de conversão; B) Esquema do sensor de detecção com iHWG, Detector MCT e FTIR; C) Sistema para diluição, conversão e detecção de H₂S e SO₂



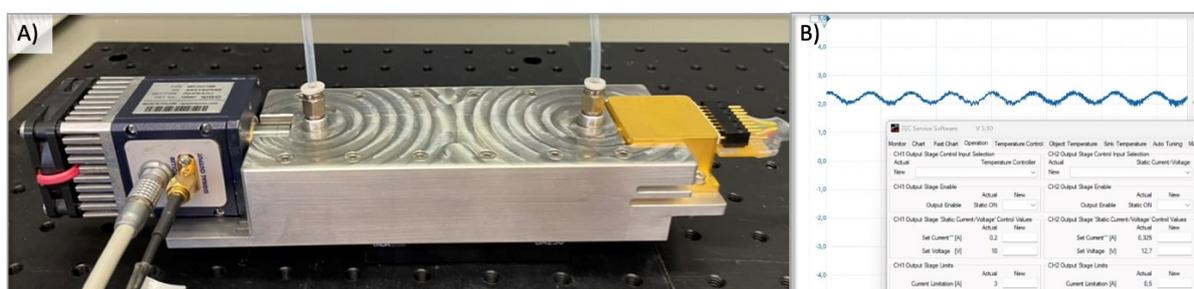
Além disso, como discutido anteriormente, a radiação UV é energeticamente suficiente para quebrar as moléculas de O₂ e gerar O₃. Portanto, diferentes fluxos de ar sintético foi passado pelo sistema de conversão e em seguida borbulhado em uma solução de corante

indigotrisulfonato para que as concentrações do ozônio produzido pela radiação fossem conhecidas.

c) Otimizações das condições de operação dos QCLs

Para otimizar o desempenho dos lasers QCLs, foi fundamental compreender a influência das variáveis operacionais sobre o sistema. Nesse contexto, foi realizada a análise de ruído para monitorar a corrente de saída ao longo de uma hora, avaliando diferentes combinações de temperatura e corrente. O objetivo foi identificar as condições que proporcionassem o menor nível de ruído e os maiores tempos de estabilidade em relação à temperatura. Para a avaliação, utilizou-se uma iHWG com um caminho óptico de 10 cm, desenvolvida especificamente para uso com QCLs, que inclui um dissipador de calor na parte inferior e locais de fixação para garantir que os dispositivos fossem posicionados de forma consistente. Em adicional, foram usados um detector MCT e um osciloscópio para registrar a corrente de saída. O sistema experimental é ilustrado na Figura 32.

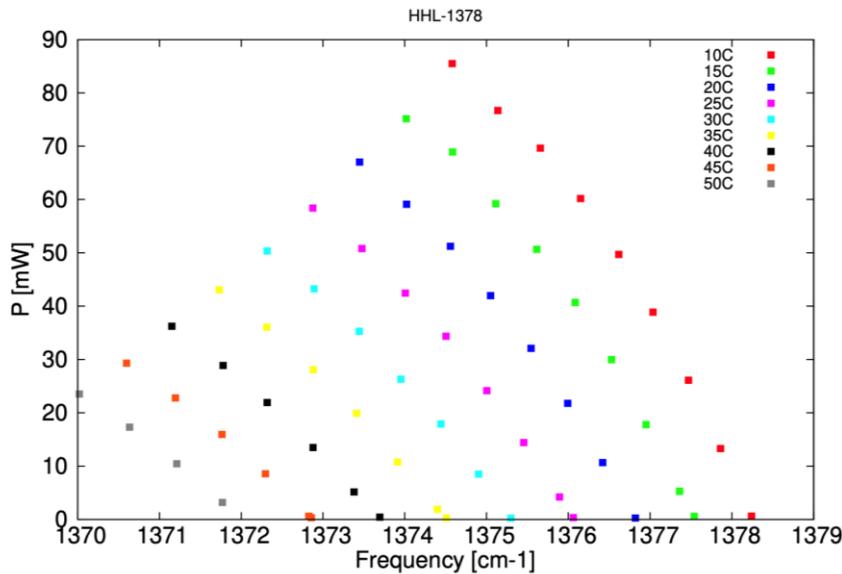
Figura 32. A) Fotografia do dispositivo composto por um detector MCT, iHWG de 10cm de caminho óptico e QCL; B) registro obtido com o uso do *detector* e o *osciloscópio*



A sintonização dos QCLs é altamente sensível tanto à temperatura quanto à corrente elétrica aplicada. Essas variáveis impactam diretamente a precisão e a eficácia das aplicações dos QCLs em espectroscopia e detecção de gases. Portanto, o estudo foi conduzido para identificar as melhores combinações de temperatura e corrente que minimizassem o ruído e

garantissem estabilidade, conforme os dados fornecidos pelo fabricante. A Figura 33 mostra como essa relação entre potência, temperatura e número de onda se correlacionam

Figura 33. Relação entre frequência, temperatura e potencia do laser de cascata *quântica* usado para a determinação de SO₂. (Gráfico fornecido pelo fabricante).



Portanto, técnicas de estabilização de temperatura, como o uso de resfriadores termoelétricos, e modulação de corrente foram utilizadas para minimizar os efeitos das flutuações e obter uma sintonização rápida, mantendo as características de saída desejadas.

6.4 RESULTADOS

d) Identificação dos espectros de absorbância no IR das moléculas em estudo

A absorbância no infravermelho das moléculas analisadas, como o CO₂, ocorre devido a modos vibracionais que envolvem o estiramento assimétrico (ν_3), no qual os átomos de oxigênio se afastam do átomo de carbono, causando uma mudança no momento de dipolo (Wang e Kaneko, 1995). Esse modo vibracional é especialmente importante e ocorre em torno de 2.347 cm⁻¹, caracterizando uma banda de absorção significativa do CO₂ no espectro IR. No entanto, existem desafios associados à produção de QCLs que emitem acima de 2.310 cm⁻¹,

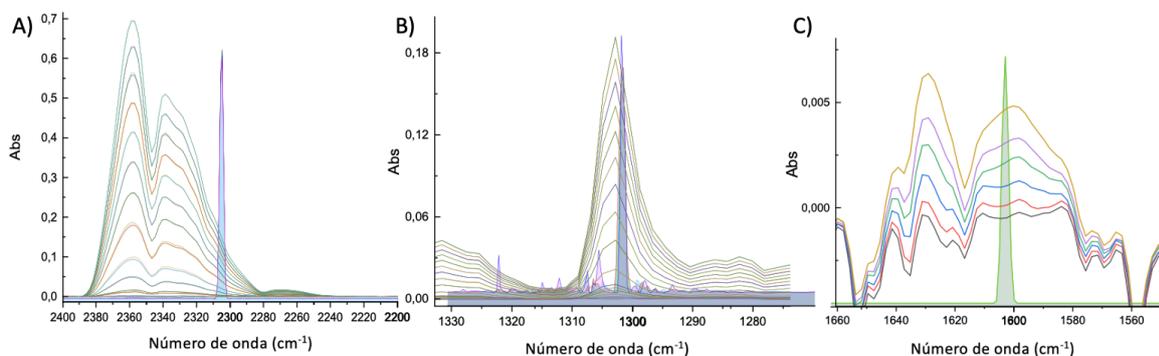
incluindo limitações de materiais e gestão térmica. Portanto, como pode ser observado na Figura 34.A, o espectro de emissão do laser tem sua máxima emissão por volta de 2.308 cm^{-1} , uma região onde há absorção de radiação pelo CO_2 , mas que não é a região de máxima seção de choque de absorção, o que pode levar à perda de sensibilidade do método.

Por outro lado, apesar de ser uma molécula simétrica, o metano apresenta modos vibracionais que permitem a absorção de radiação IR, como o estiramento assimétrico (ν_3) em 3.015 cm^{-1} e a flexão (ν_2) em 1.306 cm^{-1} . Essas transições vibracionais estão associadas às ligações C-H, resultando em bandas de absorção características. Contudo, devido às limitações na produção de lasers com números de onda acima de 2.310 cm^{-1} , a região selecionada para realizar os estudos com metano foi em 1.300 cm^{-1} (Tütüncü *et al.*, 2016; Wissel e Mizaikoff, 2016).

Neste contexto, a absorção do dióxido de nitrogênio ocorre em torno de 1606 cm^{-1} , devido às vibrações moleculares, mais especificamente aos modos de alongamento assimétrico das ligações nitrogênio-oxigênio. Portanto, o laser selecionado foi um QCL com emissão máxima por volta de 1600 cm^{-1} .

Adicionalmente, o dióxido de enxofre tem absorção máxima em torno de 1.370 cm^{-1} , devido à vibração de estiramento simétrico (ν_3), onde o átomo de enxofre se move em relação aos dois átomos de oxigênio, causando uma mudança no momento de dipolo (Wang e Kaneko, 1995). Essa alteração permite que a molécula absorva a radiação infravermelha de forma significativa. A banda ν_3 é uma das mais fortes e importantes para a detecção do SO_2 , especialmente em estudos atmosféricos e de sensoriamento remoto. A Figura 34 ilustra essa combinação espectral para os gases CO_2 , CH_4 e NO_2 .

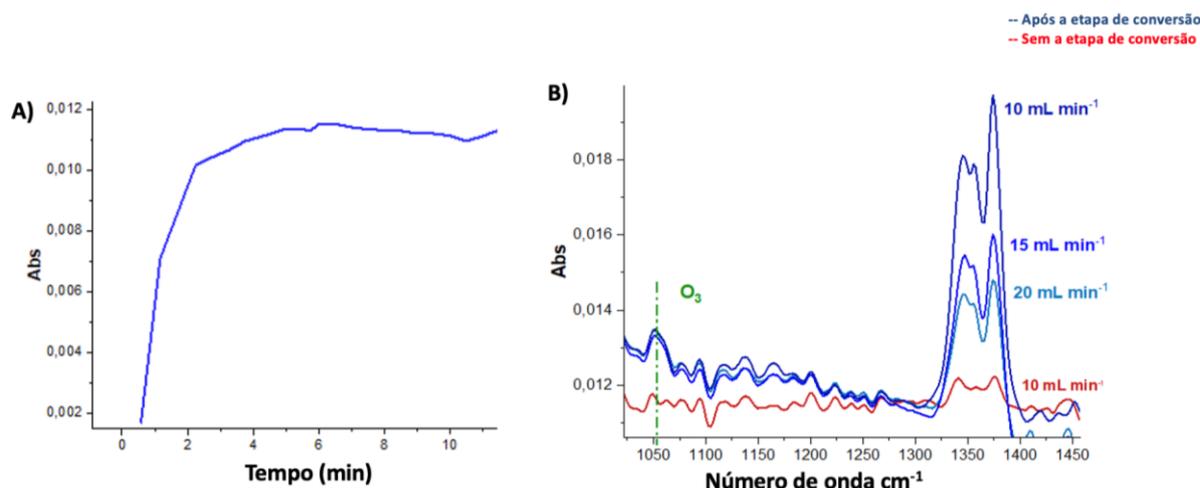
Figura 34. Espectros de absorção molecular no IR em diferentes concentrações, combinado com espectro de emissão dos lasers de cascata *quântica* obtido com 20 medidas. A) Espectro de absorção de CO₂ e a emissão máxima do laser em 2.300 cm⁻¹; B) Espectro de absorção do metano e emissão do laser em 1300 cm⁻¹; C) Espectro de absorção de NO₂ e emissão do laser em 1600 cm⁻¹.



e) Conversão do H₂S

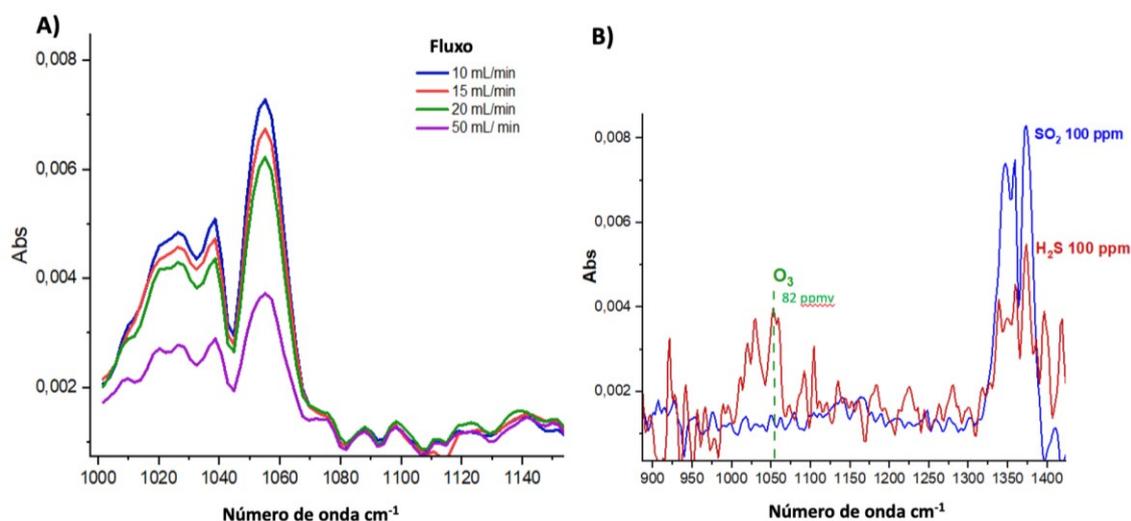
Os resultados obtidos demonstram que a conversão de H₂S em SO₂ foi eficaz após 4 minutos de funcionamento da lâmpada, enquanto o gás fluía continuamente no sistema de conversão a uma taxa de 10 mL min⁻¹, em uma mistura contendo 500 ppmv de H₂S. Embora o valor de fluxo não tenha influenciado diretamente o tempo necessário para a conversão, ele teve um impacto significativo no fator de conversão (Figura 35). Portanto, verificou-se que uma taxa de fluxo de 10 mL min⁻¹ era ideal para maximizar o rendimento da conversão, atingindo cerca de 54,4%. Além disso, foi investigada a produção de ozônio, considerando a possibilidade de interação da radiação UV com o oxigênio presente no sistema. A análise da produção de ozônio, tanto na ausência quanto na presença de H₂S, é apresentada nas Figura 35B, evidenciando o comportamento do sistema sob diferentes condições.

Figura 35. A) Tempo necessário para que a lâmpada alcançasse estabilidade B) Conversão de H₂S em diferentes fluxos. Em azul, 500 ppmv de H₂S após a conversão, em vermelho 1.000 ppmv antes da conversão.



A Figura 36A ilustra a produção de ozônio na ausência de H_2S , enquanto a Figura 36B mostra a produção de ozônio na presença de H_2S .

Figura 36. A) Espectro de absorção de O_3 gerado no sistema de conversão de H_2S sem a presença de H_2S ; B) Espectro de 100 ppmv de SO_2 em azul, e espectro de 100 ppmv de H_2S após ser convertido em SO_2 e o O_3 gerado no processo de conversão de H_2S em SO_2 .



A produção de ozônio e a conversão de H_2S em SO_2 foram significativamente influenciadas pelo fluxo de ar no sistema de conversão via UV. A padronização da produção de ozônio, utilizando o método de borbulhamento com indigotrifulfonato de sódio, revelou que a concentração de O_3 produzida pelo sistema de conversão é de 180 ppmv com um fluxo de

10 mL min⁻¹ na ausência de H₂S. Em fluxos maiores, observou-se uma diminuição na concentração de ozônio: 115 ppmv a 15 mL min⁻¹, 98 ppmv a 20 mL min⁻¹ e 47 ppmv a 50 mL min⁻¹. Na presença de 100 ppmv de H₂S e com um fluxo de 10 mL min⁻¹, a produção de ozônio caiu para 82 ppmv, representando uma redução de aproximadamente 54% em relação à concentração observada na ausência de H₂S. Esta diminuição indica que a presença de H₂S inibe a produção de ozônio. A redução na produção de ozônio e o fator de conversão de H₂S sugerem que o sistema pode estar operando em um ponto onde a capacidade de conversão de H₂S e a formação de ozônio estão igualmente limitadas pela quantidade de radiação UV disponível ou de O₂. Se o sistema é limitado pela quantidade de radiação UV, uma parte significativa pode ser usada para a conversão de H₂S, reduzindo a quantidade disponível para a formação de ozônio. Portanto, a redução semelhante de 54% em ambos os processos sugere uma interação direta onde há competição por radiação UV.

f) Otimização dos parâmetros operacionais dos QCLs.

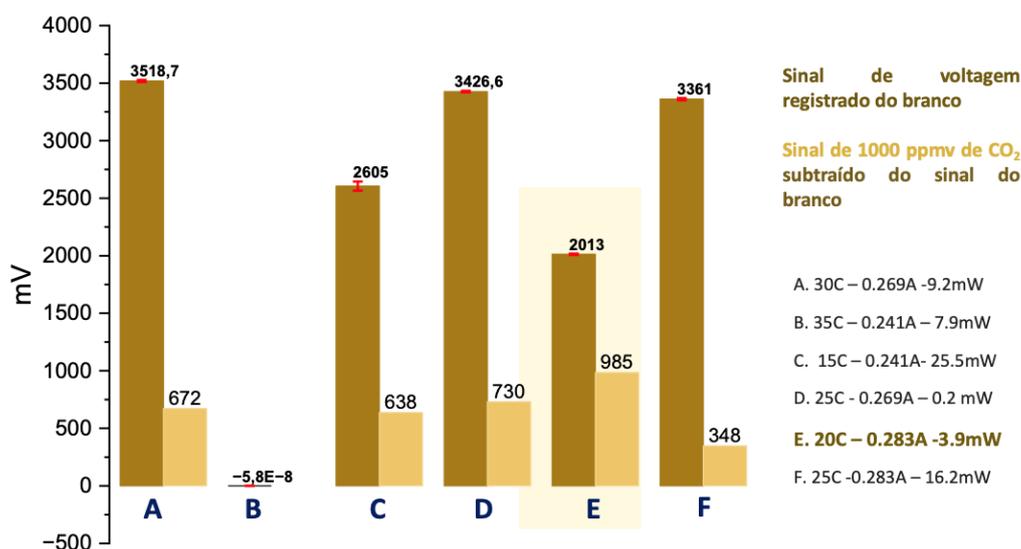
O funcionamento dos QCLs é significativamente afetado pela temperatura, podem ocasionar alteração no comprimento de onda de emissão dos lasers. À medida que a temperatura aumenta, ocorre uma mudança nos níveis de energia dos materiais semicondutores, o que leva a uma alteração no comprimento de onda de saída do laser. Este fenômeno é causado pelas mudanças induzidas pela temperatura nos materiais semicondutores e pelas mudanças no índice de refração. Estudos mostram que a faixa de sintonia dos QCLs pode variar substancialmente com a temperatura, com alguns dispositivos mostrando uma faixa de sintonia superior a 300 cm⁻¹ (Hundt *et al.*, 2018).

Além disso, a corrente de alimentação aplicada aos QCLs desempenha um papel essencial na determinação das características de emissão. Aumentos na corrente normalmente resultam em maior potência de saída e podem também alterar o comprimento de onda de

emissão devido às mudanças na inversão da população do meio de ganho (Servati, 2013; Zhuo *et al.*, 2014).

A influência da temperatura e da corrente é particularmente importante para aplicações que exigem sintonização rápida e alta precisão. Ajustar esses parâmetros permite uma melhor performance, onde o controle preciso do comprimento de onda é necessário. Portanto, diferentes combinações de temperatura e corrente para cada laser foram monitoradas, o desvio padrão no intervalo de 1h foi calculado e a diferença entre a média do sinal do branco registrado por 1 hora foi subtraído da média do sinal adquirido por 10 minutos após injetar o gás de estudo na concentração de 100 ppmv para SO₂ e NO₂ e de 1.000 ppmv para CH₄ e CO₂. As concentrações usadas para o estudo foram baseadas na faixa linear de trabalho de interesse. Os resultados para o estudo do laser de CO₂ está representado na Figura 37.

Figura 37. Laser de CO₂ em diferentes condições de temperatura e corrente



A condição de operação E, configurada a 20°C e 0,283 A com uma potência de 3,9 mW, exibiu uma diferença de 985 mV entre o branco e a concentração de 1000 ppmv. Esse resultado sugere que essas condições do laser proporcionaram uma maior distinção entre as unidades de concentração, conseqüentemente maior inclinação da curva e maior sensibilidade analítica. Além disso, essa configuração apresentou um baixo nível de ruído em comparação com o valor

de voltagem do branco, e a temperatura de 20°C manteve-se estável ao longo de uma hora. A proximidade da temperatura ambiente permitiu que os dispositivos eletrônicos funcionassem de maneira eficiente, garantindo um controle térmico eficaz. Neste contexto, a Tabela 6 mostra a potência e o ruído registrado em diferentes combinações de temperatura e corrente para cada laser.

Tabela 6. Ruído obtido nas combinações otimizadas de temperatura e corrente para o funcionamento individual dos QCLs

Laser	Emissão cm^{-1}	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Corrente (A)	Potência (mW)	Ruído (μV)
CO ₂	2.300	20	0,283	3,9	23,47
CH ₄	1.307	20	0,395	10	19,7
H ₂ S/SO ₂	1.370	25	0,307	14,4	12
NO ₂	1.600	25	0,18	8,4	16

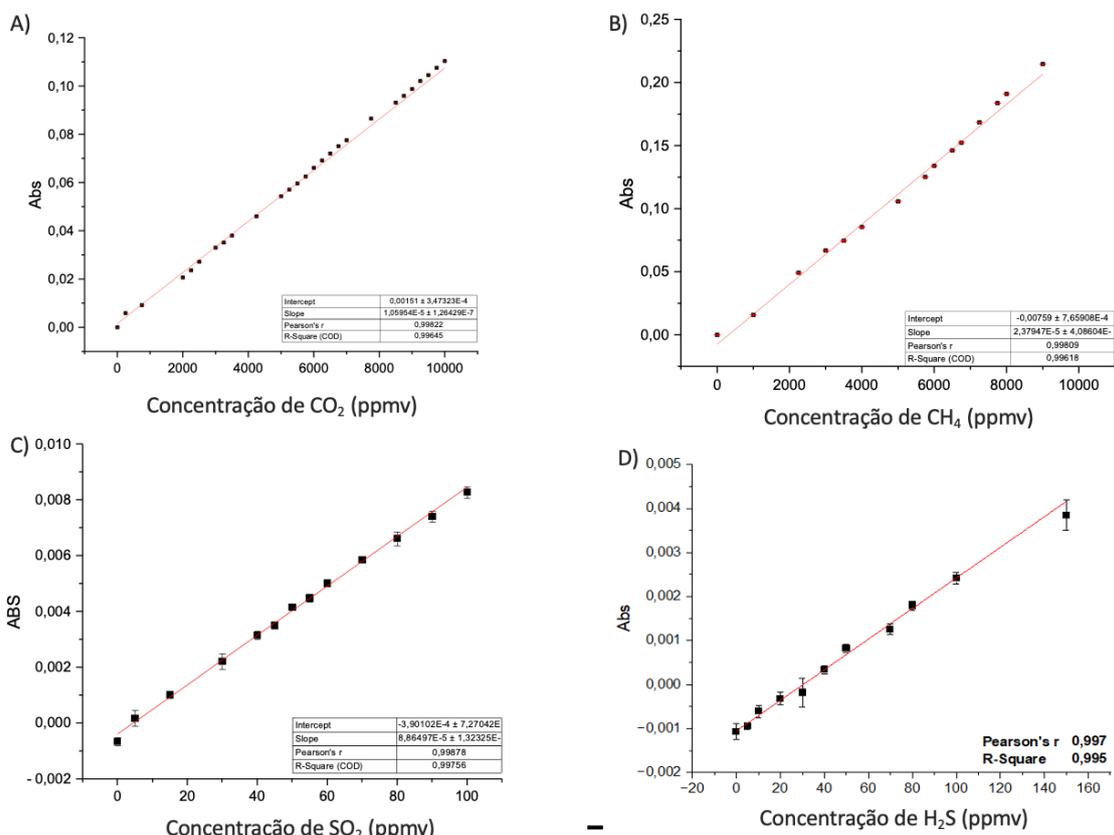
Em aplicações práticas, a manutenção de condições ideais de temperatura e corrente é determinante para garantir a operação confiável dos QCLs, além de minimizar os desvios entre medições realizadas em diferentes dias e condições.

g) Parâmetros analíticos

Para adquirir os sinais analíticos, foi registrado pelo detector o sinal de corrente de saída tanto antes quanto após a injeção da amostra no canal óptico. Os valores de voltagem correspondentes ao branco foram considerados como os valores de I_0 , enquanto os valores de voltagem da amostra foram considerados como os valores de I . Com base na Lei de Lambert-Beer, a absorvância foi calculada utilizando a fórmula $A = \log(I_0/I)$

Para cada concentração, os sinais foram adquiridos durante 5 minutos, e a média desses sinais foi utilizada para os cálculos de absorvância. Os valores médios de absorvância e os respectivos desvios foram aplicados nas equações para gerar as curvas de calibração, permitindo uma análise mais precisa das concentrações de gases. E Figura 37 mostra a curva de calibração pra CO₂, CH₄, SO₂ e H₂S.

Figura 38. Curvas de calibração analítica usando QCL, iHWG e detector MCT, todos os pontos são a média dos valores adquiridos após 5 min de detecção. A) Curva de calibração de CO₂; B) Curva de calibração de CH₄; C) Curva de calibração de SO₂; D) Curva de calibração de H₂S



A partir das curvas de calibração, foram estabelecidos os parâmetros analíticos, como o LD e LQ, onde o LD foi determinado como a menor concentração capaz de gerar uma diferença de voltagem em relação ao sinal do branco, enquanto o LQ correspondeu à menor concentração com uma resposta linear dentro da curva de calibração, logo, ambos foram obtidos experimentalmente. Todas as curvas de calibração apresentaram R² superiores a 0,99, demonstrando linearidade nas faixas de concentração analisadas. Os parâmetros analíticos, incluindo os limites de detecção, quantificação e as faixas lineares de cada calibração, estão detalhados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros analíticos obtidos por meio de curva de calibração. Todas as unidades da tabela são ppmv.

Gas	LD	LQ	Faixa linear	PEL
CO ₂	100	1 000	1 000 - 10 000	5 000
CH ₄	100	250	100 - 10 000	10 0000
SO ₂	--	5	5- 100	25
H ₂ S	--	5	5 - 150	20
NO ₂	--	10	10 - 100	5

Os limites de detecção experimentais para H₂S, SO₂ e NO₂ não foram conclusivos, pois não foi possível diluir os padrões gasosos em concentrações inferiores a 5 ppmv. No entanto, todos os analitos, com exceção de NO₂ foram detectados em concentrações inferiores aos Limites permitidos de exposição de acordo com diferentes agencias reguladoras.

7 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de um sistema eficiente para o monitoramento em tempo real de gases tóxicos em ambientes de mineração subterrânea foi desenvolvido com a combinação de tecnologias avançadas, como os QCLs, iHWG com dissipação de calor e detectores MCT. O dispositivo demonstrou ser eficaz na detecção de gases como CH₄, SO₂, H₂S e CO₂, e apresenta potencialidade para proporcionar maior segurança para os trabalhadores em ambientes confinados, como minas subterrâneas e viabiliza intervenções rápidas.

A conversão de H₂S em SO₂ apresentou um rendimento de 54,4% após quatro minutos de fluxo contínuo, o que possibilitou maior detectabilidade de H₂S. Simultaneamente, a produção de ozônio gerada durante a conversão também foi investigada, mostrando uma redução significativa na presença de H₂S.

Além disso, o estudo dos parâmetros operacionais dos QCLs evidenciou que o controle da temperatura e da corrente aplicada foi determinante para otimizar a precisão e a estabilidade do sistema. A variação na temperatura influenciou o comprimento de onda de

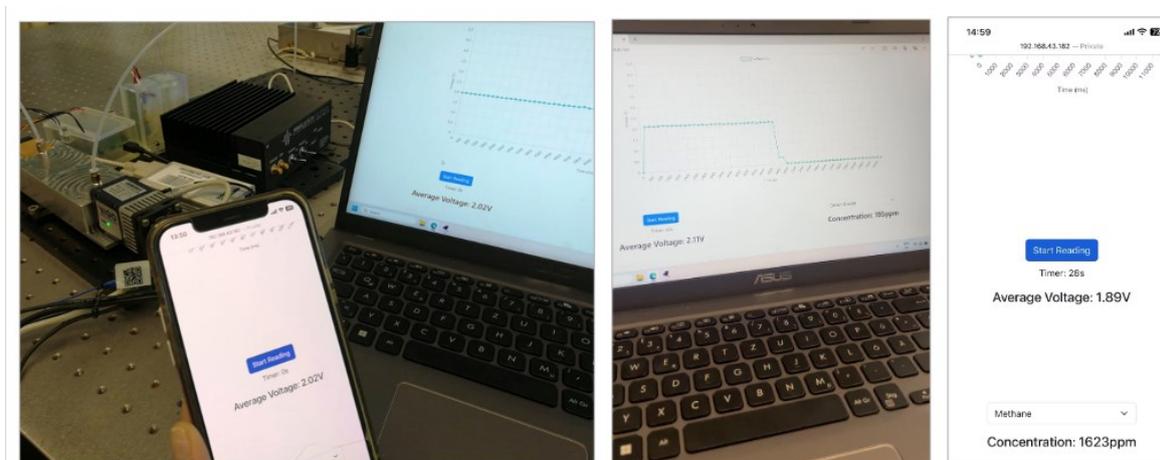
emissão, e a proximidade da temperatura ambiente foi decisiva para a eficiência dos dispositivos, minimizando ruídos e proporcionando uma operação estável ao longo do tempo.

Os parâmetros analíticos, como os limites de detecção e quantificação, foram obtidos com precisão, sendo que as curvas de calibração apresentaram coeficientes de linearidade superiores a 0,99. Contudo, devido a limitações na diluição dos padrões gasosos, os limites de detecção para H₂S, SO₂ e NO₂ não foram conclusivos para concentrações inferiores a 5 ppmv. Portanto, o sistema desenvolvido demonstrou potencial para aplicação em cenários reais, oferecendo uma solução compacta, sensível e capaz de detectar gases tóxicos em limites determinados como seguros de acordo com diferentes agencias regulamentador

7 PERSPECTIVAS

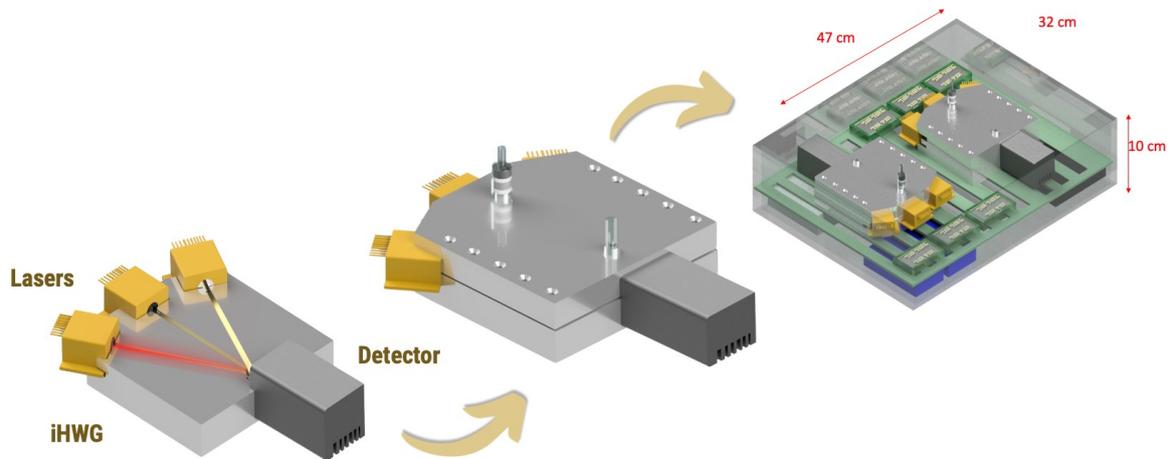
Atualmente, o sensor está em fase de automação utilizando um Arduino, com o objetivo de converter automaticamente o valor da corrente de saída em unidades de concentração (ppmv). Isso permitirá que os usuários finais identifiquem rapidamente e de maneira clara as concentrações dos gases no ambiente, como pode ser visto na Figura 39.

Figura 39. Imagens de aquisição de dados no computador e no celular por meio de plataforma de aquisição de dados desenvolvida com Arduino



Além disso, está em desenvolvimento uma iHWG integrada com três lasers e um detector, com o potencial de ampliar a detecção sequencial de 07 gases. A Figura 40 mostra o planejamento em 3D para a iHWG com 3 lasers, a caixa e os detalhes para acoplamento em um drone.

Figura 40. Planejamento em 3D para o desenvolvimento de uma iHWG que possa acoplar 3 lasers e um detector, e detalhes de dimensões para o possível acoplamento em drone.



Após a definição das condições ideais de operação para todos os seis lasers, será iniciada a otimização do sistema para detecção em série, visando aumentar a eficiência e precisão do monitoramento, e então ser acoplada em um drone, que realizará voos no interior de minas subterrâneas enquanto determina a presença de gases nocivos pra a saúde, antes que qualquer trabalhados entre no interior da mina.

Portanto, o trabalho desenvolvido nesta tese de doutorado foi a base para a finalização de um projeto conduzido pelo consórcio NETHELIX, o qual conta com a participação ativa do grupo iABC na Universität Ulm, Alemanha, que tem dado continuidade às pesquisas e ao desenvolvimento do dispositivo. A expectativa é entregar a versão final do sistema funcional até julho de 2025, consolidando-o como uma solução tecnológica inovadora para o monitoramento ambiental em áreas de risco, como minas subterrâneas.

8 CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho proporcionou avanços na área de monitoramento de gases, alcançando uma série de objetivos propostos que ampliam a capacidade de detecção e análise de espécies gasosas em diversos contextos. A principal contribuição deste estudo foi o desenvolvimento de plataformas analíticas portáteis e integradas para a quantificação de gases, utilizando tecnologias avançadas como iHWG e técnicas de absorção de radiação UV, método que ainda não tinha sido explorado devido aos desafios de combinar iHWG com radiação de comprimentos de onda curto.

Neste cenário, foi possível desenvolver e validar uma plataforma analítica para o monitoramento de ozônio em ambientes internos. Utilizando uma mini lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação, combinada com uma iHWG e um espectrômetro portátil, conseguimos implementar um sistema eficiente para a detecção de ozônio em tempo real. Essa abordagem proporciona uma ferramenta para o controle e a segurança em ambientes fechados, onde a presença de ozônio pode representar um risco à saúde, e demonstrou a potencialidade de integração de iHWG com radiação UV.

Além disso, a quantificação de sulfito em amostras de bebidas foi abordada com a integração da iHWG, LEDs UV e um fotodetector e permitiu a criação de uma plataforma para a análise de sulfito, oferecendo uma solução rápida; com custo e consumo de reagentes reduzidos. A fabricação de iHWGs por impressão 3D e sua aplicação na detecção de compostos orgânicos voláteis representaram um avanço na criação de células gasosas personalizadas e eficientes. A utilização de LEDs UV e fotodetectores nesse contexto possibilitou uma análise de isopreno e acetona, ampliando as capacidades de detecção para diferentes cenários, como na análise de biomarcadores no ar exalado.

O desenvolvimento e validação de um sensor para monitoramento de gases tóxicos em ambientes confinados, utilizando QCLs e detectores MCT, demonstrou ser eficaz na detecção de gases como NO₂, CH₄, SO₂, H₂S e CO₂. Esse é um importante avanço para garantir a segurança em ambientes industriais e subterrâneos, onde a presença desses gases representa sérios riscos à saúde dos trabalhadores. O dispositivo, nunca demonstrado anteriormente, apresenta potencial para ser implementado como uma solução de segurança em minas, permitindo a detecção precisa de gases nocivos por meio de radiação IR, com resultados próximos aos reais e operação remota, provando ser uma solução eficiente para o cenário atual.

A exploração de diferentes fontes de radiação, incluindo lâmpadas de deutério, lâmpadas de vapor de mercúrio e lasers de cascata quântica, demonstrou a flexibilidade e a eficácia das técnicas empregadas. A produção de células gasosas utilizando impressão 3D, juntamente com a proposta de métodos rápidos e de baixo custo, destacou a inovação e a praticidade das soluções desenvolvidas.

Portanto, este trabalho não apenas alcançou os objetivos estabelecidos, mas também avançou o conhecimento na área de monitoramento de gases, oferecendo alternativas viáveis e acessíveis para a detecção em diversos contextos. As soluções desenvolvidas contribuem para a segurança e a eficiência em aplicações ambientais e industriais

9. REFERÊNCIAS

ALAH, M. E. E.; SUKKUEA, A.; TINA, F. W.; NAG, A.; KURDTHONGMEE, W.; SUWANNARAT, K.; MUKHOPADHYAY, S. C. Integration of IoT-Enabled Technologies and Artificial Intelligence (AI) for Smart City Scenario: Recent Advancements and Future Trends *Sensors*. 21, n. 9-10, p. 47-57, 2023.

AMENDOLA, V. Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 10, n. 46, p. 6165-6206, 2014.
<https://doi.org/10.3390/s140406165>

ANDERSEN, P. C.; WILLIFORD, C. J.; BIRKS, J. W. Miniature personal ozone monitor based on UV absorbance. *Analytical Chemistry*, v. 82, n. 19, p. 7924-7928, 2010a.
<https://doi.org/10.1021/ac1013578>

ARAÚJO, D. A. G.; OLIVEIRA, A. C. M.; PRADELA-FILHO, L. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. A novel miniaturized electroanalytical device integrated with gas extraction for the voltammetric determination of sulfite in beverages. *Analytica Chimica Acta*, v. 1185, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339067>

ARIAS, N.; JARAMILLO, F. Highly reflective aluminum films on polycarbonate substrates by physical vapor deposition. *Applied Surface Science*, v. 505, n. October 2019, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144596>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA E ALIMENTOS. Indústria de alimentos: ciência, saúde e segurança na mesa dos brasileiros. São Paulo, SP. 2023.

BACSIK, Z.; MINK, J.; KERESZTURY, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 39, n. 3, p. 295-363, 31 dez. 2004.
<https://doi.org/10.1081/ASR-200030192>

BAEG, K.; BINDA, M.; NATALI, D.; CAIRONI, M.; NOH, Y. Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors. *Advanced Materials*, v. 25, n. 31, p. 4267-4295, 21 ago. 2013.
<https://doi.org/10.1002/adma.201204979>

BAIRD, D. Analytical chemistry and the 'big' scientific instrumentation revolution. *Annals of Science*, v. 50, p. 267-290, 2006.
<https://doi.org/10.1080/00033799300200221>

BALDWIN, I. T.; KESSLER, A.; HALITSCHKE, R. Volatile signaling in plant-plant-herbivore interactions: what is real? *Current Opinion in Plant Biology*, v. 5, p. 1-4, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S1369-5266\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S1369-5266(02)00263-7)

BARRETO, D. N.; KOKORIC, V.; SILVEIRA PETRUCI, J. F. DA; MIZAIKOFF, B. From Light Pipes to Substrate-Integrated Hollow Waveguides for Gas Sensing: A Review. *ACS Measurement Science Au*, v. 1, n. 3, p. 97-109, 2021.
<https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00029>

BARRETO, D. N.; LEAL, V. G.; CONRADO, J. A. M.; FERNANDES, G. M.; MACHADO, C. C. S.; BATISTA, A. D.; SILVA, S. G. DA; JOÃO, J. F. Performing reliable absorbance and fluorescence measurements with low budget - A tutorial for beginners. *Quimica Nova*, v. 44, n. 9, p. 1184-1191, 2021.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170758>

BARTLE, K. D.; MYERS, P. History of gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 9-10, p. 547-557, set. 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00806-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3)

BAUER, R.; STEWART, G.; JOHNSTONE, W.; BOYD, E.; LENGDEN, M. 3D-printed miniature gas cell for photoacoustic spectroscopy of trace gases. *Optics Letters*, v. 39, n. 16, p. 4796, 2014.

<https://doi.org/10.1364/OL.39.004796>

BERDEN, G.; PEETERS, R.; MEIJER, G. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2000.

<https://doi.org/10.1080/014423500750040627>

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 10 set. 2009.

<https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>

BIASIO, M. DE; LEITNER, R.; KRALL, C.; KRIVEC, M.; WILK, A.; MIZAIKOFF, B.; WALDNER, R.; STARMANS, F.; MAIER, D. Ethylene gas sensing using non-dispersive infrared spectroscopy. 2016 IEEE SENSORS, p. 1-3, out. 2016.

<https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808682>

BLACK, D. J. Review of coal and gas outburst in Australian underground coal mines. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 29, n. 6, p. 815-824, 1 dez. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.01.007>

BOGNAR, J. A.; BIRKS, J. W. Miniaturized ultraviolet ozone sonde for atmospheric measurements. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 17, p. 3059-3062, 1996.

<https://doi.org/10.1021/ac9604189>

BOGUE, R. Detecting gases with light: A review of optical gas sensor technologies. *Sensor Review*, v. 35, n. 2, p. 133-140, 2015.

<https://doi.org/10.1108/SR-09-2014-696>

BROWNE, M. P.; NOVOTNÝ, F.; SOFER, Z.; PUMERA, M. 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 10, n. 46, p. 40294-40301, 2018.

<https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>

BUI, D. A.; BOMASTYK, B.; HAUSER, P. C. Absorbance detector based on a deep UV light emitting diode for narrow-column HPLC. *Journal of Separation Science*, v. 36, n. 19, p. 3152-3157, 2013.

<https://doi.org/10.1002/jssc.201300598>

BUI, D. A.; HAUSER, P. C. A deep-UV light-emitting diode-based absorption detector for benzene, toluene, ethylbenzene, and the xylene compounds. *Sensors and Actuators, B*:

Chemical, v. 235, p. 622-626, 1 nov. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.122>

CABREDO, S.; GALBÁN, J.; SANZ, J. Gas-phase Molecular Absorption Spectrometry: Determination of Sulphite with Diode-array Detection. *Mikrochimica Acta*, v. 127, n. 3, p. 239-242, 1997.
<https://doi.org/10.1007/BF01242729>

CAMPUZANO-JOST, P.; WILLIAMS, M. B.; D'OTTONE, L.; HYNES, A. J. Kinetics and mechanism of the reaction of the hydroxyl radical with h8-isoprene and d8-isoprene: Isoprene absorption cross sections, rate coefficients, and the mechanism of hydroperoxyl radical production. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 9, p. 1537-1551, 2004.
<https://doi.org/10.1021/jp0363601>

CASTADA, H. Z.; HANAS, K.; BARRINGER, S. A. Swiss cheese flavor variability based on correlations of volatile flavor compounds, descriptive sensory attributes, and consumer preference. *Foods*, v. 8, n. 2, 1 fev. 2019.
<https://doi.org/10.3390/foods8020078>

CATTEL, F.; GIORDANO, S.; BERTIOND, C.; LUPIA, T.; CORCIONE, S.; SCALDAFERRI, M.; ANGELONE, L.; ROSA, F. G. DE. Ozone therapy in COVID-19: A narrative review. *Virus Research*, v. 291, n. August 2020, p. 198207, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.virusres.2020.198207>

CECIL, F.; GUIJT, R. M.; HENDERSON, A. D.; MACKA, M.; BREADMORE, M. C. One step multi-material 3D printing for the fabrication of a photometric detector flow cell. *Analytica Chimica Acta*, v. 1097, p. 127-134, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.10.075>

CESARINO, I.; MORAES, F. C.; MACHADO, S. A. S.; PASSARETTIFILHO, J.; CARDOSO, A. A. A New Indirect Electrochemical Method for Determination of Ozone in Water Using Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*, v. 23, n. 6, p. 1512-1517, 2011.
<https://doi.org/10.1002/elan.201000756>

CHAO, J.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; HUO, F.; YIN, C. A near-infrared fluorescent probe targeting mitochondria for sulfite detection and its application in food and biology. *Analytical Methods*, v. 13, n. 31, p. 3535-3542, 2021a.
<https://doi.org/10.1039/D1AY00918D>

D'AMORE, T.; TARANTO, A. DI; BERARDI, G.; VITA, V.; MARCHESANI, G.; CHIARAVALLE, A. E.; IAMMARINO, M. Sulfites in meat: Occurrence, activity, toxicity, regulation, and detection. A comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 19, n. 5, p. 2701-2720, 2020.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12607>

DARBY, S. B.; SMITH, P. D.; VENABLES, D. S. Cavity-enhanced absorption using an atomic line source: Application to deep-UV measurements. *Analyst*, v. 137, n. 10, p. 2318-2321, 2012.
<https://doi.org/10.1039/c2an35149h>

DINH, T.; CHOI, I.; SON, Y.; KIM, J. Chemical A review on non-dispersive infrared gas sensors : Improvement of sensor detection limit and interference correction. *Sensors and*

Actuators B : v. 231, p. 529-538, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.040>

DIODIU, R.; GALAON, T.; BUCUR, E.; STEFAN, D. S.; PASCU, L. F. Aldehydes, acetone, formic and acetic acids in Indoor air of an office building. *Revista de Chimie*, v. 67, n. 12, p. 2396-2399, 2016.

ELMLINGER, P.; SCHREIVOGEL, M.; WEIDA, S.; KNEISSEL, M. A Miniaturized UV-LED Based Optical Gas Sensor Utilizing Silica Waveguides for the Measurement of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide. *Proceedings*, v. 1, n. 10, p. 556, 2017.
<https://doi.org/10.3390/proceedings1040556>

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Review of the Ozone National Ambient Air Quality Standards. *Federal Register/Vol. 85, No.251/December 31, 2020 / Rules and Regulations*, v. 75, n. Rules and Regulations, p. 87256-87351, 2020.

EPA. *Federal Register*. U.S. Environmental Protection Agency, Proposed Rules, v. 66 No. 2, n. 251, p. 87256-87351, 2001.

FATHY, A.; SABRY, Y. M.; HUNTER, I. W.; KHALIL, D.; BOUROUINA, T. Direct Absorption and Photoacoustic Spectroscopy for Gas Sensing and Analysis : A Critical Review. v. 2100556, 2022.
<https://doi.org/10.1002/lpor.202100556>

FELIX, E. P.; FILHO, J. P.; GARCIA, G.; CARDOSO, A. A. A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. *Microchemical Journal*, v. 99, n. 2, p. 530-534, nov. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.07.006>

FENG, Y.; CHANG, J.; CHEN, X.; ZHANG, Q.; WANG, Z.; SUN, J.; ZHANG, Z. Application of TDM and FDM methods in TDLAS based multi-gas detection. *Optical and Quantum Electronics*, v. 53, n. 4, p. 195, 3 abr. 2021.
<https://doi.org/10.1007/s11082-021-02844-9>

FERNANDES, G. M.; BARRETO, D. N.; BATISTA, A. D.; SILVEIRA PETRUCI, J. F. DA. A fully integrated 3D printed platform for sulfite determination in beverages via gas diffusion membrane extraction and digital video treatment. *Food Chemistry*, v. 406, 16 abr. 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135094>

FERNANDES, G. M.; SILVA, W. R.; BARRETO, D. N.; LAMARCA, R. S.; LIMA GOMES, P. C. F.; FLÁVIO DA S PETRUCI, J.; BATISTA, A. D. Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1135, p. 187-203, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.030>

FORBES, G. S. .; HARRISON, G. R. Spectral energy characteristics of the constricted mercury vapor lamp-an extremely concentrated source of ultraviolet illumination. *JOSA*, v. v. 11, p. 99-109, 1925.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.11.000099>

FORTES, P. R.; SILVEIRA PETRUCI, J. F. DA; WILK, A.; CARDOSO, A. A.; RAIMUNDO, I. M.; MIZAIKOFF, B. Optimized design of substrate-integrated hollow waveguides for mid-

infrared gas analyzers. *Journal of Optics*, v. 16, n. 9, 1 set. 2014.
<https://doi.org/10.1088/2040-8978/16/9/094006>

FREY, C. M.; LUXENBURGER, F.; DROEGE, S.; MACKOVIK, V.; MIZAIKOFF, B. Near-infrared hollow waveguide gas sensors. *Applied Spectroscopy*, v. 65, n. 11, p. 1269-1274, 2011.
<https://doi.org/10.1366/11-06286>

GALBÁN, J.; MARCOS, S. DE; SANZ, I.; UBIDE, C.; ZURIARRAIN, J. CCD detectors for molecular absorption spectrophotometry. A theoretical and experimental study on characteristics and performance. *The Analyst*, v. 135, n. 3, p. 564, 2010.
<https://doi.org/10.1039/b919480k>

GALLWAS, G. ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY. Em: Between Making and Knowing. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 2020. p. 457-473.
https://doi.org/10.1142/9789811207631_0040

GARCÍA DE ABAJO, F. J.; HERNÁNDEZ, R. J.; KAMINER, I.; MEYERHANS, A.; ROSELL-LLOMPART, J.; SANCHEZ-ELSNER, T. Back to Normal: An Old Physics Route to Reduce SARS-CoV-2 Transmission in Indoor Spaces *ACS Nano* American Chemical Society, , 28 jul. 2020.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04596>

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, & Soil Pollution*, v. 225, n. 2, p. 1836, jan. 2014.
<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1836-2>

GARCÍA, O. E.; SCHNEIDER, M.; REDONDAS, A.; GONZÁLEZ, Y.; HASE, F.; BLUMENSTOCK, T.; SEPÚLVEDA, E. Investigating the long-term evolution of subtropical ozone profiles applying ground-based FTIR spectrometry. *Atmospheric Measurement Techniques*, v. 5, n. 11, p. 2917-2931, 2012.
<https://doi.org/10.5194/amt-5-2917-2012>

GENNER, A.; MARTÍN-MATEOS, P.; MOSER, H.; LENDL, B. A quantum cascade laser-based multi-gas sensor for ambient air monitoring. *Sensors* v. 20, n. 7, 1 abr. 2020.
<https://doi.org/10.3390/s20071850>

GIECHASKIEL, B.; CLAIROTTE, M. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Measurements of Vehicle Exhaust Emissions : A Review. *Applied Sciences*, p. 2-35, 2021.
<https://doi.org/10.3390/app11167416>

GLÖCKLER, J.; JAESCHKE, C.; KOCAÖZ, Y.; KOKORIC, V.; TÜTÜNCÜ, E.; MITROVICS, J.; MIZAIKOFF, B. iHWG-MOX: A Hybrid Breath Analysis System via the Combination of Substrate-Integrated Hollow Waveguide Infrared Spectroscopy with Metal Oxide Gas Sensors. *ACS sensors*, v. 5, n. 4, p. 1033-1039, 24 abr. 2020.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b02554>

GRAVRAND, O. et al. Latest achievements on MCT IR detectors. *Space and science imaging* v. 8, n. 11, p. 2917-29120. 2016

GUNDACKER, S.; HEERING, A. The silicon photomultiplier: fundamentals and applications of a modern solid-state photon detector. *Physics in Medicine & Biology*, v. 65, n. 17, p. 17TR01, 7 set. 2020.

<https://doi.org/10.1088/1361-6560/ab7b2d>

HAAS, J.; MIZAIKOFF, B. Advances in Mid-Infrared Spectroscopy for Chemical Analysis. *Annual Review of Analytical Chemistry*, v. 9, p. 45-68, 2016.

<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071015-041507>

HANCOCK, G.; LANGLEY, C. E.; PEVERALL, R.; RITCHIE, G. A. D.; TAYLOR, D. Laser-based method and sample handling protocol for measuring breath acetone. *Analytical Chemistry*, v. 86, n. 12, p. 5838-5843, 2014.

<https://doi.org/10.1021/ac500614n>

HARRIES, J.; CARLI, B.; RIZZI, R. , S.; C., M. M.; PALCHETTI, L. The far-infrared Earth. *Reviews of Geophysics*, v. 46, 2008.

<https://doi.org/10.1029/2007RG000233>

HEINRICH, A.; SURESH NAIR, S.; NUDING, J. 3D-printed optical active components. n. February 2018, p. 30, 2018.

<https://doi.org/10.1117/12.2287427>

HODGKINSON, J.; TATAM, R. P. Optical gas sensing: A review. *Measurement Science and Technology*. Institute of Physics Publishing, , 2013.

<https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>

HUGI, A.; MAULINI, R.; FAIST, J. External cavity quantum cascade laser. *Semiconductor Science and Technology*, v. 25, n. 8, p. 083001, 2 ago. 2010.

<https://doi.org/10.1088/0268-1242/25/8/083001>

HUNDT, P. M.; TUZSON, B.; ASEEV, O.; LIU, C.; SCHEIDEGGER, P.; LOOSER, H.; KAPSALIDIS, F.; SHAHMOHAMMADI, M.; FAIST, J.; EMMENEGGER, L. Multi-species trace gas sensing with dual-wavelength QCLs. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 124, n. 6, 1 jun. 2018.

<https://doi.org/10.1007/s00340-018-6977-y>

JODPIMAI, S.; BOONDUANG, S.; LIMSUWAN, P. Inline ozone concentration measurement by a visible absorption method at wavelength 605 nm. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 222, p. 8-14, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.028>

KATON, J. E. Infrared microspectroscopy. A review of fundamentals and applications. *Micron*, v. 27, n. 5, p. 303-314, out. 1996.

[https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(96\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(96)00045-5)

KETOLA, R. A.; KIURU, J. T.; TARKIAINEN, V.; KOKKONEN, J. T.; RÄSÄNEN, J.; KOTIAHO, T. Detection of volatile organic compounds by temperature-programmed desorption combined with mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 562, n. 2, p. 245-251, 15 mar. 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.069>

KHAN, S.; NEWPORT, D.; CALVÉ, S. LE. Gas detection using portable deep-uv absorption spectrophotometry: A review. *Sensors*, 1 dez. 2019.
<https://doi.org/10.3390/s19235210>

KHORRAMIFAR, A.; KARAMI, H.; LVOVA, L.; KOLOURI, A.; ŁAZUKA, E.; PIŁAT-ROŻEK, M.; ŁAGÓD, G.; RAMOS, J.; LOZANO, J.; KAVEH, M.; DARVISHI, Y. Environmental Engineering Applications of Electronic Nose Systems Based on MOX Gas Sensors. *Sensors*, 1 jun. 2023.
<https://doi.org/10.3390/s23125716>

KOENIG, J. L. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers*. 1993.

KOUREAS, M.; KIRGOU, P.; AMOUTZIAS, G.; HADJICHRISTODOULOU, C.; GOURGOULIANIS, K.; TSAKALOF, A. Target Analysis of Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath for Lung Cancer Discrimination from Other Pulmonary Diseases and Healthy Persons. *Metabolites*, v. 10, n. 8, p. 317, 2020.
<https://doi.org/10.3390/metabo10080317>

LAY-EKUAKILLE, A.; VENDRAMIN, G.; TROTTA, A. LED-based sensing system for biomedical gas monitoring: Design and experimentation of a photoacoustic chamber. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 135, n. 2, p. 411-419, 15 jan. 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.041>

LI, S.; CHEN, X.; PENG, G.; HAN, M.; GUO, Q.; HOU, J.; GAO, B. Research on the Evaluation of Air Quality in Underground Coal Mines Based on a Generalized Contrastive Weighted Comprehensive Scale Index Method. *Atmosphere*, v. 14, n. 6, 1 jun. 2023.
<https://doi.org/10.3390/atmos14061021>

LI, Y.; ZHANG, X.; LI, X.; CUI, Z.; XIAO, H. Detection of Ozone and Nitric Oxide in Decomposition Products of Air-Insulated Switchgear Using Ultraviolet Differential Optical Absorption Spectroscopy (UV-DOAS). *Applied Spectroscopy*, v. 72, n. 8, p. 1244-1251, 2018.
<https://doi.org/10.1177/0003702818773091>

LIANG, D.; WEN, H.; ZHOU, Y.; WANG, T.; JIA, G.; CUI, Z.; LI, A. Simultaneous qualitative and quantitative analyses of volatile components in Chinese honey of six botanical origins using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 103, n. 15, p. 7631-7642, 1 dez. 2023.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.12850>

LIMA, B. S. DE; KOMORIZONO, A. A.; SILVA, W. A. S.; NDIAYE, A. L.; BRUNET, J.; BERNARDI, M. I. B.; MASTELARO, V. R. Ozone detection in the ppt-level with rGO-ZnO based sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 338, 1 jul. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129779>

LIMERO, T.; REESE, E.; WALLACE, W. T.; CHENG, P.; TROWBRIDGE, J. Results from the air quality monitor (gas chromatograph-differential mobility spectrometer) experiment on board the international space station. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, v. 15, n. 3, p. 189-198, set. 2012.
<https://doi.org/10.1007/s12127-012-0107-z>

LIN, S.; CHANG, J.; SUN, J.; XU, P. Improvement of the Detection Sensitivity for Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy: A Review. *Frontiers in Physics*, 1 mar. 2022.
<https://doi.org/10.3389/fphy.2022.853966>

LIN, X.; FAN, J.; WEN, Q.; LI, R.; JIN, X.; WU, J.; QIAN, W.; LIU, D.; XIE, J.; BAI, J.; YING, H. Optimization and validation of a GCFID method for the determination of acetone-butanol-ethanol fermentation products. *Journal of Chromatographic Science*, v. 52, n. 3, p. 264-270, 2014.

<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmt022>

LIU, H.; SHI, Y.; WANG, T. Design of a six-gas NDIR gas sensor using an integrated optical gas chamber. *Optics Express*, v. 28, n. 8, p. 11451, 13 abr. 2020.

<https://doi.org/10.1364/OE.388713>

LIU, M.; BARKJOHN, K. K.; NORRIS, C.; SCHAUER, J. J.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; HU, M.; BERGIN, M. Using low-cost sensors to monitor indoor, outdoor, and personal ozone concentrations in Beijing, China. *Environmental Science: Processes and Impacts*, v. 22, n. 1, p. 131-143, 2020.

<https://doi.org/10.1039/C9EM00377K>

LIU, Y.; WU, L.; DAI, Y.; LI, YAPENG; QI, S.; DU, J.; YANG, Q.; XU, H.; LI, YAOXIAN. A novel fluorescent probe based on a triphenylamine derivative for the detection of HSO₃-with high sensitivity and selectivity. *Analytical Methods*, v. 13, n. 33, p. 3667-3675, 2021.

<https://doi.org/10.1039/D1AY00800E>

LONG, D. A.; CYGAN, A.; ZEE, R. D. VAN; OKUMURA, M.; MILLER, C. E.; LISAK, D.; HODGES, J. T. Frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 536, p. 1-8, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.035>

MACH, H. C. J.; VOLKIN, D. B. , B.; RUSSELL MIDDAUGH. Ultraviolet absorption spectroscopy. 1. ed. Hamburg, Germany: [s.n.]. v. 1

MACKA, M.; PIASECKI, T.; DASGUPTA, P. K. Light-Emitting Diodes for Analytical Chemistry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 183-207, 2014a.

<https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071213-020059>

MARCUS, T. C. E.; IBRAHIM, M. H.; NGAJIKIN, N. H.; AZMI, A. I. Optical path length and absorption cross section optimization for high sensitivity ozone concentration measurement. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 221, p. 570-575, 20 jul. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.005>

MARIA, L. DE; RIZZI, G.; SERRAGLI, P.; MARINI, R.; FIALDINI, L. Optical sensor for ozone detection in medium voltage switchboard. *Proceedings of IEEE Sensors*, n. February, p. 1297-1300, 2008.

<https://doi.org/10.1109/ICSENS.2008.4716682>

MARQUES, G.; PITARMA, R. A cost-effective air quality supervision solution for enhanced living environments through the internet of things. *Electronics (Switzerland)*, v. 8, n. 2, 1 fev. 2019.

<https://doi.org/10.3390/electronics8020170>

MCMANUS, J. B.; ZAHNISER, M. S.; NELSON, D. D.; SHORTER, J. H.; HERNDON, S. C.; JERVIS, D.; AGNESE, M.; MCGOVERN, R.; YACOVITCH, T. I.; ROSCIOLI, J. R. Recent progress in laser-based trace gas instruments: performance and noise analysis. *Applied*

Physics B: Lasers and Optics, v. 119, n. 1, p. 203-218, 1 abr. 2015.
<https://doi.org/10.1007/s00340-015-6033-0>

MEYER, J.; BEWLEY, W.; CANEDY, C.; KIM, C.; KIM, M.; MERRITT, C.; VURGAFTMAN, I. The Interband Cascade Laser. *Photonics*, v. 7, n. 3, p. 75, 15 set. 2020.
<https://doi.org/10.3390/photonics7030075>

MINISTÉRIO DO TRABALHO. Nr 15-Atividades E Operações Insalubres Anexo N.O 11 Agentes Químicos Cujas Insalubridade É Caracterizada Por Limite De Tolerância E Inspeção No Local De Trabalho. Disponível em: <<https://www.guiatrabalhista.com.br/legislacao/nr/nr-15-anexo-11.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2024.

MITRAYANA; APRIYANTO, D. K.; SATRIAWAN, M. CO₂ Laser photoacoustic spectrometer for measuring acetone in the breath of lung cancer patients. *Biosensors*, v. 10, n. 6, 2020.
<https://doi.org/10.3390/bios10060055>

NAWAHDA, A. Ozone monitoring using differential optical absorption spectroscopy (DOAS) and UV photometry instruments in Sohar, Oman. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 8, p. 1-8, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4706-0>

NELSON, GARY. *Gas Mixtures : Preparation and Control*. Routledge, 2018.
<https://doi.org/10.1201/9780203755105>

NIKODEM, M. Laser-Based trace gas detection inside hollow-core fibers: A review. *MaterialsMDPI AG*, , 1 set. 2020.
<https://doi.org/10.3390/ma13183983>

NIKOLAEV, I. V.; OCHKIN, V. N.; KHADZHIISKII, F. Y.; TSKHAI, S. N.; CHIRKIN, V. F. Atmospheric ozone concentration measurement by UV light-emitting diode radiation absorption. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, v. 40, n. 2, p. 50-53, 2013.
<https://doi.org/10.3103/S106833561302005X>

NSEOWO UDOFIA, E.; ZHOU, W. 3D printed optics with a soft and stretchable optical material. *Additive Manufacturing*, v. 31, p. 100912, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100912>

OHIRA, S. I.; DASGUPTA, P. K.; SCHUG, K. A. Fiber optic sensor for simultaneous determination of atmospheric nitrogen dioxide, ozone, and relative humidity. *Analytical Chemistry*, v. 81, n. 11, p. 4183-4191, 2009a.
<https://doi.org/10.1021/ac801756z>

O'KEEFFE, S.; FITZPATRICK, C.; LEWIS, E. An optical fibre based ultra violet and visible absorption spectroscopy system for ozone concentration monitoring. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 125, n. 2, p. 372-378, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.023>

P. W. ATKINS & L. L. JONES. *Princípios de Química Analítica*, 2012.

PANDEY, S. K.; KIM, K.-H. The Relative Performance of NDIR-based Sensors in the Near Real-time Analysis of CO₂ in Air. *Sensors*, v. 7, p. 1683-1696, 2007.
<https://doi.org/10.3390/s7091683>

PARSON, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*, 1996.

PASHAMI, S.; LILIENTHAL, A. J.; SCHAFFERNICHT, E.; TRINCAVELLI, M. TREFEX: Trend estimation and change detection in the response of MOX gas sensors. *Sensors*, v. 13, n. 6, p. 7323-7344, 2013.
<https://doi.org/10.3390/s130607323>

PATIMISCO, P.; SCAMARCIO, G.; TITTEL, F. K.; SPAGNOLO, V. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: A review. *Sensors MDPI AG*, , 28 mar. 2014.
<https://doi.org/10.3390/s140406165>

PEREZ-GUAITA, D.; KOKORIC, V.; WILK, A.; GARRIGUES, S.; MIZAIKOFF, B. Towards the determination of isoprene in human breath using substrate-integrated hollow waveguide mid-infrared sensors. *Journal of Breath Research*, v. 8, n. 2, 2014.
<https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/2/026003>

PETRUCI, J. F. D. S.; CARDOSO, A. A.; WILK, A.; KOKORIC, V.; MIZAIKOFF, B. ICONVERT: An Integrated Device for the UV-Assisted Determination of H₂S via Mid-Infrared Gas Sensors. *Analytical Chemistry*, v. 87, n. 19, p. 9580-9583, 6 out. 2015.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02731>

PETRUCI, J. F. D. S.; WILK, A.; CARDOSO, A. A.; MIZAIKOFF, B. Online Analysis of H₂S and SO₂ via Advanced Mid-Infrared Gas Sensors. *Analytical Chemistry*, v. 87, n. 19, p. 9605-9611, 2015.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02730>

PETRUCI, J. F. DA S.; BARRETO, D. N.; DIAS, M. A.; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Analytical methods applied for ozone gas detection: A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 149, 2022a.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116552>

PETRUCI, J. F. DA S.; TÜTÜNCÜ, E.; CARDOSO, A. A.; MIZAIKOFF, B. Real-Time and Simultaneous Monitoring of NO, NO₂, and N₂O Using Substrate-Integrated Hollow Waveguides Coupled to a Compact Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, v. 73, n. 1, p. 98-103, 2019.

PICOLLO, M.; ACETO, M.; VITORINO, T. UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, v. 4, n. 4, 26 mar. 2019.
<https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>

POPA, D.; UDREA, F. Towards integrated mid-infrared gas sensors. *Sensors (Switzerland)*, v. 19, n. 9, 1 maio 2019.
<https://doi.org/10.3390/s19092076>

RHOTON, W. W. A procedure to improve compliance with coal mine safety regulations. *Journal of Organizational Behavior Management*, v. 2, n. 4, p. 243-249, 1980.
https://doi.org/10.1300/J075v02n04_01

SAHAY, P.; SCHERRER, S. T.; WANG, C. Measurements of the weak UV absorptions of isoprene and acetone at 261-275 nm using cavity ringdown spectroscopy for evaluation of a potential portable ringdown breath analyzer. *Sensors (Switzerland)*, v. 13, n. 7, p. 8170-8187, 2013.

<https://doi.org/10.3390/s130708170>

SERVATI, V. Dynamic Analysis of GaAs-based Quantum Cascade Laser. *International Journal of Applied Electronics in Physics & Robotics*, v. 1, n. 2, p. 10-12, 1 out. 2013.

<https://doi.org/10.7575/aiac.ijaep.v.1n.2p.10>

SILVA, S.; FRAZÃO, O. Multimode interference-based fiber sensor in a cavity ring-down system for refractive index measurement. *Optics and Laser Technology*, v. 91, n. October 2016, p. 112-115, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.12.029>

SILVA, S. O.; MAGALHÃES, R.; MARQUES, M. B.; FRAZÃO, O. New advances in fiber cavity ring-down technology. *Optics and Laser Technology*, v. 78, p. 115-119, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.10.006>

SILVEIRA PETRUCI, J. F. DA; FORTES, P. R.; KOKORIC, V.; WILK, A.; RAIMUNDO, I. M.; CARDOSO, A. A.; MIZAIKOFF, B. Real-time monitoring of ozone in air using substrate-integrated hollow waveguide mid-infrared sensors. *Scientific Reports*, v. 3, p. 1-5, 2013.

<https://doi.org/10.1038/srep03174>

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. Philadelphia: Thomson, 2006.

SPERFELD, P.; STOCK, K. D.; RAATZ, K.-H.; NAWO, B.; METZDORF, J. Characterization and use of deuterium lamps as transfer standards of spectral irradiance. *Metrologia*, v. 40, n. 1, p. S111-S114, fev. 2003.

<https://doi.org/10.1088/0026-1394/40/1/325>

STACH, R.; HAAS, J.; TÜTÜNCÜ, E.; DABOSS, S.; KRANZ, C.; MIZAIKOFF, B. PolyHWG: 3D Printed Substrate-Integrated Hollow Waveguides for Mid-Infrared Gas Sensing. *ACS Sensors*, v. 2, n. 11, p. 1700-1705, 2017.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00649>

STUART, B. H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. 1. ed. 2006.

SVEDBERG, T.; TISELIUS, A. A new method for determination of the mobility of proteins. *Journal of the American Chemical Society*, v. 48, n. 9, p. 2272-2278, 1926.

<https://doi.org/10.1021/ja01420a004>

TAGUEU MASSAH, R.; MATEMB MA NTEP, T. J.; NJANJA, E.; LESLY ZAMBOU JIOKENG, S.; LIANG, J.; JANIYAK, C.; KENFACK TONLE, I. A metal-organic framework-based amperometric sensor for the sensitive determination of sulfite ions in the presence of ascorbic acid. *Microchemical Journal*, v. 169, n. April, p. 106569, 2021a.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106569>

TAKAHASHI, A. A.; MARTINS, M. S.; TORRE, J. C. DE M. DELLA; OLIVEIRA, C. C. DE; GRANATO, D. Influence of distillation time and sample mass on sulfur dioxide analysis in passion fruit juice through Monier-Williams method. *Food Science and Technology*, v. 35, n. 3, p. 434-437, 2015.

<https://doi.org/10.1590/1678-457X.6684>

TAYLOR, S. L.; HIGLEY, N. A.; BUSH, R. K. Sulfites in foods: Uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. *Advances in Food Research*, v. 30, n. C, p. 1-76, 1986.

[https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60347-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60347-X)

TRIPATHI, A. K.; ARUNA, M.; PRASAD, S.; PAVAN, J.; KANT, R.; CHOUBEY, C. K. New Approach for Monitoring the Underground Coal Mines Atmosphere Using IoT Technology. *Instrumentation Measure Metrologie*, v. 22, n. 1, p. 29-34, 1 fev. 2023.

<https://doi.org/10.18280/i2m.220104>

TÜTÜNCÜ, E.; KOKORIC, V.; WILK, A.; SEICHTER, F.; SCHMID, M.; HUNT, W. E.; MANUEL, A. M.; MIRKARIMI, P.; ALAMEDA, J. B.; CARTER, J. C.; MIZAIKOFF, B. Fiber-Coupled Substrate-Integrated Hollow Waveguides: An Innovative Approach to Mid-infrared Remote Gas Sensors. *ACS Sensors*, v. 2, n. 9, p. 1287-1293, 2017.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00253>

TÜTÜNCÜ, E.; NÄGELE, M.; FUCHS, P.; FISCHER, M.; MIZAIKOFF, B. IHWG-ICL: Methane Sensing with Substrate-Integrated Hollow Waveguides Directly Coupled to Interband Cascade Lasers. *ACS Sensors*, v. 1, n. 7, p. 847-851, 2016.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00238>

ÜNLÜER, Ö. B.; GHORBANI-BIDKORBEH, F.; KEÇILI, R.; HUSSAIN, C. M. Future of the modern age of analytical chemistry: Nanominiaturization. *Handbook on Miniaturization in Analytical Chemistry*. 2020. p. 277-296.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819763-9.00012-X>

VAIDYA, N.; SOLGAARD, O. 3D printed optics with nanometer scale surface roughness. *Microsystems and Nanoengineering*, v. 4, n. 1, 2018.

<https://doi.org/10.1038/s41378-018-0015-4>

VICEDO-CABRERA, A. M. et al. Short term association between ozone and mortality: global two stage time series study in 406 locations in 20 countries. *The BMJ*, v. 368, p. 1-10, 2020.

<https://doi.org/10.1136/bmj.m108>

VIOTTI, A.-L.; SEIDEL, M.; ESCOTO, E.; RAJHANS, S.; LEEMANS, W. P.; HARTL, I.; HEYL, C. M. Multi-pass cells for post-compression of ultrashort laser pulses. *Optica*, v. 9, n. 2, p. 197, 20 fev. 2022.

<https://doi.org/10.1364/OPTICA.449225>

WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. p. 2088-2106, 2010.

<https://doi.org/10.3390/s100302088>

WANG, D.; TAO, N. Gradient-Based Colorimetric Sensors for Continuous Gas Monitoring. *ACS Sensors*. 2018.

WANG, Z.; WANG, C. Is breath acetone a biomarker of diabetes? A historical review on breath acetone measurements. *Journal of Breath Research*, v. 7, n. 3, 2013.
<https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/3/037109>

WANG, Z.-M.; KANEKO, K. Dipole Oriented States of SO₂ Confined in a Slit-Shaped Graphitic Subnanospace from Calorimetry. *J. Phys. Chem.* [s.l.: s.n.].

WENG, W.; ALDÉN, M.; LI, Z. Quantitative SO₂ Detection in Combustion Environments Using Broad Band Ultraviolet Absorption and Laser-Induced Fluorescence. *Analytical Chemistry*, v. 91, n. 16, p. 10849-10855, 2019.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02505>

WILK, A.; CARTER, J. C.; CHRISP, M.; MANUEL, A. M.; MIRKARIMI, P.; ALAMEDA, J. B.; MIZAIKOFF, B. Substrate-integrated hollow waveguides: a new level of integration in mid-infrared gas sensing. *Analytical chemistry*, v. 85, n. 23, p. 11205-10, dez. 2013.
<https://doi.org/10.1021/ac402391m>

WILK, A.; CHANCE CARTER, J.; CHRISP, M.; MANUEL, A. M.; MIRKARIMI, P.; ALAMEDA, J. B.; MIZAIKOFF, B. Substrate-integrated hollow waveguides: A new level of integration in mid-infrared gas sensing. *Analytical Chemistry*, v. 85, n. 23, p. 11205-11210, 2013.
<https://doi.org/10.1021/ac402391m>

WOOD, L. Global Air Quality Monitoring Systems Market to Reach \$6.2 Billion by 2027.

XU, Y.; WU, X.; GUO, X.; KONG, B.; ZHANG, M.; QIAN, X.; MI, S.; SUN, W. The Boom in 3D-Printed Sensor Technology. [s.l.: s.n.]. v. 17
<https://doi.org/10.3390/s17051166>

YAMADA, Y.; AKAOKA, K.; NAKAMURA, J. Sensors and Actuators B: Chemical Development and performance evaluation of ozone detection paper using azo dye orange I: Effect of pH. *ACS Sensors* v. 143, p. 487-493, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.042>

YOUNG, T.; FRAUNHOFER, J. VON. Theory of the colours observed in the experiments of Fraunhofer. [s.l.] William Blackwood, 1829.

YU, K. Y.; HELMS, C. R.; SPICER, E.; CHYE, P. W. Photoemission studies of the surface and bulk electronic structure of the Cu-Ni alloy. *Phys. Chem.* V5, p 314 - 378, 2010

YUNUSA, Z.; HAMIDON, M. N.; KAISER, A.; AWANG, Z. Gas Sensors: A Review. *Sensors & Transducers*. 2019.

ZZAZZO, L. DI; MAGNA, G.; LUCENTINI, M.; STEFANELLI, M.; PAOLESSE, R.; NATALE, C. DI. Sensor-embedded face masks for detection of volatiles in breath: A proof of concept study. *Chemosensors*, v. 9, n. 12, 1 dez. 2021.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9120356>

ZENG, J.; DOU, J.; GAO, L.; XIANG, Y.; HUANG, J.; DING, S.; CHEN, J.; ZENG, Q.; LUO, Z.; TAN, W.; LU, J. Topical ozone therapy restores microbiome diversity in atopic dermatitis. *International Immunopharmacology*, v. 80, n. November 2019, p. 106191, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.intimp.2020.106191>

ZHANG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; DONG, X.; XIA, H.; ZHANG, Z.; LI, J. Optical H₂S and SO₂ sensor based on chemical conversion and partition differential optical absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 210, p. 120-125, 5 mar. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.11.035>